

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 2

УДК 541.64:539.3

**К ТЕОРИИ МЕДЛЕННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Покровский В. Н., Волков В. С.

На основе модели субцепей рассматривается динамика макромолекул среди себе подобных макромолекул. При этом предполагается, что реакция окружания эквивалентна реакции некоторой вязкоупругой среды. Получены выражения для времен релаксаций в случае, когда макромолекула движется в среде с одним временем релаксации. Показано, что при наложении условия самосогласования полученное распределение времен релаксаций, как можно судить по виду зависимости динамического модуля от частоты, такое же, как и реальных объектов.

1. Системы, содержащие длинные линейные макромолекулы, обнаруживают вязкоупругое поведение, определяемое релаксационными процессами с широким набором времен релаксации, наибольшие из которых имеют характерные значения 10^{-5} – 10^{-4} сек. для разбавленных растворов и 10 – 10^2 сек. для концентрированных растворов. Кроме зависимости от концентрации, времена релаксации обнаруживают зависимость от температуры и длины или молекулярной массы макромолекулы [1].

Для описания наиболее медленных релаксационных процессов в разбавленных растворах полимеров используют модель макромолекулы, схематически изображенную на рис. 1, которая состоит из произвольного, но не малого числа броуновских частиц, каждая из которых представляет достаточно большую часть макромолекулы. Броуновские частицы связаны последовательно упругими силами. В первом приближении соседние частицы действуют друг на друга с силой, пропорциональной расстоянию между ними [2], так что на частицу с номером α действует сила

$$\mathbf{F}^\alpha = -2T\kappa A_{\alpha\beta}\mathbf{r}^\beta, \quad \alpha=0, 1, 2, \dots, N, \quad (1.1)$$

где \mathbf{r}^α – координата частицы с номером α , коэффициент упругости записан в виде $2T\kappa$ (T – температура в энергетических единицах, $\kappa = \frac{3N}{2S^2}$,

S^2 – расстояние между концами макромолекулы), силовая матрица $A_{\alpha\beta}$ размерности $(N+1) \cdot (N+1)$ имеет вид

$$\left| \begin{array}{cccccc} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \end{array} \right| \quad (1.2)$$

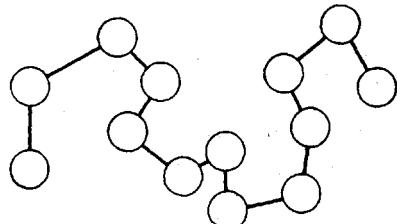


Рис. 1. Модель макромолекулы

Кроме того, при движении броуновской частицы со скоростью u в жидкости, движущейся со скоростью v , возникает сила трения, которая записывается в виде

$$-\zeta(u-v) \quad (1.3)$$

При такой схематизации, когда вместо атомов макромолекулы рассматривается движение некоторых, достаточно удаленных друг от друга по цепи точек, необходимо также учитывать кроме внешнего трения, описываемого формулой (1.3), внутримолекулярное трение, которое становится существенным при быстрых процессах.

Описанная модель макромолекулы, которая была предложена Слонимским [3], определяет [3, 4] набор времен релаксации

$$\tau_\alpha = \frac{\zeta}{4T\chi\lambda_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (1.4)$$

где λ_α — собственные значения силовой матрицы (1.2), которые приближенно при $\alpha \ll N$ могут быть представлены в виде

$$\lambda_\alpha = \left(\frac{\pi_\alpha}{N}\right)^2, \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots, \ll N \quad (1.5)$$

Эта схематизация с некоторыми уточнениями позволила объяснить зависимость вязкоупругого поведения разбавленных растворов полимеров от молекулярного веса, температуры и частоты в области малых частот [1].

Представляет интерес и другой предельный случай сильно концентрированных растворов или расплавов полимеров, когда макромолекулы переплетены друг с другом. При рассмотрении вязкоупругости такой системы следовало бы рассматривать коллективное движение всех макромолекул в системе. Такая программа еще не реализована не только из-за технических, но и из-за принципиальных трудностей: неясен характер длинномасштабных взаимодействий между макромолекулами, и к настоящему времени еще не сформулирована теория, последовательно объясняющая имеющуюся [1] совокупность экспериментальных фактов.

Другой путь к решению проблемы — изучение одномолекулярного приближения, когда рассматривается движение одной, избранной макромолекулы в некоторой среде, образованной остальными макромолекулами и растворителем, если он имеется. Естественно предполагать, что реакция окружающей среды на движение макромолекулы является запаздывающей, иными словами, среда, в которой движется макромолекула, является вязкоупругой.

В этой статье рассматривается динамика макромолекулы и определяются времена релаксации макромолекулы, находящейся в вязкоупругой среде.

2. Динамика макромолекулы. Рассматривая медленные релаксационные процессы, можно принять оправдавшую себя при рассмотрении разбавленных растворов полимеров модель субцепей, изображенную на рис. 1. Тогда уравнение движения макромолекулы в системе в одномолекулярном приближении при предположении линейности по скоростям бусинок можно записать в общем виде

$$\frac{du^\alpha}{dt} = u^\alpha \quad (2.1)$$

$$m \frac{du^\alpha}{dt} = - \int_0^\infty B^{\alpha\gamma}(s, r) (u^\alpha - v^\alpha)_{t-s} ds - \int_0^\infty G^{\alpha\gamma}(s, r) u^\gamma(t-s) ds + F^\alpha(r) + \Phi^\alpha(t),$$

где u^α — скорость α -й частицы; $v_i^\alpha = v_{ij}r_j^\alpha$ — невозмущенная скорость среды в точке, где находится α -я частица при отсутствии последней (v_{ii} — невоз-

мущенный тензор градиентов скорости); F^α и Φ^α – упругая и случайная силы, действующие на бусинку α .

Недиагональные члены в матрицах $B^{\alpha\beta}$ и $G^{\alpha\beta}$ описывают взаимное влияние при движении бусинок. Как показывает опыт изучения разбавленных растворов полимеров [1], члены такого типа оказывают сравнительно небольшое влияние на динамику цепочки, поэтому в последующем исследовании недиагональные члены будут опущены.

Предлагаем также, что для упругих сил по-прежнему можно принять выражение (1.1).

При указанных предположениях движение полимерной цепочки описывается следующей системой обобщенных уравнений Ланжевена:

$$\frac{dr_i^\alpha}{dt} = u_i^\alpha \quad (2.2),$$

$$m \frac{du_i^\alpha}{dt} = - \int_0^\infty B(s) (u_i^\alpha - v_{ik} r_k^\alpha) ds - 2T\kappa A_{\alpha\beta} r_i^\beta + \Phi_i^\alpha(t)$$

Для броуновской частицы последействие, связанное с реакцией окружения на движение рассматриваемой частицы, эквивалентно тому, что частица движется в некоторой эффективной вязкоупругой жидкости, которая, вообще говоря, не совпадает с наблюданной макровязкоупругостью.

Таким образом, можно считать, что макромолекула движется в некоторой вязкоупругой среде, определяющее уравнение которой может быть записано в виде

$$\sigma_{ij}(t) = -p\delta_{ij} + 2 \int_0^\infty \eta_A(s) \gamma_{ij}(t-s) ds, \quad (2.3)$$

где p – давление, $\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$ – симметризованный тензор градиентов

скорости. Функция памяти может быть представлена в виде

$$\eta_A = \sum_v \frac{\eta_v}{\tau_v} e^{-s/\tau_v} \quad (2.4),$$

Суммирование выполняется по всем релаксационным процессам.

Тогда функция $B(s)$ определяется односторонним преобразованием Фурье

$$B[\omega] = \int_0^\infty e^{i\omega s} B(s) ds,$$

которое имеет вид (5)

$$B[\omega] = 6\pi a \eta_A[\omega] - \frac{1}{2} m_0 i\omega + 6\pi a^2 (-i\omega \rho^F \eta_A[\omega])^{1/2}, \quad (2.5)$$

которое имеет вид [5]

$$\eta[\omega] = \sum_v \frac{\eta_v}{1 - i\omega\tau_v}, \quad (2.6)$$

где a – радиус частицы, ρ^F – плотность вязкоупругой жидкости, $m_0 = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho^F$ –

масса вытесняемой шаром жидкости. При медленных движениях можно пренебречь инерцией жидкости, и (2.5) переходит в аналог формулы Стокса для вязкоупругой жидкости

$$B[\omega] = 6\pi a \eta_A[\omega] \quad (2.7)$$

Случайная сила $\Phi^\alpha(t)$ является по предположению гауссовой случайной функцией со средними значениями $\langle \Phi^\alpha \rangle = 0$. Статистические свойства слу-

чайной силы полностью определяются корреляционным тензором $K_{ij}^{ab}(t) = \langle \Phi_i^a(0) \Phi_j^b(t) \rangle$. Поскольку частицы жестко не связаны между собой, то отсутствует корреляция случайных сил разных бусинок и имеет место соотношение

$$K_{ij}^{ab}(s) = K_{ij}(s) \delta_{ab} \quad (2.8)$$

При этом в силу флюктуационно-диссипативной теоремы [6] для броуновской частицы

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K_{ij}(s) e^{is\omega} ds = K_{ij}(\omega) = \frac{T}{\pi} \operatorname{Re} B[\omega] \delta_{ij}. \quad (2.9)$$

Далее удобно перейти к нормальным координатам

$$\rho_i^r = R_{\theta r} r_i^r; \quad r_i^a = R_{\alpha i} \rho_i^r, \quad (2.10)$$

в которых матрица (1.2) имеет диагональный вид с собственными значениями λ_α . Тогда немарковская система уравнений Ланжевена (2.2) записывается в виде

$$m \frac{d^2 \rho_i^a}{dt^2} = - \int_0^{\infty} B(s) (\dot{\rho}_i^a - v_{il} \rho_l^a)_{t-s} ds - 2T \times \lambda_\alpha \rho_i^a + R_{\gamma \alpha} \Phi_i^r(t) \quad (2.11)$$

Таким образом, вопрос о релаксационных процессах в полимерах в одномолекулярном приближении сводится к задаче об описании немарковского процесса, описываемого системой обобщенных уравнений Ланжевена (2.2) или (2.11).

3. Тензор напряжений. Линейные полимеры и их концентрированные растворы как суперпозиции взаимодействующих броуновских частиц удобно моделировать суперпозицией двух взаимодействующих континуумов, один из которых с плотностью ρ^A и плотностью импульса $\rho^A v^A$ представляет «размазанную» вязкоупругую жидкость, а другой — совокупность взаимодействующих броуновских частиц с плотностью

$$\rho^B(x, t) = \sum_{a, v} m \langle \delta(x - r^{av}) \rangle \quad (3.1)$$

и плотностью импульса

$$\rho^B(x, t) v_j^B(x, t) = \sum_{a, v} m \langle u_j^{av} \delta(x - r^{av}) \rangle \quad (3.2)$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций случайной силы. Индекс a обозначает номер макромолекулы, а v — номер частицы в макромолекуле.

Уравнения движения каждой из компонент имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^A v_k^A + \frac{\partial}{\partial x_j} \rho^A v_j^A v_k^A &= \frac{\partial \sigma_{kj}^A}{\partial x_j} - R_k \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho^B v_k^B + \frac{\partial}{\partial x_j} \rho^B v_j^B v_k^B &= \frac{\partial \sigma_{kj}^B}{\partial x_j} + R_k, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где σ_{ik}^A — макроскопический тензор напряжений вязкоупругой среды, а σ_{ik}^B — макроскопический тензор напряжений среды, образованной броуновскими частицами, R_k — плотность силы, действующей вязкоупругой жидкостью на все частицы в единице объема. В целом рассматриваемая система подчиняется уравнению движения

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho v_k + \frac{\partial}{\partial x_j} \rho v_j v_k = \frac{\partial \sigma_{kj}}{\partial x_j}, \quad (3.4)$$

где $\rho = \rho^A + \rho^B$ — плотность, $v_k = (\rho^A v_k^A + \rho^B v_k^B) / \rho$ — скорость, $\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^A + \sigma_{ik}^B$ — тензор напряжений системы.

При малой объемной доле φ взвешенных в вязкоупругой жидкости частиц тензор напряжений компоненты A имеет вид

$$\sigma_{ik}^A = -p^A \delta_{ik} + 2 \left(1 + \frac{5}{2} \varphi \right) \int_0^\infty \eta_A(s) \gamma_{ik}(t-s) ds, \quad (3.5)$$

где p^A — парциальное давление вязкоупругой среды.

Задача состоит, таким образом, в определении тензора напряжений σ_{ik}^B . Дифференцируя выражение (3.2) по времени, находим уравнение для среднего значения импульса броуновских частиц

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^B v_k^B = \sum_{a,\alpha} m \left\langle \frac{du_k^{a\alpha}}{dt} \delta(x - r^{a\alpha}) \right\rangle - \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{a,\alpha} m \langle u_i^{a\alpha} u_k^{a\alpha} \delta(x - r^{a\alpha}) \rangle \quad (3.6)$$

Подставляя в (3.6) значение $m \frac{du_k^{a\alpha}}{dt}$, из (2.2) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^B v_k^B = \sum_{a,\alpha} \langle F_k^{a\alpha} \delta(x - r^{a\alpha}) \rangle - \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{a,\alpha} m \langle u_i^{a\alpha} u_k^{a\alpha} \delta(x - r^{a\alpha}) \rangle + R_k, \quad (3.7)$$

где

$$R_k = \sum_{a,\alpha} \left[- \int_0^\infty B(s) \sum_{a,\alpha} \langle (u_k^{a\alpha} - v_k^{a\alpha}) \delta(x - r^{a\alpha}) \rangle_{t-s} ds + \sum_{a,\alpha} \langle \Phi_i^{a\alpha}(t) \delta(x - r^{a\alpha}) \rangle \right] \quad (3.8)$$

— средняя сила, действующая на частицы жидкостью. Так как внешних сил нет, то $R_k = 0$.

Далее разложим формально δ -функцию в ряд Тейлора около координаты центра масс a -го ожерелья q^a и ограничимся лишь двумя членами разложения

$$\delta(x - r^{a\alpha}) = \delta(x - q^a) - (r_i^{a\alpha} - q_i^a) \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(x - q^a) \quad (3.9)$$

Умножая (3.9) на $F_k^{a\alpha}$ и усредня с учетом того, что $\sum_a \langle F_k^{a\alpha} \rangle = 0$,

находим

$$\sum_{a,\alpha} \langle F_k^{a\alpha} \delta(x - r^{a\alpha}) \rangle = - \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{a,\alpha} \langle F_k^{a\alpha} r_i^{a\alpha} \delta(x - q^a) \rangle \quad (3.10)$$

Уравнения (3.7) и (3.10) определяют тензор средней плотности потока импульса

$$\Pi_{ki}^B = \sum_{a,\alpha} [\langle F_k^{a\alpha} r_i^{a\alpha} \delta(x - q^a) \rangle + m \langle u_i^{a\alpha} u_k^{a\alpha} \delta(x - q^a) \rangle] \quad (3.11)$$

Учитывая определение (3.2) и соотношение $\sigma_{ik} = \rho v_i v_k - \Pi_{ik}$, из (3.11) находим выражения для тензора напряжений системы броуновских частиц

$$\sigma_{ki}^B = \sum_{a,\alpha} [-\langle F_k^{a\alpha} r_i^{a\alpha} \delta(x - q^a) \rangle - m \langle (u_i^{a\alpha} - v_i^B) (u_k^{a\alpha} - v_k^B) \delta(x - q^a) \rangle] \quad (3.12)$$

Предполагаем, что для скоростей выполняется локально-равновесное распределение. Тогда

$$\sum_{a,\alpha} m \langle (u_i^{\alpha\alpha} - v_i^B) (u_k^{\alpha\alpha} - v_k^B) \delta(x - q^a) \rangle = n(N+1)T\delta_{ik}, \quad (3.13)$$

где n — плотность числа макромолекул.

Предполагая статистическую независимость координат центров масс макромолекул от остальных координат и считая все макромолекулы одинаковыми, записываем тензор напряжений в нормальных координатах

$$\sigma_{ik}^B = -nT\delta_{ik} + nT \sum_{\alpha=1}^N (2\lambda_\alpha \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \delta_{ik}), \quad (3.14)$$

где λ_α — собственные значения матрицы (1.2), определенные приближенно формулой (1.5). Используя выражение для момента $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$, определенное в Приложении, записываем с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости

$$\sigma_{ik}^B = -nT\delta_{ik} + 2nT \sum_{\alpha=1}^N \int_0^\infty \mu_\alpha^2(s) \gamma_{ik}(t-s) ds \quad (3.15)$$

Таким образом, тензор напряжений разбавленного раствора макромолекулы в линейной вязкоупругой жидкости имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & -p\delta_{ik} + 2 \left[\left(1 + \frac{5}{2}\Phi \right) \eta^4(s) + \right. \\ & \left. + nT \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha^2(s) \right] \gamma_{ik}(t-s) ds \end{aligned} \quad (3.16)$$

В результате также получаем линейную вязкоупругую жидкость с иным набором времени релаксаций.

4. Времена релаксации и динамический модуль. Рассмотрим поведение разбавленного раствора полимера в вязкоупругой жидкости при осциллирующем сдвигом течений, когда

$$v_{12} \sim e^{-i\omega t}$$

Поведение системы характеризуется при этом зависящей от частоты вязкостью $\eta[\omega]$ или динамическим модулем сдвига $G[\omega] = G' - iG''$, которые связаны соотношением $G[\omega] = -i\omega\eta[\omega]$. Из выражения (3.16) следует

$$G[\omega] = G_A[\omega] - nT \sum_{\alpha=1}^N i\omega \mu_\alpha^2[\omega] \quad (4.1)$$

В качестве примера исследуем простой случай, когда макромолекулы находятся в вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации τ . Для этой жидкости

$$G[\omega] = \frac{-i\omega\eta_1}{1-i\tau\omega} - i\omega\eta_2 \quad (4.2)$$

При этом коэффициент трения броуновской частицы имеет вид

$$B[\omega] = \zeta_0 \frac{1+\beta-i\omega\tau}{1-i\omega\tau} \quad (4.3)$$

где $\zeta_0 = 6\pi a\eta_2$, $\beta = \eta_1/\eta_2$.

С учетом (4.3) из (П.2) находим

$$\mu_\alpha[\omega] = \frac{2(1+\beta-i\omega\tau)\tau_\alpha^R}{(1-i\omega 2\tau_\alpha^+)(1-i\omega 2\tau_\alpha^-)} \quad (4.4)$$

Здесь введены обозначения для времен релаксации

$$\tau_\alpha^R = \frac{\zeta_0}{4T\chi\lambda_\alpha} \approx \tau^*/\mu_\alpha \quad (4.5)$$

$$\tau_\alpha^\pm = \frac{\tau}{4} + \frac{1}{2}(1+\beta)\tau_\alpha^R \pm \sqrt{\left(\frac{\tau}{4} + \frac{1}{2}(1+\beta)\tau_\alpha^R\right)^2 - \frac{\tau\tau_\alpha^R}{2}} \quad (4.6)$$

В выражении (4.5) $\mu_\alpha \approx (\pi\alpha)^2$ для $\alpha \ll N$.

Определяя теперь одностороннее преобразование функции $\mu_\alpha^2(s)$, находим по (4.1) изменение динамического модуля, вызванное присутствием макромолекул в вязкоупругой жидкости

$$\Delta G[\omega] = nT \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha^+ - \tau_\alpha^-} \right)^2 \left[\left(1 + \beta - \frac{\tau}{2\tau_\alpha^+} \right)^2 \frac{-i\omega\tau_\alpha^+}{1 - i\omega\tau_\alpha^+} - \right. \\ \left. - 2 \left(1 + \beta - \frac{\tau}{2\tau_\alpha^+} \right) \left(1 + \beta - \frac{\tau}{2\tau_\alpha^-} \right) \frac{-i\omega\tau_\alpha'}{1 - i\omega\tau_\alpha'} + \right. \\ \left. + \left(1 + \beta - \frac{\tau}{2\tau_\alpha^-} \right)^2 \frac{-i\omega\tau_\alpha^-}{1 - i\omega\tau_\alpha^-} \right], \quad (4.7)$$

где

$$\tau_\alpha' = \frac{2\tau_\alpha^+ \tau_\alpha^-}{\tau_\alpha^+ + \tau_\alpha^-}. \quad (4.8)$$

В этом случае динамический модуль системы как совокупности независимых макромолекул определяется тремя наборами времен релаксации τ_α^+ , τ_α^- и τ_α' , которые при больших значениях β имеют вид

$$\tau_\alpha^+ = \tau^* \beta \left(\chi + \frac{1}{\mu_\alpha} \right) \left[1 - \frac{\chi\mu_\alpha}{\beta(1+\chi\mu_\alpha)} \right] \quad (4.9)$$

$$\tau_\alpha^- = \tau^* \frac{\chi}{1 + \chi\mu_\alpha} \quad (4.10)$$

$$\tau_\alpha' = \tau^* \frac{2\chi}{1 + \chi\mu_\alpha}, \quad (4.11)$$

где параметр $\chi = \tau/2\beta\tau^*$ определяет отношение времени релаксации жидкости к характеристическому времени релаксации макромолекулы.

Воспользуемся теперь полученными результатами для определения времен релаксации и динамического модуля концентрированного раствора линейных полимеров.

В этом случае среда, в которой движется макромолекула, образована такими же макромолекулами и растворителем. Эту среду можно рассматривать как вязкоупругую среду для избранной макромолекулы. С другой стороны, в рассматриваемом одномолекулярном приближении вязкоупругость системы является суммой вкладов всех макромолекул, движущихся в эффективной среде, образованной остальными макромолекулами.

Обратим внимание, что при значениях $\chi \approx 1$ все времена релаксаций, определенные выражением (4.9), фактически совпадают. Поэтому для получения самосогласованного решения для времен релаксаций в области малых частот потребуем, чтобы

$$\tau_1^+ = \tau \quad (4.12)$$

Из этого условия находим, что при больших β

$$\chi = \frac{1}{\pi^2} + \frac{1}{2\pi^2\beta} \quad (4.13)$$

Формулы (4.9) – (4.12) определяют теперь самосогласованный набор времен релаксаций

$$\tau_a^+ \approx \frac{1}{\pi^2} \beta \tau^*; \quad \tau_a^- = \tau^*/\mu_a; \quad \tau_a' \approx 2\tau^*/\mu_a \quad (4.14)$$

При больших β и указанных значениях χ выражение для динамического модуля (4.7) приобретает вид

$$G[\omega] = nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{(1+\chi\mu_\alpha)^2} \left[\frac{-i\omega\tau_a^+}{1-i\omega\tau_a^+} + 2\chi\mu_\alpha \frac{-i\omega\tau_a'}{1-i\omega\tau_a'} + (\chi\mu_\alpha)^2 \frac{-i\omega\tau_a^-}{1-i\omega\tau_a^-} \right] \quad (4.15)$$

На рис. 2 изображены значения динамического модуля, вычисленные по выражению (4.15) при некоторых значениях β . Полученные кривые воспроизводят качественно экспериментальные зависимости [1], что свидетельствует о том, что распределение времен релаксаций совпадает.

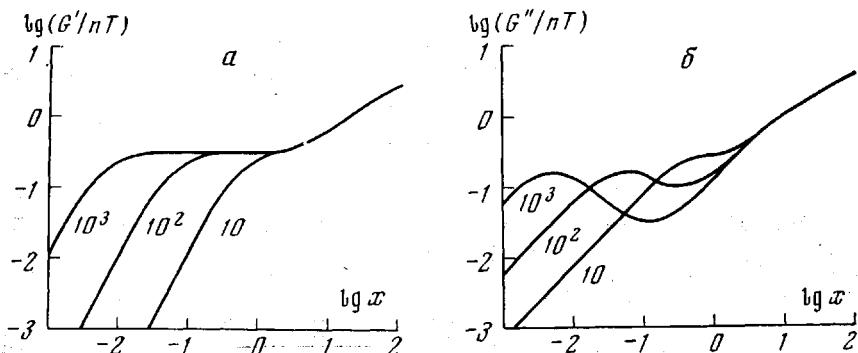


Рис. 2. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей динамического модуля (4.15) от безразмерной частоты $x = \tau^*\omega$ при $\chi = 0,1$ и значениях β , указанных около кривых цифрами

Использованная процедура самосогласования определяет только распределение времен релаксаций и величины с этим связанные, например, значение $G'[\omega]$ на плато:

$$G'_{\text{плато}} = 0,312nT \quad (4.16)$$

Эта формула определяет, что $G'_{\text{плато}} \sim M^{-1}$, в то время как на опыте $G'_{\text{плато}}$ не зависит от молекулярной массы [1]. Возможно, что при учете опущенных недиагональных членов матриц $B^{\alpha\beta}$ и $G^{\alpha\beta}$ в уравнении (2.1) такое расхождение может быть устранено, однако вид матрицы $G^{\alpha\beta}$ остается неясным, и оценка такого влияния не может быть пока сделана.

В теории вязкоупругости линейных полимеров трудность была в понимании механизма медленных релаксационных процессов и появления плато на зависимости G' от ω . Наличие плато связывалось с сеткой, образованной лабильными узлами или переплетениями, которая подобна сетке в спищих полимерах. Изложенная работа демонстрирует, что наблюдаемые зависимости могут быть объяснены при рассмотрении движения макромолекулы в среде, образованной всеми остальными макромолекулами, которую следует считать вязкоупругой.

Приложение

Вычисление моментов. Уравнение (2.8) может быть записано в виде

$$\rho_i^\alpha(t) = \int_0^\infty \chi_\alpha(s) R_{\gamma\alpha} \Phi_i^v(t-s) ds + \int_0^\infty \mu_\alpha(s) v_{il}(t-s) \rho_l^\alpha(t-s) ds \quad (\text{П.1})$$

Функции $\chi_\alpha(s)$ и $\mu_\alpha(s)$ в силу принципа причинности равны нулю при $s < 0$ и определяются односторонним преобразованием Фурье

$$a[\omega] = \int_0^\infty e^{i\omega t} a(t) dt,$$

которые имеют вид

$$\begin{aligned} \chi_\alpha[\omega] &= \frac{1}{2T\kappa\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega]}, \\ \mu_\alpha[\omega] &= B[\omega]\chi_\alpha[\omega], \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

где $B[\omega]$ определяется для произвольной вязкоупругой жидкости выражением (2.7).

Предполагая значения градиентов скорости v_{il} малыми, находим решение уравнения (П.1) методом последовательных приближений. С точностью до членов первого порядка по градиенту скорости имеем

$$\begin{aligned} \rho_i^\alpha(t) &= \int_0^\infty \chi_\alpha(s) R_{\gamma\alpha} \Phi_i^v(t-s) ds + \\ &+ \int_0^\infty \mu_\alpha(s) v_{il}(t-s) \int_0^\infty \chi_\alpha(u) R_{\gamma\alpha} \Phi_l^v(t-s-u) du ds \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

Рассмотрим теперь моменты второго порядка $M_{ij}(t, t') = \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_j^\alpha(t') \rangle$. Из формулы (П.3) находим искомые одновременные моменты с точностью до членов первого порядка по градиенту скорости

$$M_{ik}(t, t) = M_{ik}^0(0) + \int_0^\infty \mu_\alpha(s) [v_{il}(t-s) M_{lk}^0(s) + v_{kl}(t-s) M_{li}^0(s)] ds \quad (\text{П.4})$$

Входящие в формулу (П.4) равновесные значения моментов $M_{ik}^0(s) = M_{ik}^0(t, t+s)$ определяются выражениями

$$M_{ik}^0(u) = \int_0^\infty \int_0^\infty \chi_\alpha(s) \chi_\alpha(s') K_{ik}(u-s+s') ds ds', \quad (\text{П.5})$$

где в силу соотношения (2.8) $K_{ik}(s) = \langle \Phi_i(t) \Phi_k(t+s) \rangle$.

Умножая (П.5) на $\frac{1}{2\pi} e^{i\omega u}$, интегрируя по u от $-\infty$ до ∞ , находим

$$M_{ik}^0(\omega) = \chi_\alpha[\omega] \chi_\alpha[-\omega] K_{ik}(\omega) \quad (\text{П.6})$$

С помощью соотношений (2.9) и (П.2) выражение (П.6) записываем в виде

$$M_{ik}^0(\omega) = \frac{\delta_{ik}}{4\pi\kappa\lambda_\alpha} \left[\frac{B[\omega] - im\omega}{2T\kappa\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega]} + \frac{B[-\omega] + im\omega}{2T\kappa\lambda_\alpha - m\omega^2 + i\omega B[-\omega]} \right] \quad (\text{П.7})$$

Поскольку $M_{ik}^0(t) = M_{ki}(-t)$, то

$$2\pi M_{ik}^0(\omega) = M_{ik}^0[\omega] + M_{ki}^0[-\omega]$$

и, следовательно,

$$M_{ik}^0[\omega] = \frac{1}{2\pi\kappa\lambda_\alpha} \frac{B[\omega] - im\omega}{2T\kappa\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega]} \delta_{ik} \quad (\text{П.8})$$

Для случаев, когда возможно пренебречь инерцией частицы, из сравнения выражений (П.2) и (П.8) находим

$$M_{ik}^0(s) = \frac{1}{2\kappa\lambda_\alpha} \mu_\alpha(s) \delta_{ik} \quad (\text{П.9})$$

Поскольку $\mu_\alpha(0)=1$, то

$$M_{ik}^0(0) = \frac{1}{2\kappa\lambda_\alpha} \delta_{ik} \quad (\text{П.10})$$

С учетом выражений (П.9) и (П.10) выражение для искомых моментов координат записывается в виде

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle = \frac{1}{2\kappa\lambda_\alpha} \delta_{ik} + \frac{1}{\kappa\lambda_\alpha} \int_0^\infty \mu_\alpha^2(s) \gamma_{ik}(t-s) ds, \quad (\text{П.11})$$

где $\gamma_{ik} = \frac{1}{2} (\nu_{ik} + \nu_{ki})$ — симметризованный тензор градиентов скорости.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, New York, John Wiley, 1970.
2. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
3. Г. Л. Слонимский, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1947.
4. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
5. T. S. Chow, J. J. Hermans, J. Chem. Phys., 59, 1283, 1972.
6. R. Kubo, Report Progr. Phys., 29, 255, 1966.

ON THE THEORY OF SLOW RELAXATION PROCESSES IN LINEAR POLYMERS

Pokrovskii V. N., Volkov V. S.

Summary

The dynamics of a macromolecule among similar macromolecules are considered on the basis of a subchains model assuming the reaction of the environment to be equivalent to the reaction of a certain viscoelastic medium. Expressions have been obtained for the relaxation times in the case when a macromolecule moves in a medium with one relaxation time. As can be judged from the form of the dependence of dynamic modulus on frequency, if the condition of self-consistence is imposed the relaxation times distribution is the same as in real objects.
