

УДК 541.64:532(57+73)

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕОРИЯ
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В РАСТВОРАХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ:
МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА¹

© 2000 г. В. Л. Боднева*, И. П. Бородин**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Костромской государственный технологический университет
156005 Кострома, ул. Дзержинского, 17

Поступила в редакцию 21.12.1999 г.
Принята в печать 27.06.2000 г.

На основании нового подхода к проблеме гидродинамических взаимодействий, основанного на крупнозернистом описании динамики макромолекул, сформулирован приближенный метод вычисления динамических характеристик разбавленного раствора гибкоцепных полимеров. Смесь макромолекулы с растворителем описывается уравнениями гидродинамики разбавленного многокомпонентного раствора в общем растворителе. Вычислены коэффициент поступательного трения f макромолекулы, характеристическая вязкость раствора $[\eta]$, недиагональный компонент тензора инерции полимерного клубка в сдвиговом потоке в линейном приближении по скорости сдвига. Модель содержит два параметра: молекулярную массу субцепей и параметр интенсивности гидродинамических взаимодействий. Для θ -растворов в области молекулярных масс $\sim 10^5$ – 10^6 получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями коэффициента поступательного трения и характеристической вязкости. Обсуждаются пути усовершенствования модели.

ВВЕДЕНИЕ

Гидродинамические взаимодействия играют существенную роль в динамике разбавленных полимерных растворов [1–4]. Основой расчета гидродинамических взаимодействий в них служит приближение Стокса (см., например, работу [1]), т.е. линеаризованное стационарное уравнение Навье–Стокса для несжимаемой жидкости, содержащее возмущающую силу, действующую на последнюю. Это приближение позволяет вычислить возмущение поля скоростей движения молекул растворителя за счет перемещения звеньев макромолекулы. Модели цепи, чаще всего используемые при этом, это модели шариков-пружин или шариков-стержней (или их континуальный предел – нить). Эволюция функции распределения положений шариков описывается уравнением Смолуховского, в котором конвективный член содержит

невозмущенное поле скоростей движения молекул растворителя, а тензор коэффициентов диффузии D зависит от координат шариков. Если шарики принимаются за точечные частицы, то приближение Стокса приводит к выражению для D , содержащему так называемый тензор Озенна, который и описывает гидродинамические взаимодействия. При выводе выражения для тензора диффузии накладываются граничные условия на поверхности шарика – обычно условия прилипания.

Описание гидродинамических взаимодействий с помощью тензора Озенна давно подвергается критике в литературе [4, 5]. Прежде всего можно отметить, что при малых расстояниях между шариками тензор D , содержащий тензор Озенна, не является положительно определенным, что противоречит второму закону термодинамики. Эта трудность снимается, если рассматривать частицы конечных размеров. Тогда приближение Стокса дает вместо тензора Озенна ряд по степеням отношения радиуса шарика к расстоянию между

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33462).

шариками. Первый неисчезающий член представляет собой тензор Ротне–Прагера–Ямакавы [6, 7]. Однако решение уравнения Смолуховского даже с тензором Оззена затруднительно, что приводит к введению различных неконтролируемых приближений, таких как равновесное предсреднение, согласованное неравновесное предсреднение и т.д. [4]. Учет конечности размеров частиц делает решение диффузионного уравнения еще более проблематичным. Кроме того, при учете конечных размеров шариков на больших расстояниях от них приближение малых чисел Рейнольдса становится незаконным [8]. Добавим к этому, что гидродинамические взаимодействия имеют многочастичный характер [9], и это еще больше усложняет задачу.

Недавно был предложен иной подход к проблеме гидродинамических взаимодействий [10], основанный на пространственном крупнозернистом описании динамики макромолекул, который позволяет не рассматривать твердые шарики в жидкости и не требует введения граничных условий на их поверхности. Один из способов введения огрубленного описания в неравновесной статистической термодинамике основан на введении коллективных переменных, что и было сделано в работе [10]. Полимерная цепь, как в обычной теории, разделялась на N субцепей, состоящих из N_m мономеров. На эти числа накладывались условия $N \gg 1$, $N_m \gg 1$.

В основе модели, предложенной в работе [10], лежат следующие предположения.

1. Медленными переменными системы являются координаты центров инерции субцепей и поле скоростей движения молекул растворителя. Быстрые переменные – координаты и импульсы молекул растворителя и мономеров. За время установления равновесия в пространстве быстрых переменных медленные переменные не успевают заметно измениться.

2. Микроскопические плотности числа частиц, импульсов и их потоков после усреднения по быстрым переменным при заданных медленных определяются крупнозернистыми δ -функциями, которые отличны от нуля на длинах, больших по сравнению со среднеквадратичным расстоянием между концами субцепей и малых по сравнению с размерами макромолекулы.

3. Взаимодействия между всеми частицами системы (мономеры, молекулы растворителя) являются парными, короткодействующими. Для ковалентно связанных мономеров потенциал взаимодействия стремится к бесконечности на расстояниях, сравнимых с длиной связи С–С.

4. Плотность звеньев полимера в клубке мала по сравнению с плотностью растворителя [3].

5. Можно пренебречь перекрестными временными корреляционными функциями сил, действующих на центры инерции разных субцепей со стороны растворителя или других субцепей.

6. Растворитель несжимаем

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

Предположения 3–6 введены для упрощения.

Сделанные предположения позволили получить для функции распределения координат \mathbf{x}_m ($m = 1, \dots, N$) центров инерции субцепей $W(\mathbf{X}, t)$ уравнение Смолуховского в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(\mathbf{X}, t)}{\partial t} + \sum_{m=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} (\mathbf{v}(\mathbf{x}_m, t) W(\mathbf{X}, t)) = \\ = D \sum_{m=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} W_0(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} \left(\frac{W(\mathbf{X}, t)}{W_0(\mathbf{X})} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N\}$, D – коэффициент диффузии субцепи, $W_0(\mathbf{X})$ – равновесное распределение.

В этом уравнении, в отличие от уравнения Смолуховского для модели шариков, $\mathbf{v}(\mathbf{x}_m, t)$ – поле скоростей течения растворителя, возмущенное присутствующим в растворе полимером, а коэффициент диффузии – скаляр, в пределе сильно-го разбавления не зависящий от \mathbf{x}_m , хотя такая зависимость может возникнуть при учете связи D с концентрацией полимера. К выражению (2) добавляется уравнение для поля скоростей.

Рассматриваемая модель позволяет представить полимерный клубок в растворе как смесь двух жидкостей, состоящих из молекул растворителя и субцепей. В соответствии с двухжидкостной гидродинамикой [11] уравнение для \mathbf{v} может быть записано в форме

$$\rho_s (\partial \mathbf{v} / \partial t + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v}) = -\nabla p_s + \eta_s \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F}_{sp}, \quad (3)$$

где ρ_s , p_s , η_s – плотность, давление и вязкость растворителя соответственно, $\mathbf{F}_{sp}(\mathbf{x}, t)$ – плотность силы в точке \mathbf{x} , действующей на растворитель со

стороны полимера (межкомпонентное трение), определяемая выражением

$$\mathbf{F}_{sp}(\mathbf{x}, t) = -kT \int d\mathbf{X} \sum_{m=1}^N \delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) W_0(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} \left(\frac{W(\mathbf{X}, t)}{W_0(\mathbf{X})} \right) \quad (4)$$

(k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура). Уравнения (2)–(4) образуют замкнутую систему и представляют собой кинетические уравнения модели, предложенной в работе [10]. К ним добавляется соотношение для вклада полимера в компоненты тензора напряжений, аналогичное выражению Крамерса в модели шариков [1, 2, 4]

$$\bar{\sigma}_{\alpha\beta} = (N_c/V) \int d\mathbf{X} W(\mathbf{X}, t) \sum_{m=1}^N x_{m\alpha} (\partial A / \partial x_{m\beta}) \quad (5)$$

Здесь $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}$ означает среднее значение $\sigma_{\alpha\beta}$, N_c – число полимерных цепей в объеме V и “энтропийный потенциал” цепи

$$A(\mathbf{X}) = -kT \ln W_0(\mathbf{X}) \quad (6)$$

Цель данной работы – получение на основе предлагаемой модели конкретных результатов, которые можно сопоставить с экспериментальными данными. Будут вычислены коэффициент поступательного трения f макромолекулы, характеристическая вязкость раствора $[\eta]$, тензор инерции макромолекулы в сдвиговом потоке в линейном приближении по скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Точное решение уравнений (2)–(4) представляет собой сложную задачу. В связи с этим на первом этапе будет сформулирован приближенный метод вычислений полимерного вклада в реологические свойства разбавленного раствора.

В последние годы авторами и их сотрудниками были введены новые модели гидродинамики гибкоцепных полимеров в разбавленных растворах [12–14]. В указанных моделях макромолекула представлялась в виде смеси несвязанных сегментов и молекул растворителя. Связь сегментов в цепь описывалась внешним силовым полем, действующим на сегменты. Это поле стремилось установить равновесную плотность в клубке. В зависимости от того, было ли внешнее поле одинаковым для всех сегментов или разным для

различных субцепей, на которые могла быть разбита цепь, модели были названы двухжидкостными [13] или многожидкостными [14]. В следующем разделе будет показано, что уравнения движения для этих моделей могут быть получены как частные случаи уравнений развивающегося здесь подхода.

МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

В случае сильно разбавленного раствора достаточно рассматривать одну макромолекулу. Начало координат поместим в центр инерции клубка, среднюю конфигурацию которого будем характеризовать плотностью числа центров субцепей $n(\mathbf{x}, t)$ в окрестностях точки, определяемой радиус-вектором \mathbf{x} :

$$n(\mathbf{x}, t) = \sum_{m=1}^N n_m(\mathbf{x}, t), \quad (7)$$

где

$$n_m(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{X} W(\mathbf{X}, t) \delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) \quad (8)$$

Будем искать решение уравнения (2) в форме

$$W(\mathbf{X}, t) = W_0(\mathbf{X}) \times \times \exp \left(-\Phi(t) + \beta \int d\mathbf{x} \sum_{m=1}^N \phi_m(\mathbf{x}, t) \delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) \right) \quad (9)$$

Здесь $\Phi(t)$ определяется из условия нормировки, $\beta = 1/kT$, набор функций $\phi_m(\mathbf{x}, t)$ характеризует отклонение конфигурации клубка от равновесной. Умножим уравнение (2) на $\delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x})$ и проинтегрируем по \mathbf{X} . С учетом соотношений (8) и (9) получим

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} + \operatorname{div}(n_m \mathbf{v}) = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_m / m_p), \quad (10)$$

$(m = 1, 2, \dots, N),$

где

$$\mathbf{j}_m(\mathbf{x}, t) = -m_p \beta D n_m(\mathbf{x}, t) \nabla \phi_m(\mathbf{x}, t) \quad (11)$$

и m_p – масса субцепи. На основании выражений (8) и (9) соотношение (4) можно преобразовать к виду

$$\mathbf{F}_{sp}(\mathbf{x}, t) = - \sum_{m=1}^N n_m(\mathbf{x}, t) \nabla \phi_m(\mathbf{x}, t) \quad (12)$$

Результат (12) позволяет представить уравнение (3) следующим образом:

$$\rho_s(\partial \mathbf{v}/\partial t + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v}) = -\nabla p_s + \eta_s \Delta \mathbf{v} - \sum_{m=1}^N n_m \nabla \Phi_m \quad (13)$$

Система уравнений (10), (11), (13) будет замкнутой только после того, как с помощью соотношений (8) и (9) будет установлена связь плотностей $n_m(x, t)$ с функциями $\Phi_m(x, t)$. Ниже будут приведены некоторые приближенные формы этих "уравнений состояния".

Формула (11) представляет собой локальное соотношение между диффузионным потоком \mathbf{j}_m и термодинамической силой $\nabla \Phi_m$ [8, 15], так что функция Φ_m имеет смысл отклонения химического потенциала m -го компонента от равновесного значения. Разбавленность здесь проявляется только в близости \mathbf{v} к скорости течения раствора и в отсутствие перекрестных кинетических коэффициентов в формуле (11). Таким образом, каждая субцепь характеризуется своим химическим потенциалом. Это соответствует тому, что равновесная плотность n_{0m} субцепей с различными m неодинакова [16]. По форме система уравнений (10), (11), (13) представляет собой уравнения гидродинамики разбавленного N -компонентного раствора в общем растворителе. Отсюда становится понятным, почему мы назвали наш подход моделью многокомпонентного раствора.

Уравнения (10), (11), (13) вместе с распределением (9) составляют основу для последующих вычислений. Степень справедливости представляемой модели может быть оценена сравнением результатов, получаемых на ее основе, с экспериментальными данными и с результатами численного решения уравнений (2)–(4).

Покажем, что при определенных допущениях из выражений (10)–(13) могут быть получены уравнения движения "многожидкостной модели", введенной в работе [14]. Будем рассматривать разбавленный N -компонентный раствор в общем текущем растворителе и предположим, что на молекулы m -го компонента действует потенциальная внешняя сила $\mathbf{F}_m(x) = \nabla u_m(x)$.

Обозначим химический потенциал m -го компонента как $\mu_m = \mu_{em} + \Phi_m$, где μ_{em} – равновесное значение μ_m . Введем предположение о локальном равновесии, которое заключается в том, что химический потенциал в неравновесном состоянии

зависит от неравновесной плотности $n_m(x, t)$ также, как химический потенциал в равновесном состоянии от равновесной плотности $n_{0m}(x)$. Тогда для слабого многокомпонентного раствора имеем [17]

$$\mu_m = kT \ln(n_m/n_s) + u_m + \Psi_m(p, T) \quad (14)$$

$$\mu_s = \mu_{0s} - kT \sum_{m=1}^N n_m/n_{0s}, \quad (15)$$

где n_s – числовая плотность молекул растворителя, Ψ_m – некоторая функция давления и температуры, μ_s – химический потенциал растворителя, μ_{0s} – его потенциал в отсутствие полимера. В равновесном состоянии

$$\begin{aligned} \mu_{em} &= kT \ln(n_{0m}/n_{0s}) + u_m + \Psi_m(p_0, T) = \text{const} \\ \mu_{es} &= \mu_{0s} - kT \sum_{m=1}^N n_{0m}/n_{0s} = \text{const} \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь p_0 – равновесное значение p . Отсюда получаем

$$\begin{aligned} &kT \nabla (\ln(n_{0m}/n_{0s})) + \\ &+ \nabla u_m + kT (\partial \Psi_m / \partial \mu_{0s}) \sum_{m=1}^N \nabla (n_{0m}/n_{0s}) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Так как $n_{0m}/n_{0s} \ll 1$, последним слагаемым в этом соотношении можно пренебречь. Учитывая, что внешнее поле действует только на полимер, из соотношения (17) находим

$$\mathbf{F}_m = kT \nabla \ln n_{0m} \quad (18)$$

Сила \mathbf{F}_m имеет смысл "энтропийной" силы, обеспечивающей установление равновесной плотности n_{0m} .

Рассмотрим на основании соотношений (14) и первого из (16) выражение для $\Phi_m = \mu_m - \mu_{em}$. Поскольку $(n_m - n_{0m})/n_{0m} \gg (n_s - n_{0s})/n_{0s}$, изменением n_s в потоке можно пренебречь. Кроме того, можно показать, что при $N_m \gg 1$ разность $\Psi_m(p, T) - \Psi_m(p_0, T)$ является малой величиной. В результате получается

$$\Phi_m = kT \ln(n_m/n_{0m}) \quad (19)$$

Откуда с учетом выражения (18)

$$\nabla \phi_m = kT(\nabla n_m/n_{0m}) - \mathbf{F}_m \quad (20)$$

Это позволяет представить соотношения (10) и (13) в виде

$$\begin{aligned} \rho_s(\partial \mathbf{v}/\partial t + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v}) &= -\nabla p + \eta_s \Delta \mathbf{v} + \sum_{m=1}^N n_m \mathbf{F}_m \\ \partial n_m/\partial t + \operatorname{div}(n_m \mathbf{v}) &= D(\Delta n_m - \operatorname{div}(\beta n_m \mathbf{F}_m)), \\ (m &= 1, 2, \dots, N), \end{aligned} \quad (21)$$

где $p = p_s + kT \sum_{m=1}^N n_m$. Выражения (21) совпадают с уравнениями “многожидкостной модели” (5) из работы [14]. Если в этой модели пренебречь различием между функциями n_{0m} с разными m , то уравнения (21) перейдут в уравнения “минимальной двухжидкостной модели”, введенной в работах [12, 13].

Из формул (8) и (9) следует, что в линейном приближении по степеням отклонения от равновесия

$$\begin{aligned} n(\mathbf{x}, t) &= \sum_{m=1}^N \left(n_{0m}(\mathbf{x}) + \right. \\ &\quad \left. + \beta \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{x}' \phi_n(\mathbf{x}') (K_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') - n_{0m}(\mathbf{x}) n_{0n}(\mathbf{x}')) \right), \end{aligned} \quad (22)$$

где

$$K_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}') \rangle_0 \quad (23)$$

и $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение с распределением $W_0(\mathbf{X})$ при условии, что начало координат совпадает с центром масс клубка.

Если пренебречь пространственными корреляциями различных субцепей, положить

$$K_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta_{mn} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_{0m}(\mathbf{x})$$

и принять аналогичные предположения для высших корреляционных функций, которые возникают в следующих членах разложения (9) по степеням ϕ_m , то из соотношений (8), (9) получится “уравнение состояния”

$$n_m(\mathbf{x}, t) = n_{0m}(\mathbf{x}) \exp(\beta \phi_m(\mathbf{x}, t)), \quad (24)$$

что соответствует формуле (19).

Таким образом, из приведенного анализа следует, что многожидкостная модель эквивалентна модели многокомпонентного раствора в общем растворителе, но без учета пространственных корреляций динамических плотностей разных субцепей. Продемонстрируем роль этих корреляций на примере вычисления тензора инерции макромолекулы.

ТЕНЗОР ИНЕРЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В СДВИГОВОМ ПОТОКЕ

Рассмотрим стационарный сдвиговой поток, невозмущенное поле скоростей которого определяется выражением

$$\mathbf{v}_0 = \dot{\gamma} x_2 \mathbf{i}, \quad (25)$$

где x_α – компоненты вектора \mathbf{x} в декартовой системе координат с ортами $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$. Компоненты тензора инерции полимерного клубка могут быть определены соотношениями

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \int x_\alpha x_\beta n(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (26)$$

Согласно формулам (7) и (22), плотность $n(\mathbf{x})$ может быть выражена через функции $\phi_m(\mathbf{x})$. В линейном приближении по $\dot{\gamma}$ уравнения (10), (11) и (13) принимают вид

$$\begin{aligned} \beta D(\Delta \phi_m + \nabla n_{0m} \nabla \phi_m / n_{0m}) &= \mathbf{v} \cdot \nabla n_{0m} / n_{0m} - \\ &\quad - \nabla p' + \eta_s \Delta \mathbf{v} + \sum_{m=1}^N \phi_m \nabla n_{0m} = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь $p' = p_s + \sum_{m=1}^N \phi_m n_{0m}$, $m = 1, 2, \dots, N$.

Для дальнейшего будет удобным ввести безразмерные координаты $\mathbf{z} = \mathbf{x}/R_G$ и функции $Q_m(z)$, определяемые соотношением $n_{0m}(x) = Q_m(x/R_G)/4\pi R_G^3$, где R_G – радиус инерции полимерного клубка; при этом учтена сферическая симметрия равновесной плотности $n_{0m}(x)$, т.е. $n_{0m}(\mathbf{x}) = n_{0m}(x)$.

Симметрия задачи по сравнению с рассмотренной в работе [13] не изменилась. Поэтому анализ уравнений (27), аналогичный анализу формально сходных уравнений (17) и (18) из работы [13], дает для Φ_m

$$\phi_m(\mathbf{z}) = \dot{\gamma} \zeta R_G^2 z_1 z_2 y_m(z)/2, \quad (28)$$

где $\zeta = kT/D$, и функции y_m удовлетворяют системе интегродифференциальных уравнений

$$zy_m'' + (6 + zL_m)y_m' + \\ + 2L_m \left(y_m - \frac{P}{10N} \int_0^\infty dt G_s(z, t) \sum_{n=1}^N y_n(t) Q'_n(t) \right) = 2L_m \quad (29)$$

Здесь $L_m(z) = d\ln Q_m/dz$, $P = N\zeta/4\pi\eta_s R_G$ – безразмерный параметр гидродинамических взаимодействий; функция Грина имеет вид

$$G_s(z, t) = \left(\frac{t^5}{z^3} - \frac{3t^7}{7z^5} \right) H(z-t) + \left(t^2 - \frac{3}{7}z^2 \right) H(t-z) \\ H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ \frac{1}{2}, & x = 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

Соотношения (26), (22), (28) и (29) определяют значение $S_{\alpha\beta}$, которое в итоге зависит от равновесных плотностей n_{0m} и равновесных пространственных корреляционных функций, фигурирующих в выражении (22).

Рассмотрим θ -раствор. В этом случае в качестве $W_0(\mathbf{X})$ можно принять распределение для стандартной гауссовой цепи [3]

$$W_0(\mathbf{X}) = \left(\frac{3kT}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3kT}{2b^2} \sum_{m=1}^{N-1} (\mathbf{x}_{m+1} - \mathbf{x}_m)^2 \right) \quad (30)$$

где b – среднеквадратичный размер субцепи. Тогда для n_{0m} из соотношения (8) следует известное выражение [16]

$$n_{0m}(x) = (3/2\pi R_m^2)^{3/2} \exp(-3x^2/2R_m^2), \quad (31)$$

где средний квадрат радиуса инерции m -й субцепи может быть представлен в форме

$$R_m^2 = b^2 \sum_{n=2}^N Q_{mn}^2 / \lambda_n = b^2 \gamma_m \quad (32)$$

Здесь

$$Q_{mn} = \sqrt{\left(\frac{2}{N}\right)} \cos\left(\frac{\pi(n-1)}{2N}(2m-1)\right), \quad (33) \\ \lambda_n = 4 \sin^2 \frac{\pi(n-1)}{2N}$$

Соотношение (22) можно записать в виде

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^N \left(n_{0m}(x)(1 + \beta\phi_m(\mathbf{x})) + \right. \\ \left. + \beta \sum_{n=1}^N (1 - \delta_{mn}) \int d\mathbf{x}' \phi_n(\mathbf{x}') K_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \right), \quad (34)$$

где учтено, что

$$\delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x})\delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x})$$

и, согласно результатам (28), (31),

$$\int d\mathbf{x} \phi_n(\mathbf{x}) n_{0n}(x) = 0$$

Воспользуемся фурье-представлением δ -функции

$$\delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{k} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{x}_m - \mathbf{x})]$$

и введем нормальные координаты $\mathbf{x}_m = \sum_{n=1}^N Q_{mn} \mathbf{x}_n$, где $Q_{m1} = (1/N)^{1/2}$ и остальные Q_{mn} определяются соотношениями (33). Затем с учетом определения (23) и распределения (30) интегрирование по всем переменным, кроме \mathbf{x} и \mathbf{x}' , дает

$$K_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = n_{0n}(x') \left(\frac{N\gamma_n}{4\pi\alpha_{mn}R_G^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \exp\left(-\frac{N\gamma_n}{4\alpha_{mn}R_G^2} \left(\mathbf{x} - \frac{\gamma_{mn}}{\gamma_n} \mathbf{x}' \right)^2\right) \quad (35)$$

Здесь $m \neq n$, $\gamma_{mp} = \sum_{n=2}^N Q_{mn} Q_{pn} / \lambda_n$, $\alpha_{mp} = \gamma_m \gamma_p - \gamma_{mp}^2$. Подстановка в формулу (26) соотношения (34) с учетом результатов (28), (31), (35) дает после интегрирования по направлениям \mathbf{x}

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = R_G^2/3 \\ S_{12} = S_{21} = (\dot{\gamma}\beta\zeta R_G^4/30N) \times \\ \times \int_0^\infty dz z^6 \sum_{m,n=1}^N (\gamma_{mn}^2/\gamma_n^2) y_n(z) Q_n(z), \quad (36)$$

остальные недиагональные компоненты тензора \mathbf{S} равны нулю. Без гидродинамических взаимодействий (при $P = 0$), согласно уравнению (29), $y_n = 1$, и из формулы (36) с учетом того, что основной вклад в правую часть выражения (36) вносят члены с $m, n \ll N$, следует результат, совпадающий с тем, что вытекает из модели Рауда [18]

$$S_{12} = \beta\zeta\dot{\gamma}NR_G^4/45 \quad (37)$$

Если же в выражении (34) пренебречь пространственными корреляциями и ввести линейное приближение по отклонениям от равновесия в формулу (24), то $n_m(x) = n_{0m}(x)(1 + \beta\phi_m(x))$. При этом вместо соотношения (36) получается

$$S_{12} = (\dot{\gamma}\beta\zeta R_G^4/30N) \int_0^\infty dz z^6 \sum_{m=1}^N y_m(z) Q_m(z)$$

В частности при $P = 0$ отсюда следует $S_{12} = \dot{\gamma}\beta\zeta R_G^4/15$, что расходится с результатом (37).

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ

По определению характеристическая вязкость

$$[\eta] = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\rho \eta_s}, \quad (38)$$

где η – вязкость раствора, ρ – массовая плотность полимерных молекул. Полимерный вклад в η определим, как

$$\eta_p = \bar{\sigma}_{12}/\dot{\gamma} \quad (39)$$

Здесь

$$\sigma_{12} = (N_c/V) \int \sigma_{12}(x) dx, \quad (40)$$

N_c – число макромолекул в растворе и локальный тензор напряжений в соответствии с формулой Крамерса (6) можно представить в форме

$$\sigma_{12}(x) = \int dX W(X) \sum_{m=1}^N \delta(x_m - x) x_{m2} \frac{\partial A}{\partial x_{m1}} \quad (41)$$

На основании распределения (9) предыдущую формулу преобразуем к виду

$$\sigma_{12}(x) = x_2 \sum_{m=1}^N \left(n_m(x) \frac{\partial \phi_m}{\partial x_1} - kT \frac{\partial n_m}{\partial x_1} \right) \quad (42)$$

В линейном приближении по $\dot{\gamma}$ отсюда следует с учетом разложения (34)

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(x) = & -x_2 \sum_{m=1}^N \left(kT \frac{\partial n_{0m}}{\partial x_1} + \phi_m \frac{\partial n_{0m}}{\partial x_1} + \right. \\ & \left. + \sum_{n=1}^N (1 - \delta_{mn}) \int dx' \phi_n(x') \frac{\partial}{\partial x_1} \tilde{K}_{mn}(x, x') \right) \end{aligned} \quad (43)$$

При усреднении этого выражения по объему, согласно соотношениям (40), (31), (35) и (28), первый и третий члены дают нулевой вклад. Второй член на основании определений (38), (39) дает

$$[\eta] = -\frac{N_A \zeta R_G^2}{30M\eta_s} \sum_{m=1}^N \int dz z^5 y_m(z) Q'_m(z), \quad (44)$$

где принято во внимание, что $N_c/V = \rho N_A/M$. Здесь N_A – число Авогадро, M – масса моля полимера. Таким образом, вклад корреляций $K_{mn}(x, x')$ в средний тензор напряжений $\bar{\sigma}_{12}$ в линейном приближении по $\dot{\gamma}$ равен нулю. Поэтому уравнения “множиждостной модели” (21) также приведут к результату (44). Следует отметить, что в работе [14] сдвиговое течение не рассматривалось. При $P = 0$, как и должно быть, из формулы (44) следует соотношение, совпадающее с результатом, вытекающим из модели Рауда.

ПОСТУПАТЕЛЬНОЕ ТРЕНИЕ

Полимерный клубок находится в однородном потоке. Для сведения задачи к стационарной приложим к субцепям внешнюю консервативную силу \mathbf{F}_e . В этом случае термодинамической силой, сопряженной с диффузионным потоком \mathbf{j}_m , будет величина $\nabla \phi_m - \mathbf{F}_e$ [15]. Поэтому в уравнениях (11), (13) следует заменить $\nabla \phi_m$ на $\nabla \phi_m - \mathbf{F}_e$. Клубок в потоке будет неподвижен при условии

$$\mathbf{F}_e = -f \mathbf{v}_0/N, \quad (45)$$

где f – искомый коэффициент трения и невозмущенное поле скоростей $\mathbf{v}_0 = v_0 \mathbf{k} = \text{const}$. Затем в линейном приближении по v_0 для стационарного потока из уравнений (11), (13) имеем

$$\begin{aligned} -\nabla p' + \eta_s \Delta \mathbf{v} + \sum_{m=1}^N (\phi_m \nabla n_{0m} - n_{0m} f \mathbf{v}_0 / N) &= 0 \\ \Delta \phi_m + \nabla n_{0m} \nabla \phi_m / n_{0m} &= \zeta (\mathbf{v} - f \mathbf{v}_0 / N \zeta) \nabla n_{0m} / n_{0m} \end{aligned} \quad (46)$$

Полная сила трения, действующая на клубок, равна

$$\mathbf{F}_{fr} = \int_V \mathbf{F}_{ps}(x) dx \quad (47)$$

Введем безразмерные координаты z и функции $Q_m(z)$, определенные выше после уравнений (27). Анализ системы (46), аналогичный анализу урав-

нений (17) и (18) из работы [13], позволяет искать решение в виде

$$\phi_m(z) = v_0 \zeta R_G z_3 (y_m(z) - f/N\zeta), \quad (48)$$

где функции y_m удовлетворяют системе интегро-дифференциальных уравнений

$$zy_m'' + (4 + zL_m)y_m' + \\ + L_m \left(y_m - \frac{P}{3N} \int_0^\infty dt G_t(z, t) \sum_{n=1}^N y_n(t) Q_n'(t) \right) = L_m \quad (49)$$

Здесь

$$G_t(z, t) = \left(\frac{t^3}{z} - \frac{t^5}{5z^3} \right) H(z-t) + \left(t^2 - \frac{1}{5} z^2 \right) H(t-z)$$

и остальные величины определены выше после уравнений (29).

Для плотности силы F_{ps} в линейном приближении по v_0 с учетом внешней силы F_e из формулы (12) следует, что

$$F_{ps}x = \sum_{m=1}^N n_{0m}(x)(\nabla \phi_m(x) - F_e) \quad (50)$$

Отсюда на основании выражений (47)–(49) можно сделать вывод, что F_{fr} определяется в рассматриваемом приближении равновесной числовой плотностью n_{0m} , а пространственные корреляции динамических плотностей $\delta(x_m - x)$ разных субцепей не вносят вклада в f . Для θ -раствора, согласно соотношениям (47), (50) и (31), интегрирование по направлениям x дает

$$f = (N\zeta/6) \int_0^\infty dz z^4 \sum_{m=1}^N y_m(t) Q_m(t) / \gamma_m \quad (51)$$

Равенство нулю вклада корреляций в F_{fr} означает, что уравнения многожидкостной модели (21) также приводят к результату (51). Заметим в этой связи, что вычисления f по системе уравнений, совпадающей с системой (49), проводились в работе [14], но для сильно упрощенных, нереалистичных функций $Q_m(z)$. В отсутствие гидродинамических взаимодействий (при $P = 0$) из соотношения (51) следует результат для свободно протекаемой цепочки $f = N\zeta$.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Для сравнения с экспериментальными данными полученных результатов требуется численное решение системы из N интегродифференциаль-

ных уравнений, зацепленных через интегральные части системы. Это уравнения (29) и (49) для нахождения $[\eta]$ и f соответственно. При численном решении данных систем луч $0 \leq x < \infty$, на котором определены функции $y_m(x)$, должен быть заменен на конечный отрезок $0 \leq x \leq x_c$ с соответствующими граничными условиями при $x = x_c$ [12, 13].

Указанные системы решались методом итераций. Для организации итераций был применен метод установления [19], в котором к каждому уравнению добавляется производная по времени dy_m/dt . При реализации этого метода использовалась неявная разностная схема аппроксимации пространственных производных, а интегральная часть бралась с предыдущей итерации (с нижнего слоя), производная по времени аппроксимировалась по формуле $dy_m/dt = (y_m^{j+1} - y_m^j)/\tau$, где j – номер итерации, а τ – формальный итерационный параметр. При такой аппроксимации уравнения на y_m^{j+1} (на верхнем слое) оказывались расцепленными, поэтому можно было применить к каждому уравнению метод прогонки [19] (одномерной, а не матричной). Эта процедура повторялась до тех пор, пока вновь найденные значения y_m^{j+1} на верхнем слое не отличались от соответствующих неизвестных на нижнем слое, т.е. пока не происходило установления.

Теории диффузии и характеристической вязкости в разбавленных растворах полимеров принято сравнивать с экспериментальными значениями безразмерного отношения

$$g = R_G/R_H, \quad (52)$$

где $R_H = f/6\pi\eta_s$ – гидродинамический радиус макромолекулы, и параметра Флори–Фокса Φ , определяемого соотношением

$$\Phi = M[\eta]/6^{3/2} R_G^3 \quad (53)$$

В области больших M экспериментальные значения этих величин очень слабо зависят от M и могут считаться универсальными для гибкоцепных полимеров в θ -условиях. Однако в литературе имеется заметный разброс значений, полученных разными авторами, как для g , так и для Φ . Значения g для гибкоцепных полимеров в θ -растворителях при больших M лежат в интервале 1.16–1.3 [20–23]. В работе [24] приведены значения Φ , лежащие в интервале $(1.5-2.9) \times 10^{-23}$. Эти данные

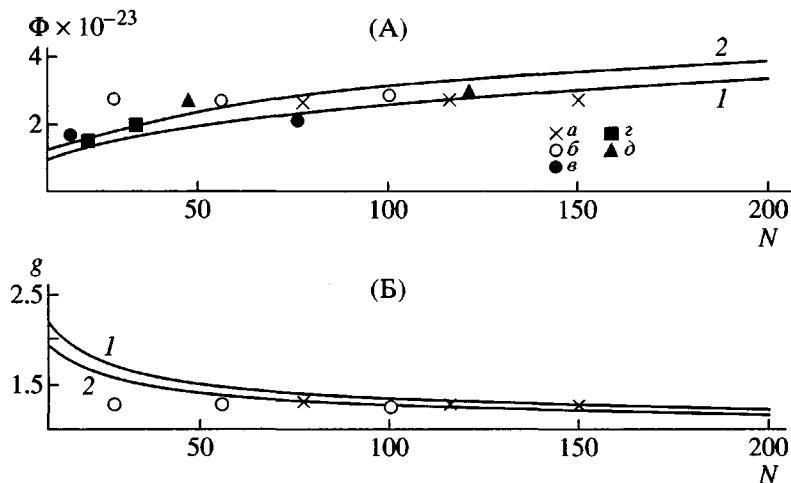


Рис. 1. Теоретические зависимости параметров Φ (А) и g (Б) субцепей N при $P_0 = 0.4$ (1) и 0.5 (2), а также экспериментальные данные для полизобутилена (a), взятые из работы [22], и для ПС ($b-d$), взятые из работ [22, 25, 26, 28] соответственно. $M \times 10^{-3} = 5.46N$ для полизобутилена и $13.2N$ для ПС.

были получены разными авторами для ПС в циклогексане при θ -температуре и $M \sim 10^5-10^6$. В среднем экспериментальные значения g и Φ при больших M принимаются близкими к 1.27 и 2.5×10^{23} соответственно [1].

В нашу теорию входит два параметра: безразмерный параметр гидродинамического взаимодействия, который для гауссовых цепей можно представить в виде $P = P_0 N^{1/2}$, где $P_0 = \sqrt{6} \zeta / 4\pi \eta_s b$, и M_s – молекулярная масса субцепи.

На рис. 1 сопоставлены с экспериментом теоретические зависимости параметров g и Φ от M/M_s . Экспериментальные данные для θ -растворов полизобутилена взяты из работы [22], а для ПС – из работ [22, 25–27]. Значения M_s подбирались так, чтобы расчетные зависимости g от M/M_s были близки к экспериментальным данным при больших M , а число звеньев в сегменте Куна соответствовало характерным значениям для карбоцепных полимеров, лежащим в интервале 7–15 [28]. При этом число сегментов в гауссовой субцепи было принято равным 10 [28]. Для полизобутилена при $P_0 = 0.4$, $M_s = 5460$, что при ММ мономера 56 дает $N_m \approx 98$, так что число звеньев в сегменте Куна составляет ≈ 10 . Для ПС при $P_0 = 0.5$ величина $M_s \approx 13.2 \times 10^3$, что при ММ мономера 104 дает $N_m = 127$. Отсюда число звеньев в сегменте Куна составляет 13. Заметим, что характеристическое отношение $C_\infty = 6.6$ для полизобутилена и 10 для ПС [29]. Экспериментальные данные для Φ приведены на рисунке при тех же значениях M_s , что и для величины g . Таким образом, с помощью

развитой теории можно получить хорошее согласие с экспериментальными данными по поступательному трению и характеристической вязкости одновременно.

Для сравнения заметим, что теория Кирквуда–Райзмана с равновесным предсреднением гидродинамического взаимодействия дает при $N \rightarrow \infty$ значения $g = 1.505$ и $\Phi = 3.55 \times 10^{23}$ [30] (см. также работу [12]), а модель Зимма с предсреднением – величины $g = 1.479$ и $\Phi = 2.56 \times 10^{23}$ [31] (см. также [1]). Выражение (2.8а) для $[\eta]$ из работы [5], полученное в результате динамических ренорм-групповых вычислений, дает для θ -условий $\Phi = 10.75 \times 10^{23}$. Можно отметить, что более последовательный учет гидродинамического взаимодействия без предсреднения уменьшает g , приближая его значение к экспериментальным данным, но при этом увеличивает Φ , значение которого уже хуже соответствует результатам эксперимента [32–34]. Сказанное свидетельствует о неадекватности описания гидродинамического взаимодействия с помощью тензора Озенна.

Нужно также иметь в виду, что в приближении равновесного предсреднения тензора Озенна значения g для конечных M растут при уменьшении M , т.е. ни при каких значениях параметров модели в приближении предсреднения нельзя получить количественное согласие с экспериментом.

Из рис. 1 видно, что теоретические значения g и Φ в рассмотренной области M продолжают изменяться при повышении M . В исследованной области N до 1000 при разных P_0 величина g при больших N медленно уменьшается, а Φ – растет.

Как следует из рис. 1, с увеличением P_0 область N , где $g > 1$, смещается в сторону меньших N . Причиной отсутствия на теоретических зависимостях наблюдаемого в эксперименте постоянства g и Φ при больших M может быть то, что в развитом здесь подходе пространственные корреляции динамических плотностей разных субцепей учитываются лишь частично. Исследовать это обстоятельство можно с помощью численного решения уравнений (2)–(4). Кроме того, в рамках многокомпонентной модели возможен более полный учет корреляций, если принять во внимание перекрестные кинетические коэффициенты в выражениях для диффузионных потоков (11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее существенное отличие предложенной здесь модели от модели шариков-пружин заключается в том, что макромолекула представляется многокомпонентным раствором в общем растворителе. Соответственно гидродинамические взаимодействия возникают не вследствие граничных условий на поверхности бусин, а в результате действия сил трения между полимерными компонентами и растворителем. Это отличие видно при сравнении формул (4) настоящей работы и (3.103) из монографии Doi и Edwards [1].

Различие традиционной и альтернативной теорий ясно выступает при сравнении с экспериментальными данными по коэффициентам поступательного трения и характеристической вязкости двух приближенных подходов. Первый из них предложен в данной работе и основан на распределении (9), второй – распространенный в традиционной теории приближения предсреднения тензора Озеена. С одной стороны, в приближении предсреднения ни при каком выборе параметров нельзя получить количественного совпадения с экспериментальными данными, которое продемонстрировано на рис. 1. С другой стороны, наш подход не приводит к постоянству отношений g и Φ (см. определения (52) и (53)), которое наблюдается в экспериментах с растворами полимеров больших ММ, хотя в приближении предсреднения такое постоянство наблюдается. Отсюда следует необходимость дальнейшего развития теории.

Авторы благодарны Т.Н. Хазановичу за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
2. Bird R.B., Curtiss C.F., Armstrong R.C., Hassager D. Dynamic of Polymeric Liquids. New York: Wiley, 1989. V. 2.
3. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
4. Öttinger H.C. Stochastic Processes in Polymeric Fluids. Berlin: Springer, 1996.
5. Douglas J.F., Freed K.F. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6088.
6. Rotne J., Prager S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 11. P. 4831.
7. Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 1. P. 436.
8. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1986. Т. VI.
9. Phillips G.D.J., Kirkilas P.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1785.
10. Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 89.
11. Bearman R.J., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 1. P. 136.
12. Боднева В.Л., Бородин И.П., Милютин А.А., Хазанович Т.Н. // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 5. С. 632.
13. Боднева В.Л., Бородин И.П., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1200.
14. Боднева В.Л., Хазанович Т.Н. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 3. С. 346.
15. Де Гром С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
16. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
17. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1986. Т. V.
18. Carl W., Bruns W. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 2. P. 295.
19. Годунов С.К., Рябенький В.С. Разностные схемы. М.: Наука, 1977. С. 440.
20. Schmidt M., Burchard W. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 210.
21. Varma B.K., Fujita Y., Takahashi M., Nose T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 1781.
22. Komishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
23. Cotts M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 2899.
24. Miyaki Y., Einage Y., Fujita H., Fukada M. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 13. P. 588.
25. Cowie J.M.G., Cussler E.L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 12. P. 4886.

26. *Nentyre D., Fetters L.J., Slagowski E.* // *Science*. 1972. V. 176. P. 1041.
27. *Berry G.C.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. № 12. P. 4550.
28. Гомлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
29. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
30. *Kirkwood J.G., Riseman J.* // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. № 6. P. 565.
31. *Zimm B.H.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. № 2. P. 269.
32. *Zimm B.H.* // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
33. *Fixman M.* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. № 6. P. 1710.
34. *Bixon M., Zwanzig R.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. № 4. P. 1896.

An Alternative Theory of Hydrodynamic Interactions in Solutions of Flexible Polymers: the Model of a Multicomponent Dilute Solution

V. L. Bodneva* and I. P. Borodin**

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia*

***Kostroma State Technological University,
ul. Dzerzhinskogo 17, Kostroma, 156005 Russia*

Abstract—An approximate method for calculation of the dynamic characteristics of a dilute multicomponent solution of flexible polymers is developed using a new approach to the problem of hydrodynamic interactions based on the “coarse-grain” description of the dynamics of macromolecules. According to this approach, a mixture of macromolecules and a solvent is described by the equations of hydrodynamics of a dilute multicomponent solution in the common solvent. The translational friction coefficient f of a macromolecule, the intrinsic viscosity of solution, and the nondiagonal component of the inertia tensor of a polymer coil in a shear flow were calculated in the approximation linear with respect to the shear rate. The model has two parameters: the molecular mass of a subchain and the parameter of the intensity of hydrodynamic interactions. For $[\eta]$ solutions in the molecular mass range of about 10^5 – 10^6 , the calculated and experimental values of the translational friction coefficient and the intrinsic viscosity are consistent with each other. The possible ways to improve the proposed model are discussed.