

УДК 541.64:532(51+73)

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕОРИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ: НИЖНЯЯ ВАРИАЦИОННАЯ ГРАНИЦА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ¹

© 2001 г. В. Л. Боднева, Т. Н. Хазанович

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

Поступила в редакцию 31.10.2000 г.
Принята в печать 24.04.2001 г.

Оценена точность недавно предложенной альтернативной теории гидродинамических взаимодействий в разбавленных растворах гибкоцепных полимеров. Для стационарных течений в данной теории было выведено интегродифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция распределения координат центров масс субцепей. Этому уравнению в традиционной теории, основанной на модели бусин-пружин, соответствует дифференциальное уравнение в частных производных для функции распределения координат бусин. Доказана положительная определенность диффузионного ядра интегро-дифференциального уравнения, что обеспечивает согласие со вторым началом термодинамики. Такое согласие не всегда имеет место в традиционной теории, в которой гидродинамические взаимодействия описываются тензором Оззена. Положительная определенность диффузионного ядра позволила применить вариационный подход Фиксмана–Доя–Эдвардса для отыскания нижней границы характеристической вязкости. Простая аналитическая формула для нижней границы получена в предположении, что распределение расстояний центров масс субцепей от центра масс макромолекулы гауссово. Эта формула описывает эффекты гидродинамических взаимодействий в качественном согласии с экспериментом. Вместе с тем, развивающаяся теория количественно недооценивает эффекты гидродинамических взаимодействий. Вероятная причина такой недооценки заключается в ряде упрощающих предположений, введенных в теорию.

ВВЕДЕНИЕ

Гидродинамические взаимодействия в значительной степени влияют на процессы переноса и реологические свойства полимерных растворов [1–5]. Именно гидродинамические взаимодействия приводят к явлению непротекания полимерных клубков, когда, например, характеристическая вязкость $[\eta]$ становится пропорциональной кубу размеров клубка, как и в супензии твердых шариков [6, 7]. Традиционная теория гидродинамических взаимодействий в полимерных системах

строится по аналогии с теорией супензий [7]. При этом макромолекулы моделируются последовательностями шариков (бусин), соединенных бесстесными пружинами или стержнями. На основании модели бусин-пружин (бусин-стержней) удалось объяснить множество экспериментальных фактов, однако далеко не все. И сегодня многие “аспекты динамики полимеров остаются необъясненными и остаются областями активных исследований” [8]. Такое положение обусловлено существенными недостатками модели бусин-пружин [5, 8–10]. Самый главный из них – чрезвычайная сложность математического аппарата, унаследованная от теории гидродинамических взаимодействий в супензиях. Наиболее простой и соответственно самый распространенный вариант теории получается, когда тензор коэффи-

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

E-mail: khaz@center.chph.ras.ru (Боднева Валерия Леонидовна).

циентов диффузии вычисляется в приближении точечных бусин. При этом он принимает вид

$$\mathbf{D}_{mn} = D\delta_{mn}\mathbf{E} + (1 - \delta_{mn})k_B T \Omega(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n), \quad (1)$$

где m, n – номера бусин, D – коэффициент диффузии бусины, \mathbf{E} – единичный тензор в декартовом пространстве, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, вектор \mathbf{r}_m определяет положение m -й бусины, и тензор Оззена $\Omega(\mathbf{x})$ состоит из компонентов

$$\Omega_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) \quad (2)$$

(η – вязкость растворителя и $1 \leq \alpha, \beta \leq 3$).

Тензор (1) при некоторых конфигурациях бусин теряет положительную определенность [5, 9] и тем самым вступает в противоречие со вторым началом термодинамики. Учет следующего члена по отношению радиуса бусин к расстоянию между ними восстанавливает положительную определенность тензора диффузии [11], но вводит плохо определенную величину – радиус бусины – и требует феноменологической экстраполяции на расстояния, меньшие этого радиуса. Кроме того, встает вопрос о следующих членах такого разложения.

Многочисленные трудности в обосновании и решении диффузионного уравнения с зависящим от координат тензором диффузии привели к появлению более общего подхода, основанного на связанных уравнениях Ланжевена для координат бусин и скорости течения растворителя [12]. Однако связь этих уравнений задается условием равенства скорости течения растворителя в точке, где находится бусина, и скорости бусины, т.е. граничным условием прилипания, при котором были получены результаты (1) и (2). Поэтому, как и следовало ожидать, предположение о быстрой релаксации флуктуаций скорости течения растворителя, как показано в работах [13, 14], позволяет свести задачу к диффузионному уравнению с тензором (1).

Недавно был предложен новый подход к проблеме гидродинамических взаимодействий в разбавленных растворах гибкоцепных полимеров [15]. В этом подходе вместо механистической модели бусин-пружин используются методы неравновесной статистической термодинамики для вывода огрубленных уравнений движения полимерных цепей, вычисления тензора напряжений и сил воздействия полимера на текущий растворитель. Для применения этих методов нужно найти совокупность “медленных” переменных, которые определяют собой исследуемое неравновесное термодинамическое состояние. В работе [15] такими

переменными считались центры масс субцепей, состоящих из большого числа мономеров, и поле скоростей течения растворителя. Все другие фазовые координаты системы полагались быстро релаксирующими. Иначе говоря, предполагалось, что в системе устанавливается условное равновесие при заданных значениях медленных переменных за времена столь короткие, что медленные переменные не успевают существенно изменяться. Сверх того, вводилась пространственная крупнозернистость – проводилось усреднение по масштабу, большому по сравнению с размерами субцепей и малому по сравнению с размерами полимерного клубка. Был также принят ряд упрощающих предположений: плотность мономеров в клубке считалась пренебрежимо малой по сравнению с плотностью растворителя, не учитывались кросс-корреляционные временные функции скоростей центров масс субцепей (прямые гидродинамические взаимодействия) и гидродинамические флуктуации в растворителе. В этих предположениях для неравновесной функции распределения координат центров масс субцепей $W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ было получено диффузионное уравнение Смолуховского, в котором, в отличие от соответствующего уравнения модели бусин-пружин, дрейфовый член содержит скорость течения растворителя, возмущенную полимером, а тензор коэффициентов диффузии имеет диагональный вид. Это диффузионное уравнение дополняется уравнением для скорости течения растворителя, имеющего вид уравнения Навье–Стокса с внешней силой, обусловленной воздействием полимера на растворитель.

Полученная в работе [15] система уравнений в некоторой степени напоминает систему уравнений Ланжевена, которая упоминалась выше. Основное отличие заключается в пренебрежении в альтернативной теории гидродинамическими флуктуациями и в дополнительном усреднении в выражении для силы воздействия полимера на растворитель.

В работе [15] также найдено выражение для полимерного вклада в тензор напряжений

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = n_p \int d\mathbf{X}_N W(\mathbf{X}_N, t) \sum_{m=1}^N \frac{\partial A}{\partial x_{m\alpha}} x_{m\beta}, \quad (3)$$

где α, β – номера проекций на оси декартовой системы координат, n_p – числовая плотность макромолекул, \mathbf{X}_N – $3N$ -мерный вектор, состоящий из координат центров масс субцепей $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ и “энтропийный потенциал” A определяется равновесным распределением в пространстве центров масс субцепей $W_0(\mathbf{X}_N)$

$$A(\mathbf{X}_N) = -k_B T \ln W_0(\mathbf{X}_N) \quad (4)$$

Соотношение (3) по форме совпадает с известной формулой Крамерса [2, 3, 5] для модели бусин-пружин.

Далее в статье [15] показано, что в стационарном случае линеаризованное уравнение для скорости течения растворителя может быть исключено. При этом накладываются условие однородности невозмущенного потока в форме

$$\Delta v_0(x) = 0,$$

а также условия несжимаемости и затухания возмущения скорости течения $v - v_0$ на бесконечности. В результате функция распределения $W(X_N)$ будет удовлетворять интегродифференциальному уравнению, которое в линейном по v_0 приближении имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{m,n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_m} \int dY_N D_{mn}(X_N, Y_N) \frac{\partial U(Y_N)}{\partial y_n} = \\ = \sum_{m=1}^N v_0(x_m) \frac{\partial W_0(X_N)}{\partial x_m} \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь

$$D_{mn}(X_N, Y_N) = W_0(X_N) [D \delta_{mn} E \delta(X_N - Y_N) + k_B T \Omega(x_m - y_n) W_0(Y_N)] \quad (6)$$

– тензорное диффузионное ядро (D – коэффициент диффузии субцепи) и функция

$$U(Y_N) = W(Y_N)/W_0(Y_N) - 1 \quad (7)$$

характеризует отклонение функции распределения от равновесия. Если во втором члене в правой части уравнения (6) заменить распределение $W_0(Y_N)$ на $3N$ -мерную δ -функцию $\delta(X_N - Y_N)$ и исключить члены с $m = n$, то уравнение (5) перейдет в соответствующее уравнение модели бусин-пружин с тензором диффузии (1). При этом нужно также отождествить координаты центров масс субцепей с координатами бусин.

В данной работе будет доказано, что диффузионное ядро (6) в отличие от тензора диффузии (1) положительно определено. Этот факт позволит найти нижнюю вариационную границу характеристической вязкости. Вариационные границы для коэффициентов переноса использовались ранее для оценки точности приближения предсреднения в традиционной теории [11, 16]. Здесь будет показано, что для оценки точности рассматриваемой альтернативной теории достаточно вычислить нижнюю границу [η].

ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ ОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ДИФФУЗИОННОГО ЯДРА

В этом разделе будет доказана положительность функционала

$$B = \int dX_N \int dY_N f_m(X_N) \cdot D_{mn}(X_N, Y_N) \cdot f_n(Y_N), \quad (8)$$

в котором произвольные действительные векторные функции $f_m(X_N)$; $m = 1, \dots, N$ удовлетворяют условиям ограниченности и гладкости на любом конечном интервале. Здесь и в дальнейшем подразумевается суммирование по повторяющимся латинским индексам от 1 до N .

Подстановка определения (6) в соотношение (8) позволяет представить функционал B в виде суммы

$$B = B_1 + B_2,$$

где

$$B_1 = D \int dX_N \sum_{m=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [f_{m\alpha}(X_N)]^2 W_0(X_N) > 0, \quad (9)$$

так как распределение $W_0(X_N)$ всюду неотрицательно, и

$$B_2 = k_B T \sum_{m,n=1}^N \int dx \int dy g_m(x) \cdot \Omega(x - y) \cdot g_n(y) \quad (10)$$

Здесь

$$\begin{aligned} g_m(x_m) = \\ = \int dx_1 \dots dx_{m-1} dx_{m+1} \dots dx_N f_m(X_N) W_0(X_N) \end{aligned} \quad (11)$$

Хорошо известно представление тензора Озена (2) через его фурье-преобразование [2, 4]

$$\Omega(r) = \frac{1}{(2\pi)^3 \eta} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} e^{-ikr} P(\mathbf{k}), \quad (12)$$

где тензор $P(\mathbf{k})$ имеет компоненты

$$P_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta} - k_\alpha k_\beta / k^2$$

Подстановка выражения (12) в формулу (10) дает

$$B_2 = \frac{k_B T}{(2\pi)^3 \eta} \sum_{m,n=1}^N \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \tilde{g}_m(-\mathbf{k}) \cdot P(\mathbf{k}) \cdot \tilde{g}_n(\mathbf{k}) \quad (13)$$

($\tilde{g}(\mathbf{k})$ – фурье-преобразование функции $g(x)$).

Тензор P , как известно, обладает свойством оператора проектирования

$$\sum_{\beta,\gamma=1}^3 P_{\alpha\beta} P_{\beta\gamma} a_\gamma = \sum_{\gamma=1}^3 P_{\alpha\gamma} a_\gamma \quad (14)$$

(a_1, a_2, a_3 – составляющие произвольного вектора). Свойство (14) позволяет придать соотношению (13) вид

$$B_2 = \frac{k_B T}{(2\pi)^3 \eta} \times \times \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \left(\sum_{m=1}^N \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{g}}_m(\mathbf{k}) \right)^* \cdot \left(\sum_{n=1}^N \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{g}}_n(\mathbf{k}) \right) \geq 0, \quad (15)$$

где звездочка указывает на комплексное сопряжение и учтена действительность функций $\mathbf{g}(\mathbf{x})$. Таким образом, из соотношений (9) и (15) следует, что функционал B неотрицателен и равен нулю только, если все функции $\mathbf{f}_m(\mathbf{X}_N)$ тождественно равны нулю. Иными словами, тензорное диффузационное ядро (6) положительно определено.

НИЖНЯЯ ГРАНИЦА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Нужно отметить, что даже при стационарном невозмущенном течении, стационарность возмущенного течения возможна только в системе координат с началом в центре масс цепи. Этот вопрос более подробно обсуждается в книге Yamakawa [1, с. 266]. Таким образом, уравнение (5) справедливо только в системе координат, в которой выполняется условие

$$\sum_{n=1}^N \mathbf{x}_m = 0 \quad (16)$$

Для определения нижней границы характеристической вязкости $[\eta]$ воспользуемся вариационным методом, разработанным Фиксманом [16], в форме, приданной ему в монографии [2]. При простом сдвиговом течении $v_{01}(\mathbf{x}) = \dot{\gamma} x_2$, $v_{02}(\mathbf{x}) = v_{03}(\mathbf{x}) = 0$ ($\dot{\gamma}$ – постоянная скорость сдвига)

$$[\eta] = \sigma_{12}^{(p)} / \rho \eta \dot{\gamma}, \quad (17)$$

где $\sigma_{\alpha\beta}^{(p)}$ – полимерный вклад в компоненты тензора напряжений и ρ – плотность раствора. Так как $\rho = n_p M / N_A$ (M – молекулярная масса цепи и N_A – число Авогадро), из формул (3), (17) и определения (7) после интегрирования по частям получается

$$[\eta] = \frac{N_A k_B T}{M \eta \dot{\gamma}} \int d\mathbf{X}_N \mathbf{W}_0(\mathbf{X}_N) \frac{\partial U}{\partial x_{m1}} x_{m2} \quad (18)$$

При выводе формулы (18) учтено, что равновесная и неравновесная функции распределения $W_0(\mathbf{X}_N)$ и $\mathbf{W}(\mathbf{X}_N)$ при выполнении условия (16) исчезают на бесконечности.

Рассмотрим функционал

$$F[V] = 2\dot{\gamma} \int d\mathbf{X}_N \mathbf{W}_0(\mathbf{X}_N) \frac{\partial V}{\partial x_{m1}} x_{m2} - \int d\mathbf{X}_N \int d\mathbf{Y}_N \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_m} \cdot \mathbf{D}_{mn}(\mathbf{X}_N, \mathbf{Y}_N) \cdot \frac{\partial V}{\partial \mathbf{y}_n} \quad (19)$$

Здесь $V(\mathbf{X}_N)$ – произвольная дифференцируемая функция в пространстве центров масс субцепей. Из уравнения (5) следует, что подстановка его решения $U(\mathbf{X}_N)$ в функционал (19) дает

$$F[U] = \dot{\gamma} \int d\mathbf{X}_N \mathbf{W}_0(\mathbf{X}_N) \frac{\partial U}{\partial x_{m1}} x_{m2} \quad (20)$$

Сопоставление выражения (20) с формулой (18) приводит к соотношению

$$[\eta] = \frac{N_A k_B T}{M \eta \dot{\gamma}^2} F[U] \quad (21)$$

Так как диффузионное ядро (6) симметрично

$$\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{X}_N, \mathbf{Y}_N) = \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{Y}_N, \mathbf{X}_N),$$

то на основании определения (19) и уравнения (5) можно получить, что

$$F[U] - F[V] = \int d\mathbf{X}_N \int d\mathbf{Y}_N \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_m} - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_m} \right) \times \times \mathbf{D}_{mn}(\mathbf{X}_N, \mathbf{Y}_N) \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{y}_n} - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{y}_n} \right) \quad (22)$$

Отсюда и из доказанной в предыдущем разделе положительности функционала (8) следует, что

$$F[U] \geq F[V], \quad (23)$$

причем равенство будет иметь место только при $U = V$.

Из выражений (21) и (23) вытекает, что

$$[\eta] \geq \frac{N_A k_B T}{M \eta \dot{\gamma}^2} F[V] \quad (24)$$

Таким образом, вычисление функционала (19) от некоторой функции $V(\mathbf{X}_N)$, производные которой удовлетворяют условиям, сформулированным в предыдущем разделе, дает некоторое значение характеристической вязкости, меньшее точного значения или равное ему. Если функция V содержит параметр, значение которого подбирается так, чтобы максимизировать функционал $F[V]$, то при этом находится нижняя вариационная граница характеристической вязкости.

Следуя Fixman [16] и Doi, Edwards [2], ищем пробную функцию в виде

$$V(\mathbf{X}_N) = \xi \sum_{m=1}^N x_m x_{m2} \quad (25)$$

(ξ – вариационный параметр). Подстановка этой функции в выражение (19) дает

$$F[V] = \frac{2}{3} \xi N \langle S^2 \rangle [\dot{\gamma} - \xi D(1 + H)], \quad (26)$$

где $\langle S^2 \rangle$ – средний квадрат радиуса инерции макромолекулы и

$$H = \frac{3k_B T}{DN \langle S^2 \rangle} \sum_{m,n=1}^N \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} w_{0m}(\mathbf{x}) w_{0n}(\mathbf{y}) \times \quad (27)$$

$$\times [x_1 \Omega_{22}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) y_1 + x_1 \Omega_{21}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) y_2]$$

Здесь w_{0m} – сферически симметричное равновесное распределение положений центра масс m -й субцепи относительно центра масс всей цепи.

Максимум функционала (26) достигается при

$$\xi = \dot{\gamma}/2D(1 + H)$$

Отсюда и из соотношений (24) и (26) следует, что

$$[\eta] \geq \frac{N_A N \zeta \langle S^2 \rangle}{6M \eta (1 + H)} \quad (28)$$

($\zeta = k_B T/D$ – коэффициент поступательного трения субцепи).

Введенные функционал (19) и пробная функция (25) обеспечивают то, что при $H = 0$ нижняя граница $[\eta]$ формально совпадает с известным точным результатом для протекаемой цепи бусин-пружин [1]. Следовательно, параметр H характеризует влияние гидродинамического экранирования (взаимодействия).

При вычислении параметра H для θ -растворов распределение w_{0m} можно аппроксимировать гауссовым распределением [1]:

$$w_{0m}(\mathbf{x}) = \left(\frac{q_m}{2\pi \langle S^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{q_m x^2}{2 \langle S^2 \rangle} \right), \quad (29)$$

где для $N \gg 1$

$$q_m = 3N^2/2[N^2 - 3m(N-m)] \quad (30)$$

Недавно распределение $w_{0m}(\mathbf{x})$ было вычислено для модели бусин свободносочлененных стержней [17]. При этом было показано, что даже для цепей из 5–10 бусин влияние конечной растяжимости оказывается только при $x > 2\langle S^2 \rangle^{1/2}$. Отсюда следу-

ет, что в θ -растворителях распределение (29) достаточно точно даже для относительно жестких цепей.

Интегралы в правой части уравнения (27) проще всего вычислить с помощью фурье-преобразований (12) и (13), что дает для гауссова распределения (29)

$$H = \frac{3Q(N)}{5(2\pi)^{3/2}} \frac{N\zeta}{\eta \langle S^2 \rangle^{1/2}}, \quad (31)$$

где

$$Q(N) = \frac{1}{N^2} \sum_{m,n=1}^N \frac{(q_m q_n)^{1/2}}{(q_m + q_n)^{3/2}}$$

Непосредственным вычислением можно убедиться, что при возрастании N величина $Q(N)$ быстро стремится к постоянной: $Q(\infty) = 0.1839$ (при $N \geq 10$ изменения происходят только в пятом десятичном знаке). Подстановка в формулу (31) этого значения и соотношения $\langle S^2 \rangle = Nb^2/6$ (b^2 – средний квадрат расстояния между концами субцепи), справедливого для гауссовых (свободно-сочлененных) цепей при $N \gg 1$ [1, 4], позволяет написать

$$H = 0.0172 \frac{N^{1/2} \zeta}{\eta b} = 0.33h \quad (32)$$

Параметр гидродинамических взаимодействий h был введен Kirkwood, Riseman [18] для модели бусин-пружин.

В альтернативной теории гидродинамических взаимодействий [15] было принято, что субцепи свободно протекаемы, т.е. их коэффициент трения пропорционален N_s – числу мономеров в субцепи: $\zeta \sim N_s$. Если также принять, что $b^2 \sim N_s$, то параметр гидродинамического взаимодействия H (или h), а также нижняя граница характеристической вязкости (28) не будут зависеть от N_s , т.е. будут инвариантны относительно разбиения цепи на субцепи.

Согласно формуле (32) при достаточно больших N параметр H станет много большим единицы, и неравенство (28) может быть представлено в виде

$$[\eta] \geq 23.8 \frac{N_A \langle S^2 \rangle^{3/2}}{M}, \quad (33)$$

что соответствует непротекаемому клубку. Таким образом, выражение для нижней границы характеристической вязкости, следующее из неравенства (28), описывает переход от протекаемого клубка при $H \ll 1$ к непротекаемому клубку при $H \gg 1$. Ха-

рактеристическая вязкость последних обычно записывается в виде [1, 2]

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi \langle S^2 \rangle^{3/2} / M, \quad (34)$$

где множитель Φ называется параметром Флори–Фокса.

Сопоставление (28), (32) и (34) дает нижнюю границу параметра Флори–Фокса

$$\Phi \geq \Phi_{lb} = 1.62 N_A H / (1 + H) \quad (35)$$

В работе [19], посвященной проблеме гидродинамических взаимодействий, был предложен метод приближенного решения уравнений альтернативной теории и получено хорошее согласие с экспериментальными данными по коэффициентам диффузии и характеристической вязкости в θ -растворах в области $M = 10^5\text{--}10^6$ при одинаковых для обоих коэффициентов переноса разумных значениях подгоночных параметров.

В таблице приведены значения Φ , полученные по методике работы [19], и значения нижней границы Φ_{lb} , определенные формулой (35). Эти значения вычислялись для параметра $H = 0.0352N^{1/2}$ (при этом значении H в работе [19] было получено хорошее согласие с экспериментом). Приведенные результаты могут служить аргументом в пользу подхода, предложенного в работе [19], так как показывают, что погрешности этого метода не приводят к выходу за нижнюю границу.

Несмотря на многолетние исследования, в настоящее время еще нет полного согласия в вопросе о зависимости параметра Флори–Фокса в θ -растворах от ММ, хотя этот вопрос очень важен, так как знание Φ необходимо для определения невозмущенных размеров макромолекул из вязкостных данных [20]. В большинстве исследованных θ -растворов этот параметр оказался постоянным в очень широком интервале ММ и равным $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{23}$ [1, 20–22]. Постоянство Φ считается свидетельством полной непротекаемости макромолекул. Непротекаемость гибкоцепных полимеров сравнительно невысокой ММ названа Fujita [23] одной из загадок процессов переноса в полимерных растворах. С другой стороны, уже давно появляются работы, в которых обнаруживается частичная протекаемость клубков с относительно высокой ММ (см. работу [8] и ссылки в ней). Наиболее детальное экспериментальное исследование частичной протекаемости полидиметилсилоксанов в θ -растворах было проведено Yamada и др. [24]. При частичном протекании параметр H должен быть порядка единицы и вычисленные на основании развивающейся теории значения Φ могут быть близкими к эксперименталь-

ным. Именно такая ситуация была осуществлена в работе [19]. Однако, как следует из рис. 1 в статье [19], наклон зависимости Φ от N , следующий из альтернативной теории, превосходит тот, который получается в опытах. В результате в таблице появляются значения Φ , намного превышающие те, которые когда-либо определялись из экспериментальных данных.

Число субцепей N	$\Phi \times 10^{-23}$	$\Phi_{lb} \times 10^{-23}$
50	1.96	1.94
100	2.58	2.53
200	3.34	3.24
400	4.24	4.03
800	5.27	4.86
∞	—	9.75

ным. Именно такая ситуация была осуществлена в работе [19]. Однако, как следует из рис. 1 в статье [19], наклон зависимости Φ от N , следующий из альтернативной теории, превосходит тот, который получается в опытах. В результате в таблице появляются значения Φ , намного превышающие те, которые когда-либо определялись из экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные здесь простые формулы (28) и (32) для нижней границы характеристической вязкости качественно согласуются с предсказаниями теории, основанной на модели бусин-пружин [1–3, 18], и с экспериментальными данными для θ -растворов [24]. Количественные расхождения, выражющиеся в том, что нижняя граница параметра Флори–Фокса иногда превышает экспериментальные значения, видимо, можно объяснить некоторой недооценкой эффектов гидродинамических взаимодействий в альтернативной теории, которая проявляется в заниженном значении численного коэффициента в правой части уравнения (32). Если этот коэффициент считать подгоночным параметром, то нетрудно получить такие значения нижней границы Φ , которые будут меньше экспериментальных значений. Причины недооценки, по всей вероятности, следует искать в предположениях, введенных в работе [15] для упрощения теории. Дальнейшие исследования должны быть направлены на уточнение теории за счет отказа от необоснованных упрощений.

Авторы весьма признательны В.И. Оседецу за ценные советы, И.П. Бородину за полезные дискуссии и Н.-С. Öttinger'у, обратившему наше внимание на работу [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
2. Doi M., Edwards S. Dynamics of Polymers. M.: Mir, 1998.
3. Bird R.B., Curtiss C.F., Armstrong R.C., Hassager D. Dynamic of Polymeric Liquids. New York: Wiley, 1987. V. 2.
4. Grossberg A.Yu., Kochlov A.P. Statistical Physics of Macromolecules. M.: Nauka, 1989.
5. Öttinger H.C. Stochastic Processes in Polymeric Fluids. Berlin: Springer, 1996.
6. Landau L.D., Lifshits E.M. Theoretical Physics. M.: Nauka, 1988. T. VI.
7. Kim S., Karrila S.J. Microhydrodynamics. London: Butterworth, 1991.
8. Douglas J.F., Freed K.F. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6088.
9. Zwanzig R., Kiefer J., Weiss G.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1968. V. 60. № 2. P. 381.
10. Carrasco B., Garcia de la Torre J. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 10. P. 4817.
11. Rotne J., Prager S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 11. P. 4831.
12. Oono Y., Freed K.F. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 2. P. 1009.
13. Öttinger H.C., Rabin Y. // J. Rheol. 1989. V. 33. № 5. P. 725.
14. Baldwin P.R., Helfand E. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 12. P. 6772.
15. Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 89.
16. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 3. P. 1588.
17. Bodneva V.L., Khazanovich T.N. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1360.
18. Kirkwood J.G., Riseman J. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 565.
19. Bodneva V.L., Borodin I.P. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1882.
20. Xu Z., Hadjichristidis N., Fettes L.J., Mays J.W. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 120. P. 1.
21. Miyaki Y., Einaga Y., Fujita H., Fukuda M. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 588.
22. Bohdancyk M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 6. P. 2265.
23. Fujita H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 179.
24. Yamada T., Koyama H., Yoshizaki T., Einaga Y., Yamakawa H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2566.

Alternative Theory of Hydrodynamic Interactions in Polymer Solutions: The Lower Variational Bound of Intrinsic Viscosity

V. L. Bodneva and T. N. Khazanovich

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

Abstract—The accuracy of a recently proposed alternative theory of hydrodynamic interactions in dilute solutions of flexible-chain polymers is estimated. In the framework of this theory, an integrodifferential equation for the distribution function of coordinates of the subchain centers of mass was derived for the case of a stationary flow. This equation corresponds to the partial differential equation for the bead coordinate distribution function obtained using the traditional theory based on the bead-spring model. The diffusion kernel of the integrodifferential equation is proved to be positively definite, which provides consistency with the second law of thermodynamics. In the traditional theory, according to which hydrodynamic interactions are described by the Oseen tensor, this consistency is sometimes violated. The positive definiteness of the diffusion kernel makes it possible to apply the Fixman-Doi-Edwards approach to find the lower bound of the intrinsic viscosity. A simple analytic formula for the lower bound is obtained on the assumption that the distribution of the distances separating the subchain centers of mass and the center of mass of a macromolecule obeys the Gaussian distribution law. The description of the effects of hydrodynamic interactions by this formula is in qualitative agreement with the experimental data. However, the proposed theory underestimates the effects of hydrodynamic interactions. Probably, this underestimation is due to several assumptions introduced into the theory for simplicity.