

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Низкочастотная динамика разбавленных растворов линейных полимеров

В.Н. Покровский

*Обзор результатов теории релаксации макромолекулы и динамики разбавленного раствора полимеров при учете внутримолекулярных взаимодействий, гидродинамической непротекаемости и внутренней вязкости макромолекулы. Рассмотрена линейная вязкоупругость и оптическая анизотропия системы. Обсуждаются типичные особенности поведения разбавленных растворов полимеров при различных частотах.*

PACS numbers: 61.25. Нq, 36.20.—г, 81.40.Tv

## Содержание

### Введение (397).

#### 1. Термодинамика макромолекулы (398).

1.1. Универсальные модели макромолекулы. 1.2. Модель гауссовых субцепей. 1.3. Нормальные координаты. 1.4. Эффекты исклоченного объема. 1.5. Макромолекула в растворителе.

#### 2. Динамика макромолекулы в вязкой жидкости (401).

2.1. Гидродинамическое взаимодействие частиц макромолекулярного клубка. 2.2. Эффективный коэффициент трения. 2.3. Внутримолекулярное трение. 2.4. Уравнение движения макромолекулы. 2.5. Функция распределения. 2.6. Релаксационные уравнения.

#### 3. Вязкоупругость разбавленных растворов (406).

3.1. Тензор напряжений. 3.2. Характеристики линейной вязкоупругости. 3.3. Начальная характеристическая вязкость. 3.4. О механизме внутримолекулярной вязкости. 3.5. Динамический модуль. 3.6. Нелинейные эффекты при простом сдвиге.

#### 4. Оптическая анизотропия (410).

4.1. Тензор диэлектрической проницаемости. 4.2. Поляризуемость макромолекулярного клубка. 4.3. Анизотропия при стационарном сдвиговом течении. 4.4. Осциллирующее двулучепреломление.

### Заключение (413).

### Список литературы (413).

## Введение

Под разбавленным раствором полимера понимается система макромолекул в растворителе такая, что макромолекулы не взаимодействуют друг с другом, а только с молекулами растворителя и потому изучение динамики

разбавленного раствора полимеров сводится к изучению динамики одной макромолекулы, окруженной молекулами растворителя. При малых частотах движения существенными оказываются релаксационные процессы с наибольшими временами релаксации, при этом макромолекула может быть схематизирована универсальным, т.е. не зависящим от природы полимера и растворителя, способом.

Пионеры теоретического изучения поведения гибких макромолекул в текущей вязкой жидкости В. и Х. Куны ввели в физику полимеров простейшую схематизацию макромолекулы — модель гантели: две броуновские частицы, связанные упругими (энтропийными) силами (рис. 1) [1]. На этой основе они учли все особенности динамики гибкой макромолекулы в вязкой жидкости, такие как внутримолекулярное трение, взаимное гидродинамическое влияние частиц, и изучили основные особенности поведения разбавленных растворов, связанные с релаксацией гибких макромолекул: вязкоупругость и оптическую анизотропию. Полученные ими результаты являются качественными, во-первых, потому что схематизация макромолекулы двумя частицами слишком груба; во-вторых, изучение даже столь простой модели, как гантель, приводит к некоторым, связанным с нелинейностью задачи, трудностям, которые были преодолены сравнительно недавно [2].

В настоящее время явления, связанные с релаксационными процессами в макромолекулах, рассматриваются на основе многочастичной модели макромолекулы. При рассмотрении медленных процессов макромолекулу схематизируют вслед за работами [3, 4] совокупностью линейно связанных броуновских частиц (рис. 2). Рассмотрение задачи о поведении такой цепочки в деформируемой вязкой жидкости с учетом объемных взаимодействий, гидродинамического влияния частиц друг на друга и внутреннего трения привело к количественному описанию эффектов, связанных с наиболее медленной релаксацией макромолекул, которая только и может описываться на основе рассматриваемой универсаль-

В.Н. Покровский. Московский экономико-статистический институт, 119501, Москва  
Тел. (095) 259-22-61

Статья поступила 21 января 1993 г.



Рис. 1. Схематизация макромолекулы гантелью (две броуновские частицы, связанные упругой силой) использовалась в пионерских работах для изучения поведения гибкой макромолекулы в потоке вязкой жидкости

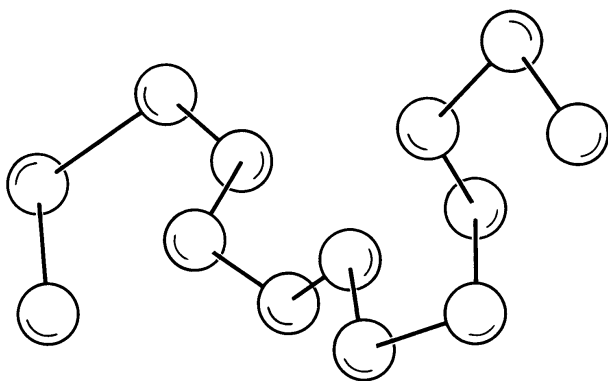


Рис. 2. Универсальная схематизация макромолекулы — совокупность броуновских частиц, линейно связанных упругими силами, — модель субцепей

ной, т.е. не зависящей от химического строения, схематизации макромолекулы в виде цепочки броуновских частиц. Для изучения релаксационных процессов с малыми временами релаксации необходимо использовать более детальные представления о макромолекуле, которые уже не являются универсальными, а отражают конкретную архитектуру макромолекулы [5].

Теория релаксационных процессов в разбавленном растворе основана на теории броуновского движения и сводится к рассмотрению систем стохастических уравнений и вычислению средних величин. Полная ясность в постановке задачи была достигнута в 50-е годы, но тем не менее технические трудности могли быть преодолены только спустя несколько десятилетий — после того, как к решению задачи были привлечены современные методы теоретической физики.

В области малых концентраций указанная простая схематизация макромолекулы совокупностью линейно связанных броуновских частиц с учетом внутримолекулярного трения, объемных эффектов и гидродинамического взаимодействия приводит к количественному описанию наблюдаемых эффектов вязкоупругости и двулучепреломления в области сравнительно низких частот. В области более высоких частот универсальное описание носит качественный характер: возможно появление эффектов, связанных с особенностями детального строения макромолекул.

Эффекты вязкоупругости и оптической анизотропии разбавленного раствора полимеров, обсуждаемые далее в обзоре, отражают строение и свойства отдельной макромолекулы и потому используются при изучении вновь синтезированных или выделенных из природных материалов полимеров. При этом, чем более разбавлен раствор, тем лучше для интерпретации результатов, так что обычно рассматривают и обсуждают не зависящие от концентрации  $c$  (при  $c \rightarrow 0$ ) так называемые характеристические значения измеряемых величин (см. раздел 3.2). Результаты теории позволяют сопоставлять эти

величины с характеристиками отдельной макромолекулы.

Растворы полимеров при ненулевых концентрациях, когда макромолекулярные клубки взаимодействуют между собой, представляют интерес не как средство изучения макромолекул, а сами по себе, как макромолекулярные системы с особыми динамическими свойствами, не имеющими аналогов среди низкомолекулярных систем. Анализ динамики макромолекул в системе перепутанных цепей, естественно, оказался более сложен, однако в пределе очень больших концентраций ( $c \rightarrow 1$ ) система удобна для изучения: уравнение динамики макромолекулы удастся записать таким образом, что обобщенное уравнение оказывается надежным основанием для построения теории динамического поведения предельно концентрированных систем.

Заметим, что с точки зрения интенсивно развивающейся теории нелинейных динамических явлений [58—60] обсуждаемые результаты являются простым примером системы стохастических уравнений, определяющих движение связанных броуновских частиц. Изучение такого рода систем продемонстрировало, что модель отражает особенности теплового движения макромолекулы как в разбавленном, так и в концентрированном растворе (последний случай обсуждается в заключении) и потому рассматриваемая система является одной из наиболее фундаментальных моделей, используемых в теории поведения высокомолекулярных веществ.

## 1. Термодинамика макромолекулы

Детальное описание микросостояния макромолекулы достигается заданием последовательности атомов, длин связей, валентных углов, углов поворота соседних атомов вокруг связей, потенциалов вращения и т.д. Статистическая теория длинных цепей, разработанная с большими подробностями и изложенная в ряде монографий [6—8], определяет равновесные средние величины, характеризующие макромолекулярный клубок в целом, как функции микропараметров макромолекулы. Однако характеристики макромолекулы в целом могут быть найдены на основе более грубых моделей, представляющих макромолекулу.

### 1.1. Универсальные модели макромолекулы

В силу того, что длина макромолекулы на много порядков превышает ее поперечные размеры, макромолекулу можно представить, как гибкую однородную упругую нить с некоторым коэффициентом упругости  $a$ , учитывающим индивидуальные свойства макромолекулы [7—9]. Рассмотрение тепловых флуктуаций макромолекулы приводит к зависимости среднеквадратичного значения расстояния между концами макромолекулы  $\langle R^2 \rangle_0$  от длины макромолекулы  $M$  и температуры  $T$ . При  $MT \gg a$

$$\langle R^2 \rangle_0 = \frac{2Ma}{T}. \quad (1.1)$$

Последнее соотношение демонстрирует, что при высоких температурах длинные макромолекулы свернуты в клубок и тем более, чем меньше коэффициент жесткости  $a$ .

Рассмотренная модель непрерывной нити носит также название модели персистентной длины. Величина

$a/T$ , где  $T$  — температура в энергетических единицах, называется [7, 8] персистентной длиной.

При другом универсальном способе описания длинной макромолекулы, применимом при высоких температурах, исходя из того, что на значительных расстояниях по макромолекуле корреляция ориентаций отдельных частей макромолекулы отсутствует, и реальной цепи можно сопоставить цепь с последовательно соединенными свободно вращающимися сегментами, как это было сделано впервые Куном [6].

Выражение для среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы можно записать в этом случае по аналогии с блужданием броуновской частицы как

$$\langle R^2 \rangle_0 = zl^2, \quad (1.2)$$

где  $z$  — число сегментов в цепи,  $l$  — длина сегмента. Длина сегмента может быть произвольной, но конечно большей по сравнению с атомарными размерами. Для однозначности устанавливают дополнительное условие, в качестве которого можно потребовать

$$zl = M. \quad (1.3)$$

Соотношения (1.2) и (1.3) определяют модель свободно-сочлененной цепи [6—8].

Таким образом, используют два способа универсального описания макромолекул: описание с помощью гибкой нити и описание с помощью свободно-сочлененной цепи. И в том, и в другом случаях вычисленное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы  $\langle R^2 \rangle_0$  мало по сравнению с общей длиной макромолекулы: независимо от химического строения достаточно длинная макромолекула вследствие тепловых флуктуаций сворачивается в клубок, так что  $\langle R^2 \rangle_0$  оказывается пропорциональным длине макромолекулы

$$\langle R^2 \rangle_0 \sim M. \quad (1.4)$$

Для фиксированного значения расстояния между концами макромолекулы  $R$  на тех или других основаниях [6—8] может быть записана функция распределения, которая в простейшем случае имеет вид распределения Гаусса

$$W(R) = \left( \frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3R^2}{2 \langle R^2 \rangle_0} \right). \quad (1.5)$$

## 1.2. Модель гауссовых субцепей

Описание макромолекулы с помощью одной величины — среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы  $\langle R^2 \rangle_0$  не всегда оказывается достаточным. Для очень длинных макромолекул используется вслед за работами [3,4] более детальный, но также макроскопический и универсальный способ описания, при котором макромолекула разбивается на  $N$  субцепей длиной  $M/N$  каждая. Координаты концов макромолекулы и точек разделения субцепей, которые представляют макромолекулу, последовательно нумеруем от 0 до  $N$  и обозначаем  $\mathbf{r}^0, \mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^N$ .

Предполагая, что каждая из субцепей также является достаточно длинной и может быть описана таким же способом, как вся цепь, записываем равновесную функ-

цию распределения вероятности положения всех бусинок макромолекулы, как произведений  $N$  функций распределения вида (1.5)

$$W(\mathbf{r}^0, \mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^N) = C \exp(-\mu A_{xy} \mathbf{r}^x \mathbf{r}^y), \quad (1.6)$$

где

$$\mu = \frac{3}{2b^2} = \frac{3N}{2 \langle R^2 \rangle_0}, \quad (1.7)$$

а матрица  $A_{xy}$  имеет вид

$$A_{xy} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix}. \quad (1.8)$$

При этом свободная энергия макромолекулы имеет вид

$$F(\mathbf{r}^0, \mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^N) = \mu T A_{xy} \mathbf{r}^x \mathbf{r}^y \quad (1.9)$$

и определяет силу, действующую на узел с номером  $v$  с точностью до членов первого порядка по  $\mathbf{r}$

$$K_i^v = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}_i^v} = -2\mu T A_{vy} \mathbf{r}_i^y. \quad (1.10)$$

Возможны различные обобщения модели гауссовых субцепей: если необходимо учесть дополнительную жесткость цепи на изгиб, следует добавить взаимодействие между отдельными узлами, и матрица (1.8) заменится, например, пятидиагональной матрицей; возможен учет конечной растяжимости субцепей, для чего в (1.9) следует добавить члены более высокого порядка по  $\mathbf{r}$ , и т.д.

Определенная таким образом модель гауссовых субцепей и ее возможные обобщения являются универсальными, применимыми ко всем достаточно длинным гибким макромолекулам независимо от их химической природы, и в силу своей универсальности рассмотренная модель играет фундаментальную роль в теории равновесных и неравновесных свойств полимеров. При  $N = 1$  модель субцепей превращается в простейшую модель гибкой макромолекулы — гантель с двумя бусиками, связанными упругой силой. Как уже отмечено, эта модель была введена и использована Кунами [1] для выяснения особенностей динамики макромолекулы в потоке.

Отметим в заключение, что при больших  $N$  может быть использована переменная

$$s = \frac{\alpha}{N+1}, \quad 0 \leq s \leq 1,$$

и введенная в этом разделе матрица записана следующим образом

$$A_{xy} \approx -\frac{1}{N^2} \frac{d^2}{ds^2},$$

что позволяет обсуждаемые здесь формулы представить в ином виде.

### 1.3. Нормальные координаты

Функция распределения (1.6) в приближении гауссовых субцепей позволяет вычислить все равновесные характеристики макромолекулярного клубка, например среднее значение квадрата радиуса инерции клубка

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{\alpha=0}^N \langle (\mathbf{r}^\alpha - \mathbf{q})^2 \rangle, \quad \mathbf{q} = \frac{1}{1+N} \sum_{\alpha=0}^N \mathbf{r}^\alpha, \quad (1.11)$$

однако для вычисления в этом и во многих других случаях удобно использовать новые переменные, называемые далее в соответствии с традицией нормальными координатами и вводимые соотношениями

$$\mathbf{r}^\beta = Q_{\beta\alpha} \mathbf{p}^\alpha, \quad \mathbf{p}^\alpha = Q_{\alpha\gamma}^{-1} \mathbf{r}^\gamma, \quad (1.12)$$

и такие, что квадратичная форма в выражениях (1.6) и (1.9) приобретает диагональный вид, так что

$$Q_{\lambda\mu} A_{\lambda\gamma} Q_{\gamma\beta} = \lambda_\mu \delta_{\mu\beta}. \quad (1.13)$$

Легко видеть, что определитель матрицы  $A$  равен нулю, поэтому одно из собственных значений, пусть  $\lambda_0$ , всегда равно нулю. Нормальная координата, соответствующая нулевому собственному значению

$$\mathbf{p}^0 = Q_{0\gamma}^{-1} \mathbf{r}^\gamma,$$

пропорциональна координате центра масс макромолекулярного клубка  $\mathbf{q}$ , определенной соотношением (1.11).

Рассматривая поведение макромолекулы, удобно использовать систему координат с началом в центре масс системы. Тогда  $\mathbf{p}^0 = 0$  и поэтому в этом случае имеется только  $N$  нормальных координат, пронумерованных от 1 до  $N$ .

Теперь функция распределения (1.6), нормированная на единицу, в нормальных координатах приобретает вид

$$W(\mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2, \dots, \mathbf{p}^N) = \prod_{\gamma=1}^N \left( \frac{\mu \lambda_\gamma}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\mu \lambda_\gamma \mathbf{p}^\gamma \mathbf{p}^\gamma). \quad (1.14)$$

С помощью этой функции распределения легко вычисляются равновесные значения моментов нормальных координат

$$\langle \rho_i^\nu \rho_k^\nu \rangle = \int W \rho_i^\nu \rho_k^\nu \{d\rho\} = \frac{1}{2\mu \lambda_\nu} \delta_{ik},$$

через которые выражается, например, среднеквадратичный радиус инерции (1.11)

$$\langle S^2 \rangle_0 = \frac{1}{1+N} \sum_{\alpha=1}^N \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle \approx \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle_0.$$

Не вызывает особых затруднений и вычисление моментов высших порядков, например, моментов четвертого порядка

$$\langle \rho_i^\nu \rho_k^\nu \rho_s^\nu \rho_j^\nu \rangle_0 = \frac{1}{4(\mu \lambda_\nu)^2} (\delta_{ik} \delta_{sj} + \delta_{is} \delta_{kj} + \delta_{ij} \delta_{ks}).$$

Заметим, что матрица преобразования  $Q$  может быть выбрана различным образом, в частности может быть выбрана ортогональной и нормированной. В этом случае

собственные значения (см., например, [10]) при больших значениях  $N$  и малых номерах  $\alpha$  имеют вид

$$\lambda_\alpha = \left( \frac{\pi \alpha}{N} \right)^2, \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots \ll N. \quad (1.15)$$

В случаях ортогонального преобразования соотношение между нормальной координатой  $\mathbf{p}^0$ , соответствующей нулевому собственному значению, и координатой центра масс макромолекулы записывается как

$$\mathbf{p}^0 = \mathbf{q}(1+N)^{1/2}. \quad (1.16)$$

### 1.4. Эффекты исключенного объема

Приведенные выше результаты справедливы для свободной невзаимодействующей бестелесной цепи, которая является весьма полезной идеализацией. Однако атомы макромолекулы взаимодействуют друг с другом, и это взаимодействие приводит прежде всего к тому, что части макромолекулы не могут занимать объем уже занятый другими частями, т.е. вероятности последовательных шагов не оказываются уже статистически независимыми, как предполагается при нахождении указанных выше функции распределения вероятности и среднеквадратичного значения расстояния между концами макромолекулы [11, 12]. Для модели субцепей, рассмотренной в предыдущем разделе, функция распределения в равновесии с учетом потенциала взаимодействия частиц может быть представлена в виде:

$$W = C \exp \left( -\mu A_{xy} \mathbf{r}^x \mathbf{r}^y - \frac{1}{T} U \right), \quad (1.17)$$

где  $C$  — постоянная нормировки,  $U$  — энергия "боковых" взаимодействий, которая зависит от разницы координат всех частиц и может быть достаточно точно представлена в виде парных взаимодействий

$$U = \sum_{\gamma \neq \nu} U(|\mathbf{r}^\gamma - \mathbf{r}^\nu|).$$

Постоянная  $\mu$  может быть выражена через среднеквадратичное расстояние между концами субцепи с учетом взаимодействий  $b^2$ , при этом из соображений размерности имеем

$$\mu \sim b^{-2}.$$

Среднее значение квадрата расстояния между концами всей цепи  $\langle R^2 \rangle$  определяется "боковым" взаимодействием, которое характеризуется также зависящим от температуры вторым вириальным коэффициентом  $B(T)$ , и теперь с учетом соображений размерности может быть представлено в форме

$$\langle R^2 \rangle = N b^2 f(N, B(T) b^{-3}).$$

Разумеется, вид зависимости величины  $\langle R^2 \rangle$  от произвольного числа разбиений  $N$  ( $N \rightarrow \infty$ ), которое не связано с какими-либо характеристиками макромолекулы, не зависит от числа  $N$  и потому следует считать, что величина  $B(T)/b^3$  при изменении числа разбиений не

меняется, а функцию от числа разбиений следует записать как степенную функцию

$$\langle R^2 \rangle = N^{2\nu} b^2. \quad (1.18)$$

Таким образом, достаточно общие соображения приводят к установлению степенной зависимости среднеквадратичных размеров макромолекулы от ее длины

$$\langle R^2 \rangle \sim M^{2\nu}, \quad \nu \geq 1/2. \quad (1.19)$$

С учетом записанных выше соотношений выражение для коэффициента упругости субцепи в случае учета объемных эффектов записываем как

$$\mu \sim \left( \frac{N}{M} \right)^{2\nu}. \quad (1.20)$$

Определение показателя степени  $2\nu$  в приведенных выражениях требует специальных и не очень простых вычислений [12]. При наиболее простых предположениях найдено [12, 13]

$$2\nu = \frac{9}{8}.$$

Таким образом, при учете объемных эффектов размеры макромолекулярного клубка превышают размеры идеального клубка.

Заметим, что второй вириальный коэффициент, вообще говоря, зависит от температуры. При высоких температурах между мономерами преобладает отталкивание, а при низких — притяжение, так что существует температура, которую называют  $\Theta$ -температурой, при которой эффекты притяжения и отталкивания компенсируются, и  $B(T) = 0$ . Обычно считают [11], что макромолекула в этой точке описывается соотношениями для идеальной цепи, которые были указаны в предыдущих разделах.

### 1.5. Макромолекула в растворителе

Далее рассматриваются растворы полимеров настолько слабые, что макромолекулы можно рассматривать не взаимодействующими друг с другом. В таком растворе макромолекулы не образуют агрегатов и поэтому прежде всего следует рассмотреть поведение одной макромолекулы, находящейся в окружении молекул растворителя, и теперь кроме взаимодействия между частями одной макромолекулы следует учитывать также взаимодействия между макромолекулой и растворителем.

При этом в приближении субцепей равновесная функция распределения координат частиц по-прежнему имеет вид (1.17), но теперь потенциал энергии "бокового" взаимодействия частиц  $U$  является некоторым эффективным потенциалом, учитывающим взаимодействие атомов макромолекулы друг с другом и с атомами растворителя.

В растворителях, которые называются хорошими, контакты полимер — растворитель более энергетически выгодны, чем контакты полимер — полимер и растворитель — растворитель, так что молекулярный клубок стремится разбухнуть. В плохих растворителях ситуация обратная и макромолекулярный клубок стремится сжаться [14, 15].

Второй вириальный коэффициент макромолекулы  $B(T)$  зависит теперь не только от температуры, но и от вида растворителя. Если при заданной температуре  $T$  найден растворитель такой, что  $B(T) = 0$ , то его называют  $\Theta$ -растворителем. В таком растворителе размеры макромолекулярного клубка совпадают с размерами идеального клубка, т.е. клубка без учета объемных эффектов.

## 2. Динамика макромолекулы в вязкой жидкости

В этом разделе на основе модели субцепей будет рассмотрена динамика макромолекулы и определены релаксационные уравнения для макромолекулы движущейся в вязкой жидкости с коэффициентом вязкости  $\eta^0$  при заданных постоянных градиентах скорости

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = v_{ij}.$$

Удобно далее использовать также обозначения для симметризованного и антисимметризованного градиентов скорости

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2}(v_{ij} + v_{ji}), \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2}(v_{ij} - v_{ji}).$$

Особенности длинных макромолекул как макросистем позволяют использовать феноменологический способ описания релаксационных процессов, что дает возможность выписать общие результаты независимо от полноты понимания механизма того или иного эффекта.

### 2.1. Гидродинамическое взаимодействие частиц макромолекулярного клубка

При изучении динамики макромолекулы в приближении субцепей каждой субцепи длиной  $M/N$  ( $N$  — число субцепей) сопоставляют броуновскую частицу, и на каждую частицу, двигающуюся со скоростью  $\mathbf{u}^j$ , действует сила гидродинамического увлечения, которая по Стоксу имеет вид

$$F_j^\gamma = -\zeta_0(u_j^\gamma - v_j^\gamma), \quad (2.1)$$

где  $\zeta_0 = 6\pi\eta^0 a$  — коэффициент сопротивления,  $v_j^\gamma$  — скорость жидкости, где находится рассматриваемая частица без учета последней. При рассмотрении совокупности частиц скорость  $v_j^\gamma$  определяется, вообще говоря, движением всех рассматриваемых частиц. Для медленных движений в стоковом приближении [16]

$$v_j^\gamma = v_{jl}r_l^\gamma - \sum_{\beta=0}^N T_{jl}^{\gamma\beta} F_l^\beta.$$

Компоненты тензора гидродинамического взаимодействия  $T_{jl}^{\gamma\beta}$  при  $\gamma = \beta$  равны нулю, а при  $\gamma \neq \beta$  определяются соотношением

$$T_{ik}^{\gamma\beta} = \frac{1}{8\pi\eta^0 |\mathbf{r}^\gamma - \mathbf{r}^\beta|} (\delta_{ik} + e_i^{\gamma\beta} e_k^{\gamma\beta}), \quad (2.2)$$

где  $e_i^{\gamma\beta} = (r_i^\gamma - r_i^\beta)/|\mathbf{r}^\gamma - \mathbf{r}^\beta|$ .

Из соотношений (2.1) и (2.2) следует система уравнений для сил увлечения

$$F_j^\alpha = -\zeta_0(u_j^\alpha - v_{jl}r_l^\alpha) - \zeta_0 \sum_{\beta} T_{jl}^{\alpha\beta} F_l^\beta. \quad (2.3)$$

При малых возмущениях решение системы (2.3) в первом приближении имеет вид

$$F_j^\alpha = -\zeta_0 \sum_{\gamma \neq \alpha} \left[ \left( \delta_{\alpha\gamma} - \frac{\zeta_0}{8\pi\eta^0} \frac{1}{|\mathbf{r}^\alpha - \mathbf{r}^\gamma|} \right) \delta_{jl} - \frac{\zeta_0}{8\pi\eta^0} \frac{e_j^{\alpha\gamma} e_l^{\gamma\gamma}}{|\mathbf{r}^\alpha - \mathbf{r}^\gamma|} \right] (u_l^\gamma - v_{li}r_i^\gamma). \quad (2.4)$$

Формула (2.4) показывает, что сила сопротивления — увлечения некоторой частицы зависит от относительной скорости движения всех частиц макромолекулы, а также от относительного расстояния частиц.

Заметим, что часто для оценки влияния гидродинамического взаимодействия используют значения тензора гидродинамического взаимодействия (2.2), предварительно усредненные с помощью той или иной функции распределения, как это было предложено Кирквудом и Райзманом [16].

Например, после усреднения по равновесной функции распределения для идеального клубка тензор гидродинамического взаимодействия (2.2) приобретает [16] вид

$$\langle \zeta_0 T_{ij}^{\alpha\gamma} \rangle = 2h|\alpha - \gamma|^{-1/2} \delta_{ij}. \quad (2.5)$$

Здесь появляется безразмерный параметр гидродинамического взаимодействия

$$h = \frac{\zeta_0 \sqrt{6/\pi}}{12\pi\eta^0 b} \approx \frac{a}{b},$$

где  $a$  — радиус частицы, ассоциированной с субцепью длиной  $M/N$ ,  $b$  — среднеквадратичное расстояние между соседними по цепи частицами.

## 2.2. Эффективный коэффициент трения

Выражение для силы увлечения — сопротивления (2.4) справедливо при малых взаимных влияниях частиц, т.е. в случае малости параметра гидродинамического взаимодействия ( $h \ll 1$ ). В интересующих нас случаях параметр  $h$  оказывается не малым, и для вычисления силы увлечения — сопротивления используют другие методы [17—19]. Однако можно убедиться в справедливости полученных результатов и более простым способом, который удобен для случая, когда рассматриваем, следуя идеям Кирквуда [16], предварительно усредненное гидродинамическое взаимодействие.

Можно заметить, что представление силы, действующей на частицу, в линейном по скорости виде (см., например, формулы (2.1) и (2.4)) связано не со слабостью гидродинамического взаимодействия, а малыми скоростями движения частиц и потока и потому выражение для силы, действующей на частицу в потоке, можно представить в общем виде

$$F_j^\alpha = -\zeta_0 B_{ji}^{\alpha\gamma} (u_i^\gamma - v_{il}r_l^\gamma), \quad (2.6)$$

где в случае предварительного усреднения матрица гидродинамического взаимодействия  $B_{ji}^{\alpha\gamma}$  при слабом

взаимодействии имеет в соответствии с формулами (2.4) — (2.5) вид

$$B_{ji}^{\alpha\gamma} = (\delta_{\alpha\gamma} - 2h|\alpha - \gamma|^{-1/2}) \delta_{ij},$$

а при произвольных взаимодействиях может быть при введении новых числовых матриц  $B_{\alpha\gamma}$  и  $V_{\alpha\gamma\beta\lambda}$  представлена в виде

$$B_{ji}^{\alpha\gamma} = B_{\alpha\gamma} \delta_{jl} + V_{\alpha\gamma\beta\lambda} (\langle r_j^\beta r_l^\lambda \rangle - \langle r_j^\beta r_l^\lambda \rangle_0). \quad (2.7)$$

Мы отказываемся здесь от обсуждения второго слагаемого, которое дает вклад в нелинейные по градиентам скорости составляющие в последующих результатах, и не оставляет возможности ввести независимые друг от друга релаксационные моды.

При использовании нормальных координат, определенных формулами (1.12), можно теперь воспользоваться произволом в определении матрицы  $Q$  и определить ее так, чтобы матрица  $B_{\alpha\gamma}$  при преобразовании приобрела бы диагональный вид. Задача одновременного приведения симметричных матриц  $A$  и  $B$  к диагональному виду имеет решение [20]: поскольку матрица  $A$  неотрицательно определена,  $B$  положительно определена, то можно найти такое преобразование, что  $B$  преобразуется к единичной матрице, а  $A$  — к диагональной матрице. Поэтому одновременно с выражением (1.13), в котором собственные значения  $\lambda_\mu$  теперь определяются не выражениями (1.15), а выражением, которое обсудим далее, можно записать

$$\zeta_0 Q_{\alpha\lambda} B_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\nu} = \zeta \delta_{\lambda\nu}. \quad (2.8)$$

Этим соотношением вводится эффективный коэффициент трения частицы  $\zeta$ , зависимость которого от длины макромолекулы представляет особый интерес.

В случае, когда гидродинамическим взаимодействием частиц макромолекулы можно пренебречь, т.е. клубок, как говорят, является протекаемым, коэффициент сопротивления клубка пропорционален длине макромолекулы, а коэффициент трения частицы, ассоциированной с длиной  $M/N$ , пропорционален этой длине

$$\zeta \sim \frac{M}{N}. \quad (2.9)$$

Наличие взаимного влияния частиц приводит к экранировке находящихся внутри клубка частиц, и в целом коэффициент сопротивления клубка оказывается меньше по сравнению с протекаемым клубком.

Требование ковариантности по отношению к последовательным разбиениям макромолекулы на субцепи определяет для больших значений  $N$  степенную зависимость

$$\zeta \sim \left( \frac{M}{N} \right)^{(z-2)\nu}. \quad (2.10)$$

Для вычисления значений показателя степени, так же как в случае учета объемных эффектов, необходимо вычисление на основе конкретных представлений. Значения показателей, вычисленные в работе [17], перечислены в табл. I. Заметим, что указанные результаты справедливы для предельно длинных цепей, так что для конечных

Таблица 1. Значения показателей в асимптотических формулах

Учет объемных эффектов	Учет непротекания емкости	2v	z	(z - 2)v	zv
+	—	9/8	15/4	63/64	2,11
—	+	1	3	1/2	1,5
+	+	9/8	3	9/16	1,69
—	—	1	4	1	2

цепей значения показателя могут принимать и промежуточные значения.

### 2.3. Внутримолекулярное трение

При деформировании макромолекулы, т.е. при относительном движении частиц, образующих цепочку, происходит дополнительная диссипация энергии и появляются силы внутримолекулярного трения.

В простейшем случае цепи с двумя частицами — гантели — сила, связанная с внутренней вязкостью, пропорциональна относительной скорости движения концов гантели  $u_j'' - u_j'$  и имеет (см. [1, 15, 21]) вид

$$-\kappa(u_j'' - u_j')e_j e_i, \quad (2.11)$$

где  $e$  — единичный вектор вдоль направления вектора, соединяющего частицы гантели,  $\kappa$  — феноменологический коэффициент внутреннего трения.

При рассмотрении многосегментной модели макромолекулы (модель Слонимского–Каргина–Рауза) следует полагать, что сила, действующая на каждую частичку, определяется разностью скоростей всех частиц  $u_j'' - u_j'$ . При этом указанные величины должны входить таким образом, чтобы при вращении макромолекулярного клубка как целого, когда  $u_j^x = \Omega_{jl} r_j^x$ , не возникало диссипативных сил. Таким образом, сила внутреннего трения в общем линейном приближении должна быть записана в виде

$$G_i^x = - \sum_{\beta \neq x} C^{\alpha\beta} (u_j^x - u_j^\beta) e_j^{\alpha\beta} e_i^{\alpha\beta},$$

где  $e_j^{\alpha\beta} = (r_j^\alpha - r_j^\beta)/|r^\alpha - r^\beta|$ . Матрица  $C^{\alpha\beta}$  симметрична и может зависеть от расстояния между частицами, но в дальнейшем будем предполагать, что выполнено предварительное усреднение, так что матрица  $C^{\alpha\beta}$  является числовой матрицей. Диагональные члены матрицы равны нулю.

Сила внутреннего трения может быть записана также в виде

$$G_i^x = -G_{ij}^{\alpha\gamma} u_j^\gamma, \quad (2.12)$$

где введена матрица

$$G_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma \neq x} C^{\alpha\gamma} e_i^{\alpha\gamma} e_j^{\alpha\gamma} - C^{\alpha\beta} e_i^{\alpha\beta} e_j^{\alpha\beta}. \quad (2.13)$$

В отличие от матрицы  $C^{\alpha\gamma}$  матрица  $G^{\alpha\beta}$  имеет отличные от нуля диагональные члены.

Выражение (2.12) определяет силу внутримолекулярного трения, но лишь при определенном выборе матрицы трения  $G_{ij}^{\alpha\beta}$  выполняется требование неизменности силы при вращении макромолекулярного клубка как целого. При попытке упростить выражение (2.13) путем пред-

варительного усреднения, мы получаем вместо (2.12) выражение для силы

$$G_i^x = -G^{\alpha\gamma} u_j^\gamma,$$

которое явно не удовлетворяет высказанному выше требованию.

При линеаризации силы внутреннего трения согласно Серфу [22] выражение (2.12) может быть модифицировано и записано в виде

$$G_i^x = -G^{\alpha\gamma} (u_j^\gamma - \Omega_{jl} r_j^\gamma), \quad (2.14)$$

где теперь  $G^{\alpha\gamma}$  — симметричная числовая матрица.

Скорость вращения макромолекулярного клубка в потоке  $\Omega_{jl}$  определяется градиентами скорости

$$\Omega_{jl} = \omega_{jl} + A_{jlsk} \gamma_{sk}.$$

При рассмотрении линейных эффектов матрица  $A_{jlsk}$  может быть определена при рассмотрении среднего вращения равновесно-усредненного клубка. Поскольку в равновесии клубок имеет сферическую форму, то с точностью до членов первого порядка из условий симметрии

$$\Omega_{jl} = \omega_{jl}.$$

В нормальных координатах, введенных соотношениями (1.12), матрица, связанная с внутренним трением, записывается в виде

$$Q_{\alpha\lambda} G_{ij}^{\alpha\gamma} Q_{\gamma\mu}.$$

Рассматривая преобразованное выражение для силы внутреннего трения (2.12) как нелинейную функцию нормальных координат и единичного вектора, относящегося к отдельной нормальной координате

$$e_i^\lambda = \rho_i^\lambda |\rho^\lambda|^{-1},$$

можно заметить, что требованию, чтобы сила внутренней вязкости исчезала при вращении клубка, как целого, удовлетворяет единственная комбинация переменных, потому слагаемое с внутренней вязкостью в нормальных координатах имеет вид

$$-\zeta \gamma_\alpha e_i^\alpha e_j^\alpha \dot{\rho}_j^\alpha. \quad (2.15)$$

Для линеаризованного варианта (2.14) имеем

$$-\zeta \gamma_\alpha (\dot{\rho}_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_j^\alpha), \quad (2.16)$$

где  $\zeta$  — эффективный коэффициент трения.

Следует заметить, что представление силы в виде (2.16) возможно лишь при слабом внутримолекулярном трении ( $\gamma_\alpha \ll 1$ ), в то время как выражение (2.15) справедливо и в случае произвольно большого внутримолекулярного трения. При малых значениях  $\gamma_\alpha$  результаты вычислений не зависят от того, какое из выражений (2.15) или (2.16) используется.

Характеристика сил внутримолекулярного трения в выражениях (2.15) и (2.16)  $\gamma_\alpha$ , введенная здесь как феноменологическая величина, не должна зависеть от

способа разбиения макромолекулы на субцепи и в силу характера преобразования должна являться функцией отношения  $v/M$ , причем можно ожидать, что  $\gamma_v$  является монотонно возрастающей функцией номера моды  $v$ . Эту зависимость можно аппроксимировать степенной функцией

$$\gamma_v = \gamma_1 v^\Theta \sim \left(\frac{v}{M}\right)^\Theta, \quad \gamma_1 \sim M^{-\Theta}, \quad (2.17)$$

где  $\Theta$  — положительное число,  $\gamma_1$  является мерой внутренней вязкости.

Записанными выше выражениями (2.15), (2.16) сила внутренней вязкости определяется феноменологически. Возможны различные механизмы внутреннего трения, обсуждаемые в работах [23—26], рассмотрение которых приводит к определению матриц  $C^{\alpha\beta}$  и  $G^{\alpha\beta}$  и к установлению зависимости коэффициентов внутреннего трения от длины цепи и параметров макромолекулы.

Смысл и значение введенного таким образом коэффициента внутреннего трения  $\gamma_\alpha$  выясняется при сравнении следствий теории с экспериментальными данными, что будет обсуждаться далее. Следует здесь, однако, заметить, что феноменологические характеристики внутримолекулярного трения оказываются зависящими не только от характеристик макромолекулы, как можно было бы ожидать, но от свойств жидкости, в которой находится макромолекула.

Внутренняя вязкость макромолекулы есть следствие внутримолекулярных релаксационных процессов, протекающих при деформировании макромолекулы с конечной скоростью. Само введение внутренней вязкости возможно лишь постольку, поскольку времена деформирования малы по сравнению с временами релаксации внутримолекулярных процессов. При частотах деформирования, совпадающих по порядку величины с обратным временем релаксации, эти релаксационные процессы должны учитываться при рассмотрении динамики макромолекулы и динамики разбавленного раствора полимеров [27].

#### 2.4. Уравнение движения макромолекулы

Теперь, после рассмотрения диссипативных сил, действующих на частицы цепи, запишем и обсудим уравнение динамики макромолекулы в потоке вязкой жидкости с постоянными градиентами скорости  $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$  [28].

При формулировке уравнения динамики кроме диссипативных учитывают действующие на частицу упругие силы

$$\mathbf{K}^\alpha = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}^\alpha} = -2T\mu A_{\alpha\gamma} \mathbf{r}^\gamma - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.18)$$

и случайные, связанные с тепловым движением, силы  $\Phi_i^\alpha$ , что определяет

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}^\alpha + \mathbf{G}^\alpha + \mathbf{K}^\alpha + \Phi^\alpha, \quad \alpha = \overline{0, N}, \quad (2.19)$$

где выражения для диссипативных сил  $\mathbf{F}^\alpha$  и  $\mathbf{G}^\alpha$  определяются записанными ранее формулами (2.6) и (2.12).

В введенных ранее нормальных координатах с учетом всех описанных выше рассуждений уравнение динамики

приобретает вид

$$Q_{\gamma\alpha} Q_{\gamma\mu} m \frac{d^2 \rho_i^\mu}{dt^2} = -\zeta(\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ij} \rho_j^\alpha) - \zeta \gamma_\alpha e_i^\alpha e_j^\alpha \dot{\rho}_j^\alpha - 2\mu T \lambda_\alpha \rho_i^\alpha + \xi_i^\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N, \quad (2.20)$$

где  $\xi_i^\alpha = Q_{\gamma\alpha} \Phi_i^\gamma$ .

Матрица преобразований  $Q_{\alpha\gamma}$  не является, вообще говоря, ортогональной, и потому в левую часть записанного уравнения входят производные всех координат, однако не будем обращать на это внимания, учитывая, что в интересующем нас пределе  $m \rightarrow 0$  левая часть уравнения исчезает.

В указанном пределе уравнение (2.20) определяет независимые релаксационные моды макромолекулы. Уравнение движения каждой моды представляет уравнение движения гантели с собственными коэффициентами упругости и внутреннего трения.

Поведение мод с малыми номерами не должно зависеть от произвольного числа разбиений  $N$ . Это значит, что отношение

$$\frac{\zeta}{\mu \lambda_\alpha}$$

не должно зависеть от  $N$ . Указанное требование, поскольку ранее выяснена зависимость величин  $\mu$  и  $\zeta$  от числа разбиений (1.20) и (2.10), сразу же приводит к выражению

$$\lambda_\alpha \sim \left(\frac{\alpha}{N}\right)^{zv}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, \ll N. \quad (2.21)$$

Значения  $z$  и  $v$  для четырех случаев приведены в табл. I. Для протекаемой молекулы, когда  $zv = 2$ , собственные значения (2.21) определяются формулой (1.15).

Случайная сила  $\Phi_i^\gamma$  в уравнениях динамики (2.19) и (2.20) определена своими средними значениями и выбирается из условия, чтобы равновесные значения координат и скоростей были равны известным [29]. В линеаризованном варианте при  $\gamma_\alpha \ll 1$  это требование определяет справедливое с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости соотношение

$$\langle \xi_i^\alpha(t) \xi_j^\gamma(t') \rangle = 2T\zeta(1 + \gamma_\alpha) \delta_{xy} \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (2.22)$$

Здесь и далее угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций случайной силы.

#### 2.5. Функция распределения

Уравнение динамики макромолекулы (2.20) является нелинейным стохастическим уравнением для нормальных координат и скоростей их изменения  $\rho_i^\alpha$ ,  $\dot{\rho}_i^\alpha$  ( $i = \overline{1, 3}$ ,  $v = 1, 2, \dots, N$ ). Оценка показывает, что для частиц рассматриваемой модели субцепей инерционные эффекты оказываются несущественными и поэтому можно ограничиться рассмотрением вероятности распределения координат

$$W(t, \mathbf{p}^0, \dots, \mathbf{p}^N) = \langle \delta(\mathbf{p}^0 - \mathbf{p}^0(t)) \dots \delta(\mathbf{p}^N - \mathbf{p}^N(t)) \rangle. \quad (2.23)$$

Функция распределения удовлетворяет [29] уравнению непрерывности

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial \psi_j^\alpha W}{\partial \rho_j^\alpha} = 0, \quad (2.24)$$

где  $\psi_j^\alpha = \langle \dot{\rho}_j^\alpha \rangle$  — скорость диффузии частицы в пространстве координат, которая определяется на основе урав-



нения динамики частиц с введением средней тепловой "силы" —  $T \partial \ln W / \partial \rho_j^v$  вместо случайной силы.

Вычисления [21, 28, 30] определяют диффузионное уравнение для функции распределения

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{v=1}^N \left[ -\frac{T}{\zeta} \frac{\partial^2 W}{(\partial \rho_i^v)^2} + \right. \\ \left. + \frac{T}{\zeta} \frac{\gamma_v}{1 + \gamma_v} \left( \frac{2\rho_i^v}{\rho_j^v \rho_j^v} \frac{\partial W}{\partial \rho_i^v} + e_s^v e_j^v \frac{\partial^2 W}{\rho_j^v \partial \rho_s^v} \right) - \right. \\ \left. - \frac{2\mu T}{\zeta} \frac{\lambda_v}{1 + \gamma_v} \left( 3W + \rho_j^v \frac{\partial W}{\partial \rho_j^v} \right) + v_{js} \rho_s^v \frac{\partial W}{\partial \rho_j^v} - \right. \\ \left. - \frac{\gamma_v}{1 + \gamma_v} e_s^v e_i^v v_{si} \left( 3W + \rho_j^v \frac{\partial W}{\partial \rho_j^v} \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

В случае, если градиенты скорости отсутствуют, нормированное на единицу решение уравнения (2.25) имеет вид (1.14). В общем случае при малых градиентах скорости не зависящая от времени функция распределения может быть найдена в виде разложения по инвариантным комбинациям вектора  $\mathbf{p}^v$  и симметризованного и антисимметризованного тензоров градиентов скорости  $\gamma_{ik}$  и  $\omega_{ik}$ . В стационарном случае с точностью до членов второго порядка по градиентам скорости

$$\begin{aligned} W = W_0 \left\{ 1 + \sum_{v=1}^N \left[ 2\mu\lambda_v \tau_v \gamma_{ik} \rho_i^v \rho_k^v + 2(\mu\lambda_v \tau_v)^2 \gamma_{ik} \gamma_{sj} \rho_i^v \rho_k^v \rho_s^v \rho_j^v - \right. \right. \\ \left. \left. - \tau_v^2 \gamma_{ik} \gamma_{ik} - 16G_v (\mu\lambda_v \tau_v)^2 \gamma_{si} \omega_{sk} \rho_i^v \rho_k^v \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

где  $W_0$  определена выражением (1.14) и введено обозначение для времени релаксации

$$\tau_\alpha = \frac{\zeta}{4T\mu\lambda_\alpha} = \tau_1 \alpha^{-zv}, \quad (2.27)$$

где  $\tau_1 = \zeta/4T\mu\lambda_1$  — характеристическое время релаксации, равное наибольшему времени релаксации макромолекулы. В силу соотношений (1.20), (2.10) и (2.21) характеристическое время релаксации не зависит от числа разбиений и зависит от длины макромолекулы  $M$  как

$$\tau_1 \sim M^{zv}. \quad (2.28)$$

В формуле (2.26) коэффициент при последнем члене  $G_v$  зависит от скаляра  $\rho_j^v \rho_j^v$  и коэффициента внутренней вязкости. Если  $\gamma_v = 0$ , то

$$G_\alpha = \frac{1}{4\mu\lambda_\alpha}. \quad (2.29)$$

Для больших значений коэффициента внутренней вязкости, когда  $\gamma_v \gg 1$ ,

$$\begin{aligned} G_v = \frac{1}{6} \rho_j^v \rho_j^v + \frac{1}{9\gamma_v} \rho_j^v \rho_j^v (5 - 2\lambda_v \mu \rho_j^v \rho_j^v) + \\ + \frac{1}{27\gamma_v^2} \rho_j^v \rho_j^v [35 - 56\lambda_v \mu \rho_j^v \rho_j^v + 12(\lambda_v \mu \rho_j^v \rho_j^v)^2]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

## 2.6. Релаксационные уравнения

Рассмотренная в предыдущем разделе функция распределения (2.26) позволяет в стационарном случае вычи-

слить моменты, например, моменты второго порядка

$$\langle e_i^v e_k^v \rangle = \int W e_i^v e_k^v \{d\rho\}, \quad \langle \rho_i^v \rho_k^v \rangle = \int W \rho_i^v \rho_k^v \{d\rho\}.$$

В общем случае моменты удобнее определять, исходя из уравнений, которые могут быть найдены непосредственно из диффузионного уравнения (2.25) [21, 28, 30].

Например, умножая уравнение (2.25) на  $\rho_i \rho_k$  (для простоты написания индекс моды опущен) и интегрируя по всем переменным, находим релаксационное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \rho_i \rho_k \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot \frac{3}{2\mu\lambda} \left( \langle e_i e_k \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \\ - \frac{1}{\tau'} \left( \langle \rho_i \rho_k \rangle - \frac{3}{2\mu\lambda} \langle e_i e_k \rangle \right) + \\ + v_{ij} \langle \rho_j \rho_k \rangle + v_{kj} \langle \rho_j \rho_i \rangle - \frac{2\gamma}{1 + \gamma} \langle \rho_i \rho_k e_j e_s \rangle v_{js}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Здесь появляются два времени релаксации: первое  $\tau_\alpha$ , определенное формулой (2.27), относится к ориентационным процессам; второе  $\tau'_\alpha = (1 + \gamma_\alpha)\tau_\alpha$  — к деформационным процессам.

Действительно, умножая уравнение (2.25) на  $\rho^2$  и интегрируя по всем переменным, или же непосредственно суммируя уравнение (2.31) с одинаковыми индексами, находим

$$\frac{d\langle \rho^2 \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau'} \left( \langle \rho^2 \rangle - \frac{3}{2\mu\lambda} \right) + \frac{2}{1 + \gamma} \langle \rho_s \rho_j \rangle \gamma_{sj}. \quad (2.32)$$

Это уравнение описывает только деформацию макромолекулярного клубка и потому  $\tau'$  есть время релаксации деформационного процесса. Чтобы выделить ориентационный процесс, запишем теперь моменты в виде

$$\begin{aligned} \langle \rho_i \rho_k \rangle &= \langle \rho^2 \rangle \langle e_i e_k \rangle, \\ \langle \rho_i \rho_k e_j e_s \rangle &= \langle \rho^2 \rangle \langle e_i e_k e_j e_s \rangle. \end{aligned}$$

Тогда уравнение (2.31) с учетом записанного уравнения с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости определяет релаксационное ориентационное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d\langle e_i e_k \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left( \langle e_i e_k \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + v_{ij} \langle e_j e_k \rangle + \\ + v_{kj} \langle e_j e_i \rangle - \frac{2\gamma}{1 + \gamma} \langle e_i e_k e_j e_s \rangle \gamma_{js}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Таким образом,  $\tau_v$  есть время релаксации ориентационного процесса, а  $\tau'_v$  — время релаксации деформационного процесса, связанного с  $v$ -й модой движения. Принимая во внимание характер движения при возбуждении  $v$ -й моды, можно сказать также, что  $\tau_v$  является поперечным, а  $\tau'_v$  — продольным временем релаксации. Это утверждение приобретает смысл для больших номеров  $v$ .

Отметим, что при отличной от нуля внутренней вязкости, система уравнений для моментов оказывается незамкнутой: в уравнения для момента второго порядка входят моменты четвертого порядка и т.д. Эта ситуация встречается в теории релаксации суспензии жестких частиц [30]. Кстати, уравнение (2.33) при  $\gamma \rightarrow \infty$  совпадает

ет с релаксационным уравнением для ориентации предельно вытянутых эллипсоидов вращения [30, с. 58].

В отличие от описанной ситуации система для моментов (2.31) замкнута в случае, если внутренней вязкостью можно пренебречь. Это обстоятельство позволяет найти моменты в виде разложения в ряд при малых градиентах скорости.

В стационарном случае разложение имеет вид

$$\langle \rho_i^a \rho_k^a \rangle = \frac{1}{2\mu\lambda_a} \{ \delta_{ik} + 2\tau_a \gamma_{ik} + 2\tau_a^2 [2\gamma_{ij}\gamma_{jk} + (1 + Z_a)(\omega_{ij}\gamma_{jk} + \omega_{kj}\gamma_{ji})] \}, \quad (2.34)$$

где

$$Z_a = \frac{2}{5}\gamma_a, \quad \gamma_a \ll 1, \\ Z_a = \frac{4}{27}(9 - 42\gamma_a^{-1} + 245\gamma_a^{-2}), \quad \gamma_a \gg 1.$$

Можно полагать, что  $Z$  является монотонно возрастающей функцией  $\gamma$  и по необходимости аппроксимировать ее какой-либо удобной функцией.

Отметим, что в силу указанной ранее возможной зависимости коэффициента  $\gamma$  от градиентов скорости выражения для моментов справедливы только с точностью до членов второго порядка.

### 3. Вязкоупругость разбавленных растворов

Разбавленный раствор полимера можно представить как совокупность макромолекулярных клубков, взвешенных в вязкой жидкости, тензор напряжений которой при деформировании имеет вид

$$\sigma_{ik}^0 = -p\delta_{ik} + 2\eta^0\gamma_{ik} \quad (3.1)$$

и задача состоит прежде всего в вычислении тензора напряжений суспензии макромолекулярных клубков.

#### 3.1. Тензор напряжений

Пусть  $n$  — плотность числа клубков. Поскольку каждую макромолекулу схематизируем  $N+1$  броуновской частицей, то в единице объема содержится  $n(N+1)$  броуновская частица — число достаточно большое для того, чтобы ввести макроскопические переменные для системы броуновских частиц: плотность

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum m \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \rangle = m(N+1)n(\mathbf{x}, t) \quad (3.2)$$

и плотность импульса

$$\rho v_j(\mathbf{x}, t) = \sum m \langle u_j^a \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \rangle. \quad (3.3)$$

В выражениях (3.2) и (3.3) суммирование выполняется по всем частицам в единице объема, усреднение — по ансамблю реализаций случайной силы.

Для того чтобы определить тензор напряжений движущейся системы броуновских частиц, рассмотрим, следуя методам, развитым в теории жидкости [31], изменение плотности импульса

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho v_j = -\frac{\partial}{\partial x_i} \sum m \langle u_j^a u_i^a \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \rangle + \sum \left\langle m \frac{du_j^a}{dt} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \right\rangle \quad (3.4)$$

и запишем правую часть этого выражения в дивергентной форме. Для преобразования второго слагаемого к необходимой форме воспользуемся уравнением динамики макромолекулы. Обращаясь к уравнению (2.19), умножаем его на  $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a)$ , суммируем по всем частицам макромолекулы и усредняем. Замечаем, что действующая на клубок со стороны жидкости средняя сила равна нулю, т.е. следует положить

$$\sum_a \langle (\mathbf{F}^a + \mathbf{\Phi}^a) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \rangle = 0.$$

Таким образом, для каждого клубка

$$m \sum_a \left\langle \frac{d\mathbf{u}^a}{dt} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \right\rangle = \sum_a \langle (\mathbf{K}^a + \mathbf{G}^a) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \rangle.$$

Далее, используем формальное разложение  $\delta$ -функции в ряд Тейлора около координаты центра масс  $a$ -й макромолекулы  $\mathbf{q}^a$ , ограничиваемся двумя членами разложения

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^a) - (r_k^a - q_k^a) \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^a)$$

и преобразуем записанную выше формулу к виду

$$-\frac{\partial}{\partial x_k} \sum_a \langle (K_j^a r_k^a + G_j^a r_k^a) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^a) \rangle.$$

В этом соотношении суммирование выполняется по частицам одной макромолекулы. Суммируя по всем макромолекулам и, пренебрегая статистической зависимостью координат центров масс макромолекулярных клубков от остальных координат, получаем выражение для второго слагаемого в (3.4) в дивергентной форме

$$\sum \left\langle m \frac{du_j^a}{dt} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^a) \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial x_k} n \sum_a \langle K_j^a r_k^a + G_j^a r_k^a \rangle.$$

Учитывая сделанные при этом предположения, выражение для первого слагаемого в (3.4) также следует записать в более удобном виде. Используя выражение для средней скорости и учитывая первый член разложения  $\delta$ -функции, находим

$$m \sum \langle u_j^a u_i^a \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^a) \rangle = nm \sum_a \langle (u_j^a - v_j)(u_i^a - v_i) \rangle + \rho v_i v_j.$$

Под знаком производной в преобразованной правой части (3.4) находится выражение для потока импульса, из которого вычитаем конвективный перенос импульса и находим тензор напряжений

$$\sigma_{kj} = -n \sum_a [m \langle (u_j^a - v_j)(u_k^a - v_k) \rangle + \langle K_k^a r_j^a + G_k^a r_j^a \rangle]. \quad (3.5)$$

Можно полагать, что выполняется локально-равновесное распределение по скоростям, что дает

$$\sigma_{jk} = -n(N+1)T\delta_{jk} + n \sum_a \langle K_j^a r_k^a + G_j^a r_k^a \rangle. \quad (3.6)$$

Определяемые этой формулой дополнительные напряжения возникают от различия скорости диффузии броуновской частицы  $w^a$  и средней скорости среды в той точке, где находится частица  $v^a$ . Это приводит к появлению объемных сил, которые для медленных движений

могут быть записаны в виде

$$\mathbf{F}^\alpha = -\zeta(\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{w}^\alpha).$$

Добавочные напряжения после усреднения приобретают вид

$$-n\zeta \sum \langle (v_i^\alpha - w_i^\alpha) r_k^\alpha \rangle,$$

где скобки означают усреднение по функции распределения координат всех частиц. После определения скорости диффузии записанное выражение приводит к результату, указанному выше.

Далее удобно перейти к нормальным координатам, определенным соотношением (1.12). При специальном выборе матрицы внутреннего трения, рассмотренной во втором разделе, имеем

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + n \sum_{v=1}^N [2\mu T\lambda_v \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - T\delta_{ik} + \zeta \gamma_v \langle e_k^v e_i^v \dot{\rho}_j^v \dot{\rho}_j^v \rangle].$$

В последнем слагаемом можно выполнить усреднение по скоростям и заменить  $\dot{\rho}_j^v$  средней скоростью  $\psi_j^v$ . С учетом того, что  $\langle e_k e_i \rho_j \ln W \rangle = -3 \langle e_i e_k \rangle$  находим [28]

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + \frac{1}{2} n\zeta \sum_{v=1}^N \left[ \frac{1}{\tau_v'} \left( \langle \rho_i^v \rho_k^v \rangle - \frac{3}{2\mu\lambda_k} \langle e_i^v e_k^v \rangle \right) + \frac{1}{\tau_v} \frac{3}{2\mu\lambda_k} \left( \langle e_i^v e_k^v \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + \frac{2\gamma_v}{1+\gamma_v} \langle \rho_i^v \rho_k^v e_j^v e_j^v \gamma_{js} \rangle \right], \quad (3.7)$$

где времена релаксации  $\tau_v$  и  $\tau_v'$  определены ранее.

Чтобы определить тензор напряжений всей системы — разбавленного раствора полимера, к выражениям (3.5)–(3.7), определяющим напряжения в континууме броуновских частиц, следует добавить напряжения (3.1) в растворителе — вязкой жидкости. Тензор напряжений разбавленного раствора полимера выражается через моменты — дополнительные переменные, которые обсуждались в предыдущей главе. Система уравнений для моментов в случае, когда макромолекула характеризуется внутренней вязкостью, оказывается незамкнутой, первые из цепочки уравнений для моментов приведены ранее (см. формулы (2.31) и (2.33)).

Выражения для тензора напряжений (3.7) вместе с уравнениями для моментов и уравнениями непрерывности и движения составляют основу динамики разбавленных растворов полимеров. Эта система уравнений может быть использована для изучения течения разбавленных растворов в различных экспериментальных ситуациях. В последующих параграфах этой главы будут рассмотрены некоторые простые случаи с тем, чтобы продемонстрировать применимость полученных выражений к разбавленным растворам, указать область их применимости и уточнить выражения для собственных значений  $\gamma_v$ , которые были введены ранее как феноменологические постоянные.

### 3.2. Характеристики линейной вязкоупругости

Изучение реакции системы в простом случае, когда градиенты скорости не зависят от координат и меняются по закону

$$\gamma_{ik} \sim e^{-i\omega t}$$

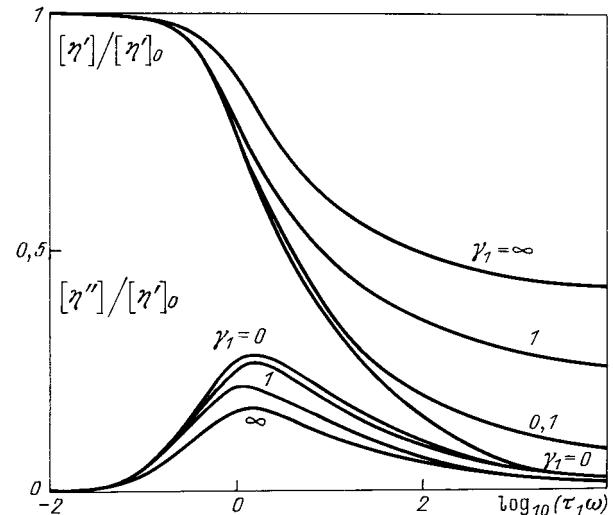


Рис. 3. Зависимость действительной (верхние кривые) и мнимой (нижние кривые) частей коэффициента сдвиговой вязкости от безразмерной частоты для непротекаемого ( $zv = 1, 5$ ,  $\Theta = 0, 5$ ) клубка. Цифры у кривых — значения внутренней вязкости  $\gamma_1$

при различных частотах деформирования  $\omega$ , дает важную информацию о релаксационных процессах в системе.

В этом случае выражение (3.7) с привлечением выражений для моментов, вычисляемых из уравнений (2.31) и (2.33), в линейном приближении определяет [28] напряжение в разбавленном растворе полимеров

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 2\eta(\omega)\gamma_{ik},$$

где  $\eta(\omega)$  — комплексный коэффициент сдвиговой вязкости с компонентами

$$\eta'(\omega) = \eta^0 + nT \sum_{v=1}^N \frac{\tau_v}{1 + \gamma_v} \times \frac{1}{5} \left[ 2\gamma_v + \frac{3(1 + \gamma_v)}{1 + (\tau_v \omega)^2} + \frac{2}{1 + (\tau_v' \omega)^2} \right],$$

$$\eta''(\omega) = nT \sum_{v=1}^N \tau_v^2 \omega \cdot \frac{1}{5} \left[ \frac{3}{1 + (\tau_v \omega)^2} + \frac{2}{1 + (\tau_v' \omega)^2} \right]. \quad (3.8)$$

Поскольку градиент скорости связан с градиентом перемещений соотношением  $v_{12} = -i\omega\lambda_{12}$ , то вместо динамической вязкости может быть использована другая характеристика: динамический модуль. Компоненты упомянутых комплексных величин связаны соотношением

$$G' - iG'' = -i\omega(\eta' + i\eta'').$$

При изучении линейного отклика удобно рассматривать независимые от концентрации и вязкости растворителя величины — характеристическую вязкость и характеристический модуль

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0 c}, \quad [G] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{G - i\eta^0 \omega}{nT}, \quad (3.9)$$

где  $\eta^0$  — вязкость растворителя,  $c = nMN_A^{-1}$  — весовая концентрация полимера ( $N_A$  — число Авогадро).

На рис. 3 показана зависимость характеристической вязкости по (3.8) от безразмерной частоты  $\tau_1 \omega$  при различных значениях параметров теории, которые по-

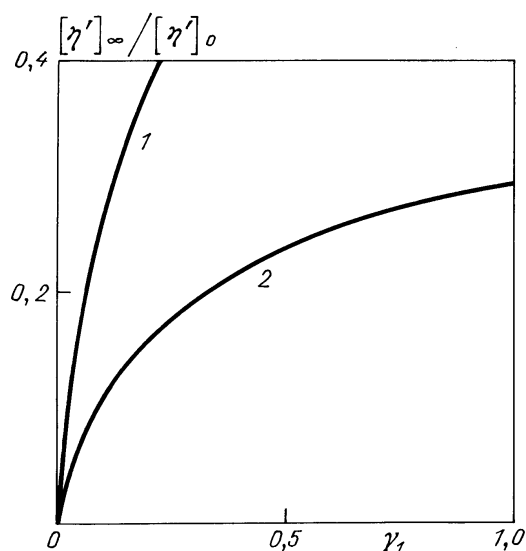


Рис. 4. Зависимость отношения предельных значений характеристической вязкости от коэффициента внутренней жесткости макромолекулярного клубка при значениях параметров  $zv = 1,5$ ,  $\Theta = 0,5$  по теории [32] — кривая 1 и по теории [28] — кривая 2

явились в формулах зависимости коэффициента внутримолекулярного трения и введенных ранее времен релаксации от номера моды

$$\tau_\alpha = \tau_1 \alpha^{-zv}, \quad \tau'_\alpha = \tau_\alpha (1 + \gamma_\alpha), \\ \gamma_\alpha = \gamma_1 \alpha^\Theta, \quad \alpha = 1, 2, \dots \ll N.$$

Значения показателей в записанных выражениях могут быть предварительно оценены по зависимости предельных значений характеристической вязкости при малых и больших частотах от длины макромолекулы

$$[\eta]_0 = \frac{nT}{c\eta^0} \sum_\alpha \tau_\alpha \sim M^{zv-1}, \quad (3.10)$$

$$[\eta]_\infty = \frac{2nT}{5c\eta^0} \sum_\alpha \frac{\tau_\alpha \gamma_\alpha}{1 + \gamma_\alpha} \sim M^{zv-1-\Theta}. \quad (3.11)$$

Отметим, что случай  $\gamma_1 = 0$ ,  $zv = 2$ , соответствующий идеально гибкой протекаемой макромолекуле, воспроизводит зависимости, указанные Раузом [4]. При малых значениях внутренней вязкости  $\gamma$  из выражений (3.8) следуют результаты, найденные Петерлином [32]. Результаты для произвольного значения внутренней вязкости указаны в работе [28]. На рис. 4 представлено сопоставление результатов. Бесконечные значения отношения предельных значений демонстрируют неадекватность теории Петерлина в области больших значений внутренней вязкости.

### 3.3. Начальная характеристическая вязкость

Характеристическое значение коэффициента вязкости при малых частотах позволяет оценить роль объемных эффектов и гидродинамического взаимодействия в динамике макромолекулы, влияющих по формуле (3.10) на зависимость обсуждаемой величины от молекулярного веса (длины макромолекулы)

$$[\eta]_0 = KM^{zv-1}. \quad (3.12)$$

Теоретические оценки значения  $zv - 1$  (см. табл. I) лежат в пределах от 0,5 (непротекаемый гауссов клубок)

до 1,11 (протекаемый клубок с объемным взаимодействием). Сводку эмпирических значений  $K$  и показателя степени для различных полимеров и различных растворителей можно найти в публикациях [8, 15]. Некоторые значения приведены в табл. II. Эмпирические значения показателя  $zv - 1$  не превышают 0,9, что свидетельствует о существенной непротекаемости макромолекулярного клубка в потоке.

Для непротекаемого клубка характеристическую вязкость (3.10) можно представить в виде

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M}, \quad (3.13)$$

где  $\langle S^2 \rangle$  — усредненный квадрат радиуса инерции клубка, а экспериментальное значение постоянной  $\Phi$ , именуемой постоянной Флори, равно [8]

$$\Phi = 2,66(\pm 0,1) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Рассмотрение характеристической вязкости (3.13) позволяет в этом случае интерпретировать слабый раствор макромолекул как суспензию твердых недеформируемых шариков с радиусом, близким к значению среднеквадратичного радиуса инерции.

Начальная характеристическая вязкость (3.10) не зависит от характеристик внутримолекулярного трения, однако это следствие упрощающих предположений. На примере гантели показано [2], что если одновременно учитывать внутреннюю вязкость и анизотропию гидродинамического взаимодействия, то в выражение для вязкости вида (3.10) входят характеристики этих величин. Этот результат должен появиться и для модели субцепей при учете анизотропии гидродинамического взаимодействия.

Отметим, что установленное однажды для некоторого полимера соотношение типа (3.11) используется для определения молекулярного веса полимера по характеристической вязкости [15].

### 3.4. О механизме внутримолекулярной вязкости

Особый интерес при изучении влияния внутримолекулярного трения на динамику макромолекулы в вязкой жидкости представляют предельное значение характеристической вязкости, определенное выражением (3.11), которое при малых значениях начальной характери-

Таблица II. Значения постоянных в зависимости (3.12)

Полимер	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^4$ , дл г <sup>-1</sup>	$zv - 1$
Полистирол	Бензол	25	0,42	0,774
—	Циклогексан	35	8,4	0,5
Полиметил-метакрилат	Хлороформ	25	0,34	0,83
Полиизобутилен	Толуол	25	8,7	0,56
—	Бензол	24	10,7	0,5
Полибутадиен	Циклогексан	20	360	0,70
Полиизопрен (натуральный каучук)	—	20	300	0,7
Полиметил-силоксан	Толуол	25	73,6	0,72
—	Бромцикло-гексан	28	5,6	0,5

ческой вязкости  $\gamma \ll 1$ , можно переписать как

$$[\eta']_{\infty} = \frac{2}{5} \frac{nT}{c\eta^0} \zeta(zv - \Theta) \tau_1 \gamma_1, \quad (3.14)$$

где  $\zeta(x)$  — дзета-функция Римана.

Экспериментальные исследования [33, 34] свидетельствуют, что предельная характеристическая вязкость для данного полимергомологического ряда не зависит от длины макромолекулы и вида растворителя.

Поскольку  $\tau_1 \sim M^{zv}$ ,  $n \sim M^{-1}$ ,  $\gamma_1 \sim M^{-\Theta}$ , то из (3.14) и из факта независимости предельной характеристической вязкости от длины макромолекулы следует соотношение

$$\Theta - zv + 1 = 0. \quad (3.15)$$

Из факта независимости предельной характеристической вязкости от вида растворителя следует, что величина  $\gamma_1$  не зависит от вязкости растворителя, что означает, что размерная характеристика "внутреннего" трения макромолекулы  $\zeta\gamma_1$  пропорциональна вязкости растворителя и "внутреннее" трение не является только внутренним. На основе эмпирических исследований вывод о существенном вкладе растворителя во внутримолекулярную вязкость был сообщен недавно [35] и обозначен как "эффект модификации растворителя".

То, что предел характеристической вязкости при больших частотах не равен нулю, свидетельствует о наличии внутримолекулярных (с учетом молекул растворителя) релаксационных процессов с временами релаксации, меньшими по сравнению с обратной частотой измерения. Истинный предел равен, конечно, нулю, и иногда эксперимент обнаруживает ступеньку при частоте  $\omega_s$ , что свидетельствует о наличии релаксационного процесса со временем релаксации  $\tau \sim \omega_s^{-1}$ . Это явление может быть описано включением релаксирующей внутримолекулярной вязкости [27].

На рис. 5 приведена зависимость коэффициента вязкости от частоты, полученная при учете внутримолекулярного релаксационного процесса с временем релаксации  $\tau$ . Можно надеяться, что изучение внутримолекулярных релаксационных процессов с феноменологической точки зрения будет способствовать установлению детального механизма быстрых релаксационных процессов в полимерах, хотя, несомненно, в области больших частот необходимо использовать более детальные модели макромолекулы.

### 3.5. Динамический модуль

Здесь сопоставляются вычисленные по формулам (3.8)—(3.9) значения характеристического модуля с соответствующими экспериментальными значениями.

Рис. 6 демонстрирует, что при определенных значениях наибольшего времени релаксации  $\tau_1$  и значениях показателя  $zv$  и  $\Theta$  теория хорошо воспроизводит экспериментальные зависимости для предельно разбавленных растворов полимеров [36—39].

Отметим еще раз, что значения идентифицирующих постоянных однозначно определяются предельными значениями характеристической вязкости и могут быть оценены независимо, так что можно заключить, что в области сравнительно малых частот схематиза-

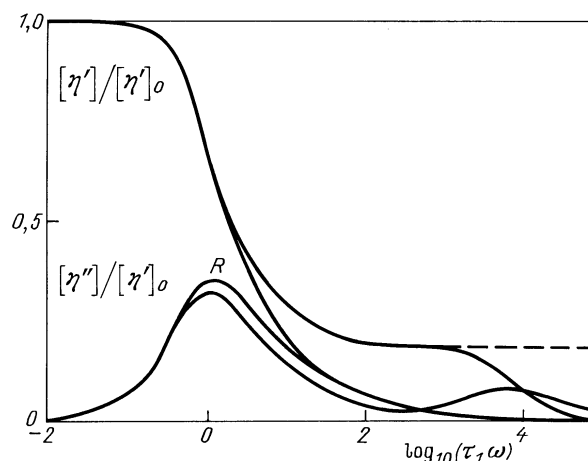


Рис. 5. Зависимость действительной и мнимой составляющих характеристической вязкости от безразмерной частоты. Кривые вычислены при  $\gamma_1 = 0,1$  и значении  $\tau/2\tau_1 = 10^{-5}$ . Пунктирная линия изображает продолжение зависимости по теории Петерлина [32]. Кривые с буквой  $R$  изображают зависимости по теории Рауза ( $zv = 2, \Theta = 0$ )

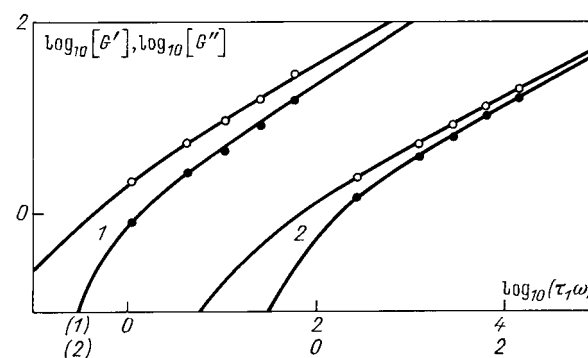


Рис. 6. Зависимость характеристического динамического модуля для растворов полистирола в декалине (1) и в толуоле (2) от частоты. Точки — экспериментальные значения по [39]. Теоретические кривые построены при  $zv = 1,788$ ,  $\tau_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  с для случая 1 и при  $zv = 1,5$ ,  $\tau_1 = 8,35 \cdot 10^{-4}$  для случая 2

ция макромолекулы субцепью с учетом внутримолекулярного трения, объемных эффектов и гидродинамического взаимодействия позволяет объяснить зависимость вязкоупругого поведения разбавленных растворов полимеров от молекулярного веса, температуры и частоты. В области малых частот описание является универсальным. Для описания зависимости динамического модуля от частоты в области больших частот следует использовать другие, более детальные модели, рассмотренные, например, в работах [5, 40, 41] и позволяющие описывать мелкомасштабные движения цепи.

Для иллюстрации в табл. III приведены некоторые данные, характеризующие разбавленные растворы полимеров.

### 3.6. Нелинейные эффекты при простом сдвиге

Использованные в теории предположения о замене некоторых истинных значений средними равновесными делают полученные результаты приемлемыми только при малых растяжениях макромолекулярного клубка и, соответственно, малых градиентов скорости: результаты

Таблица III. Характеристическая вязкость и наибольшие времена релаксации разбавленных растворов

Система	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho^0, \text{г см}^{-3}$	$\eta^0, \text{пуаз}$	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta], \text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$\tau_1 \cdot 10^4, \text{с}$
Полистирол в декалине [36]	16	0,8868	0,0295	8,6	76	0,35
Полистирол в ди-2-этилгексилфталате [36]	22	0,9827	0,678	8,6	—	7,59
Полистирол в $\alpha$ -хлор-нафталине [36]	25	1,195	0,0315	8,6	197	1,26
Полистирол в арохлоре 1232 [36]	25	1,269	0,142	8,6	183	3,98
—	25	1,269	0,142	4,1	111	1,2
1,4 полибутадиен в $\alpha$ -хлор-нафталине [37]	25	—	0,0312	2,2	200	0,26
—	25	—	0,0312	9,1	510	2,75
1,4 полибутадиен в декалине [37]	25	—	0,0245	9,1	510	2,14
Поли- $\alpha$ -метилстирол в $\alpha$ -хлор-нафталине [38]	25	—	0,0315	14,3	252	2,0
Поли- $\alpha$ -метилстирол в декалине [38]	25	—	0,0245	14,3	135	0,79
Полистирол в декалине [39]	15	0,887	0,0287	180	300	23
Полистирол в толуоле [39]	20	0,867	0,0059	180	3100	69

для моментов справедливы с точностью до членов второго порядка по градиентам скорости.

При малых градиентах скорости в стационарном случае выражение для тензора напряжений, как следует из уравнений (2.31) и (3.7), имеет вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 2\eta^0\gamma_{ik} + \frac{1}{2}n\zeta \sum_{v=1}^N (v_{ij}\langle\rho_j^v\rho_k^v\rangle + v_{kj}\langle\rho_j^v\rho_i^v\rangle). \quad (3.16)$$

Это выражение позволяет вычислять напряжения с точностью до членов третьего порядка по градиентам скорости.

Рассмотрим случай сдвигового движения, когда задана и постоянна одна из компонент тензора градиента скорости, именно  $v_{12} \neq 0$ . Этот случай близок к ситуациям, которые, как правило, реализуются при экспериментальном изучении растворов полимеров [15]. В этом случае, для того чтобы реализовать такое течение, необходимо, чтобы к системе были приложены напряжения, причем не только сдвиговое напряжение  $\sigma_{12}$ , как для случая линейной вязкой жидкости, но и нормальные напряжения, так что для рассматриваемого случая тензор напряжений имеет вид

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

На опыте обычно измеряют сдвиговое напряжение  $\sigma_{12}$  и разности нормальных напряжений  $\sigma_{11} - \sigma_{33}$  и  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ .

При заданном движении уравнение (3.16) вместе с определением моментов второго порядка (2.34) определяет ненулевые компоненты тензора напряжений, что позволяет записать коэффициент сдвиговой вязкости и разности нормальных напряжений

$$\eta = nT \sum_{v=1}^N \tau_v [1 - Z_v(\tau_v v_{12})^2], \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{11} - \sigma_{33} &= nT \sum_{v=1}^N (\tau_v v_{12})^2, \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= 0. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Для гибких цепей ( $\gamma_1 = 0$ ) вязкость или, что все равно, характеристическая вязкость, как следует из формул (3.17), не зависит от градиента скорости. Для цепей с внутренней вязкостью, вязкость уменьшается с увеличением градиента скорости. Характер изменения может

быть оценен. Легко видеть из формул (2.34), что при больших значениях  $\gamma_v$  значение  $Z_v$  не превосходит  $4/3$  и потому в суммы выражения (3.17), в которые входит  $Z_v$ , существенный вклад вносят лишь первые члены сумм и потому для больших молекулярных весов можно полагать, что

$$Z_v \sim \gamma_v = \gamma_1 v^\Theta, \quad \Theta > 0, \quad \gamma_1 \sim M^{-\Theta}.$$

С учетом соотношения (3.15), по которому  $\Theta = zv - 1$ , зависимость коэффициента вязкости (3.17) от молекулярной массы можно записать в виде

$$\eta - \eta_0 \sim M^{2zv} v_{12}^2.$$

По теоретической оценке показателя степени (см. табл. I)  $zv$  изменяется от 1,5 (непротекаемый, гауссов клубок) до 2,11 (протекаемый клубок с объемными взаимодействиями). Эмпирические оценки показателя  $zv$  по формуле (3.19) для растворов, в которых клубки близки к невозмущенным, дают показатель степени  $2zv \approx 3$  [15, 42].

Заметим, что на примере гантели [2] показано, что совместный учет внутренней вязкости и анизотропии гидродинамического взаимодействия приводит к появлению не равной нулю второй разности нормальных напряжений  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ . Поскольку внутренняя вязкость может быть оценена, например, по динамическим измерениям, то этот эффект может служить для оценки анизотропии гидродинамического взаимодействия в молекулярном клубке.

#### 4. Оптическая анизотропия

Полимеры и их растворы при течении становятся оптически анизотропными, что связано с тем, что оптически анизотропные части макромолекулы звенья и сегменты ориентируются потоком, а весь макромолекулярный клубок деформируется в потоке. Указанное явление с привлечением результатов теории широко используется для изучения строения и свойств макромолекул [15].

##### 4.1. Тензор диэлектрической проницаемости

При рассмотрении оптической анизотропии исходим из тензора диэлектрической проницаемости системы  $\varepsilon_{ik}$ , который определяется (см., например, [43]) соотношением

$$\varepsilon_{ik} E_k = E_i + 4\pi P_i, \quad (4.1)$$

где  $E_k$  — средняя напряженность электрического поля, действующего в среде,  $P_i$  — поляризация единицы объема системы, которая выражается через поляризуемости составляющих элементов системы.

Используем упомянутую ранее в разделе 1.1 эвристическую модель: каждая макромолекула состоит из  $z$  сегментов и находится среди молекул растворителя. Пусть молекулы растворителя обладают изотропной поляризуемостью  $\alpha_0$ , а сегмент — анизотропной поляризуемостью  $\alpha_{ik}$ . В системе координат, связанной с сегментом, тензор анизотропии диагонален и, предполагаем, имеет осевую симметрию, так что  $\alpha_{22} = \alpha_{33}$ . В любой другой системе координат тензор поляризуемости сегмента имеет вид

$$\alpha_{ik} = c_{is}c_{ks}\alpha_{ss},$$

где  $c_{is}$  — косинус угла между  $i$ -й осью лабораторной системы и  $s$ -й осью молекулы.

Каждая молекула растворителя вносит изотропный вклад в вектор поляризуемости, а вклад каждого сегмента макромолекулы анизотропен и выражается формулой

$$\beta_s = c_{si}c_{ki}\alpha_{ii}F_k = \left[ \alpha\delta_{sk} + \Delta\alpha \cdot \left( c_{s1}c_{k1} - \frac{1}{3}\delta_{sk} \right) \right] F_k,$$

где  $\alpha = (\alpha_{11} + 2\alpha_{22})/3$ ,  $\Delta\alpha = \alpha_{11} - \alpha_{22}$ .

Действующее на сегмент истинное молекулярное поле  $\mathbf{F}$  отличается от среднего поля  $\mathbf{E}$ , поскольку размеры сегментов имеют молекулярные масштабы.

С учетом всех молекул и сегментов, обозначая  $nz$  и  $m$  соответственно, плотности числа сегментов и числа молекул растворителя ( $n$  — плотность числа макромолекул), после усреднения по ориентациям сегментов получаем

$$P_s = (nza\delta_{sk} + nz\Delta\alpha \cdot a_{sk} + m\alpha_0\delta_{sk})F_k, \quad (4.2)$$

где введено обозначение для среднего значения произведений направляющих косинусов сегмента по отношению к лабораторной системе координат — тензор ориентации  $a_{sk} = \langle c_{s1}c_{k1} \rangle - \delta_{sk}/3$ . Внутреннее поле  $F_k$  для сегментов и для молекул растворителя полагаем одинаковым.

Далее используется простое предположение, что все положения молекул и сегментов равновероятны и потому, следуя традиции [44], записываем выражение для внутреннего поля, как поля внутри сферической полости

$$F_i = E_i + \frac{4\pi}{3}P_i. \quad (4.3)$$

Соотношения (4.1)–(4.3) определяют тензор диэлектрической проницаемости системы, записанный ниже с точностью до членов второго порядка по тензору ориентации

$$\begin{aligned} \epsilon_{ik} = & \epsilon_0\delta_{ik} + 4\pi n z \Delta\alpha \cdot \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right) a_{ik} + \\ & + \frac{1}{2} \left[ 1 - \epsilon_0 + 4\pi \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^3 \right] (4\pi n z \Delta\alpha)^2 \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \times \\ & \times a_{ij}a_{lj}\delta_{ik} + \frac{1}{3} (4\pi n z \Delta\alpha)^2 \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^3 a_{il}a_{lk}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

В первом приближении учет внутреннего поля по Лоренцу эквивалентен умножению на множитель

$$\left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^2$$

— результат хорошо известный [44] для изотропных систем. Во втором приближении главные оси тензора диэлектрической проницаемости не совпадают, вообще говоря, с главными осями тензора ориентации.

В соответствии со смыслом употребляемых исследователями анизотропии [15] терминов эффекты, связанные с членами первого порядка в (4.4), можно назвать эффектами собственной анизотропии, а эффекты второго порядка — эффектами анизотропии микроформы. Легко видеть, что интересные ситуации могут возникнуть при  $\Delta\alpha < 0$ : в этом случае коэффициенты при членах первого и второго порядка имеют различные знаки.

#### 4.2. Поляризуемость макромолекулярного клубка

Записанная в предыдущем разделе формула (4.4) определяет тензор диэлектрической проницаемости через среднюю ориентацию некоторых равномерно распределенных анизотропных элементов, которые здесь мы интерпретируем как сегменты Куна модели макромолекулы, описанной в разделе 1.1, и теперь мы обсудим особенности, возникающие при переходе к рассмотрению разбавленного раствора полимера, в котором сегменты макромолекулы не распределены равномерно, а сосредоточены в макромолекулярных клубках.

Каждую макромолекулу мы по-прежнему считаем разбитой на  $N$  субцепей, и, используя формулу, связывающую тензор средней ориентации сегментов макромолекулы  $a_{jk}$  с расстоянием между концами цепи [6–8], приходим в первом приближении из (4.4) к указанному в работе [45] выражению для тензора диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_0\delta_{ik} + n\Gamma \left( \langle r_i^z A_{xy} r_k^z \rangle - \frac{1}{3} \langle r_j^z A_{xy} r_j^z \rangle \delta_{ik} \right), \quad (4.5)$$

где  $n$  — плотность числа макромолекул в растворе, матрица  $A$  имеет вид (1.8), а коэффициент анизотропии макромолекулярного клубка  $\Gamma$  в случае, если макромолекула моделируется свободно-сочлененной цепью сегментов Куна, имеет вид

$$\Gamma = 4\pi\Delta\alpha \cdot \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{3N}{5z l^2},$$

где  $z$  — число сегментов Куна в макромолекуле.

Анизотропия макромолекулы вычислена для других моделей цепи. Известны выражения для коэффициента анизотропии для случая, когда макромолекула схематизировалась непрерывной нитью (модель персистентной длины) [46, 47], а также для случая задания микроструктуры макромолекулы. В последнем случае коэффициент анизотропии макромолекулы выражается через поляризуемости связей и другие микрохарактеристики макромолекулы [6–8].

Выражение для тензора диэлектрической проницаемости (4.5) в нормальных координатах, вводимых

соотношениями (1.12), приобретает вид

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + n\Gamma \sum_{\alpha=1}^N \lambda_{\alpha} (\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle - \frac{1}{3} \langle \rho_j^{\alpha} \rho_j^{\alpha} \rangle \delta_{ik}). \quad (4.6)$$

При учете эффектов исключенного объема следует также учесть возможный эффект экранировки внутренних сегментов макромолекулярного клубка и этот эффект тем больше, чем длиннее макромолекула, так что ковариантное относительно разбиений на субцепи выражение для коэффициента анизотропии имеет вид

$$\Gamma = 4\pi A\alpha \cdot \left( \frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{3N^{2\nu}}{5\langle R^2 \rangle}. \quad (4.7)$$

Зависимость коэффициента поляризуемости от длины макромолекулы может отклоняться от зависимости, которая следует из формулы (4.7)

$$\Gamma \sim M^{-2\nu}. \quad (4.8)$$

Выражение для тензора диэлектрической проницаемости (4.6) справедливо только в первом приближении по ориентациям сегментов и описывает, как говорят [15], анизотропию системы, связанную с собственной анизотропией сегментов. Чтобы учесть анизотропию микроформы, следует обратиться к членам второго порядка выражения (4.4).

Приведенные выше выражения справедливы для растворов полимеров любой концентрации и не зависят от предположений, которые делаются при вычислении моментов. Теперь остается только воспользоваться выражениями для моментов, чтобы получить зависимость тензора диэлектрической проницаемости от градиентов скорости.

### 4.3. Анизотропия при стационарном сдвиговом течении

Выражения для тензора диэлектрической проницаемости (4.6) справедливы для течений произвольного вида. Однако изучение оптической анизотропии полимерных систем часто [15] производится при простом сдвиге, когда градиенты скорости  $v_{12} \neq 0$ . При этом изучаемая система становится, вообще говоря, "трехосным диэлектрическим кристаллом" с отличными от нуля компонентами тензора диэлектрической проницаемости.

Тензор диэлектрической проницаемости при этом недиагонален, но приводится к диагональному виду поворотом вокруг оси 3 на угол  $\chi$ , определяемый формулой

$$\tan 2\chi = \frac{2\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}. \quad (4.9)$$

Экспериментально определяется угол гашения  $\chi$  и разности показателей преломления (величина двулучепреломления) в различных главных направлениях. Для луча, распространяющегося в направлении 3 и 1, находим соответственно

$$\begin{aligned} n_1 - n_2 &= \frac{1}{2\bar{n}} [(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})^2 + 4\varepsilon_{12}^2]^{1/2}, \\ n_2 - n_3 &= \frac{1}{2\bar{n}} (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}), \end{aligned} \quad (4.10)$$

где  $\bar{n}$  — среднее значение показателя преломления.

Теперь по формуле (4.6) мы можем выписать компоненты тензора диэлектрической проницаемости, воспользоваться выражениями для моментов (2.34) и определить с точностью до членов второго порядка градиентную зависимость указанных выше величин

$$\begin{aligned} n_1 - n_2 &= S \sum_{v=1}^N \tau_v v_{12}, \\ n_2 - n_3 &= -S \sum_{v=1}^N Z_v (\tau_v v_{12})^2, \\ \tan 2\chi &= \frac{1}{2Av_{12}}, \quad \chi = \frac{\pi}{4} - Av_{12}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

где введено обозначение для безразмерной независимой от числа разбиений величины

$$S = \frac{n\Gamma}{2\bar{n}\mu} \sim M^{-1}. \quad (4.12)$$

При установлении зависимости этой величины от длины макромолекулы можно экспериментально определить влияние экранирующего эффекта.

В соотношениях (4.11) введена также называемая характеристическим углом [15] величина

$$A = \frac{1}{2} \frac{\sum_v (1 + Z_v) \tau_v^2}{\sum_v \tau_v}.$$

При малых значениях внутренней вязкости справедливо соотношение  $Z_v = (2/5)\gamma_v$  и потому, зная зависимость времени релаксации и коэффициента внутренней вязкости от номера моды, с помощью дзета-функции  $\zeta(x)$  записываем

$$A = \frac{1}{2} \frac{\tau_1}{\zeta(zv)} \left[ \zeta(2zv) + \frac{2}{5} \gamma_1 \zeta(2zv - \Theta) \right].$$

Первое слагаемое пропорционально вязкости растворителя  $\eta^0$ , второе — внутренней вязкости (кинетической жесткости) макромолекулы, так что измерение анизотропии раствора с различными растворителями позволяет оценить значение

$$\tau_1 \gamma_1 \sim M^{z\nu - \Theta}. \quad (4.13)$$

С учетом указанной ранее зависимости (см. формулу (3.15)) показатель степени в (4.13) равен единице, что согласуется с эмпирическими результатами [15, 48]

$$\tau_1 \gamma_1 \sim M^{1 \pm 1,2}.$$

Отметим, что при больших градиентах скорости в эксперименте при  $\Gamma < 0$  наблюдаются так называемые аномальные зависимости величины двулучепреломления и угла гашения от градиента скорости [49—51], свидетельствующие о несовпадении главных осей тензора средней ориентации оптической анизотропии. Для интерпретации этого явления следует прежде всего обращаться к нелинейным по ориентации выражениям (типа (4.4)) для тензора диэлектрической проницаемости.



#### 4.4. Осциллирующее двулучепреломление

При рассмотрении оптической анизотропии при осциллирующем градиенте скорости  $\gamma_{ik} \sim e^{-i\omega t}$  ограничиваются обычно [52] линейным приближением. При этом тензор диэлектрической проницаемости может быть представлен в виде

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} - 2\bar{n}S(\omega)\gamma_{ik}, \quad (4.14)$$

где введен комплексный динамо-оптический коэффициент  $S(\omega) = S'(\omega) + S''(\omega)$ , характеризующий поведение системы.

При сдвиговом движении для рассматриваемого случая формулы (4.9) и (4.10) определяют

$$\chi = \frac{\pi}{4}, \quad \Delta n = n_1 - n_2 = -S(\omega)v_{12}, \quad n_2 - n_3 = 0.$$

Из выражения для тензора диэлектрической проницаемости (4.6) и уравнения для моментов (2.31) следует выражение для динамо-оптического коэффициента с компонентами

$$S'(\omega) = S \sum_{\alpha=1}^N \tau_{\alpha} \cdot \frac{1}{5} \left[ \frac{3}{1 + (\tau_{\alpha}\omega)^2} + \frac{2}{1 + (\tau'_{\alpha}\omega)^2} \right],$$

$$S''(\omega) = S \sum_{\alpha=1}^N \tau_{\alpha}^2 \omega \cdot \frac{1}{5} \left[ \frac{3}{1 + (\tau_{\alpha}\omega)^2} + \frac{2(1 + \gamma_{\alpha})}{1 + (\tau'_{\alpha}\omega)^2} \right]. \quad (4.15)$$

Величина  $S$  определена формулой (4.12).

В случае, если внутримолекулярной вязкостью пренебрегаем ( $\gamma_1 = 0$ ), зависимость динамо-оптического коэффициента от частоты совпадает с аналогичной зависимостью коэффициента сдвиговой вязкости (см. формулы (3.8) и рис. 3). При учете внутримолекулярной вязкости ( $\gamma_1 \neq 0$ ) зависимости динамо-оптического коэффициента также останутся похожими на зависимости, изображенные на рис. 3, с той, однако, разницей, что предел действительной части динамо-оптического коэффициента при больших частотах равен нулю. Сравнение указанных двух величин дает возможность из опыта оценить значение внутримолекулярного трения в динамике макромолекулы.

В литературе приведены зависимости динамо-оптического коэффициента от частоты для предельно разбавленных растворов [55], которые интересно сопоставить с зависимостями по формулам (4.15).

Приведенные здесь теоретические результаты [53] обобщают результаты [54] на более общий случай, когда учитываются объемные взаимодействия, а параметры внутренней вязкости принимают произвольные значения.

#### Заключение

Разбавленные растворы полимеров являются уникальным примером системы с медленными релаксационными процессами. Изучение такой системы демонстрирует важность введенного в термодинамике необратимых процессов понятия внутренней термодинамической переменной для описания поведения системы.

Как уже отмечали во введении, приведенные результаты справедливы для растворов с предельной концентрацией полимера ( $c \rightarrow 0$ ) и для случаев, когда растворитель является вязкой жидкостью, т.е. при пренебрежении

релаксационными процессами в растворителе, что возможно, если время релаксации растворителя  $\tau$  мало по сравнению с характерным временем релаксации макромолекулы

$$\tau \ll \tau_1.$$

В теоретическом отношении интересен также случай, когда характерные времена внешнего и внутреннего сопротивления  $\tau$  сопоставимы с временами релаксации макромолекулы (при  $\tau = 0$  говорят о вязкости растворителя и внутримолекулярной вязкости).

Задача такого рода возникает при рассмотрении динамики макромолекулы в неразбавленной системе. Естественной основой для изучения этой проблемы является аппарат немарковских случайных процессов, использование которого приводит к неожиданным и интересным результатам, обсуждаемым в обзоре [56]. Так, оказалось, что в отличие от рассмотренного в настоящем обзоре случая из обобщенного уравнения динамики макромолекулы следует наличие нескольких релаксационных ветвей, причем различные явления определяются различным набором релаксационных ветвей. При рассмотрении вязкоупругого поведения оказывается, что вычисленное главное время релаксации реакции системы совпадает с первоначальным заданным временем релаксации внешнего и внутреннего сопротивления, иными словами, теория вязкоупругости оказывается самосогласованной по времени релаксации.

При рассмотрении теплового движения макромолекулы появляется некоторая внутренняя промежуточная длина  $\xi$  такая, что характер смещения макромолекулы и составляющих ее частиц непостоянен: при смещениях на расстояния  $l < \xi$  движение более свободно, коэффициент диффузии меньше, чем при смещениях на расстояния  $l > \xi$ . Макромолекула оказывается локализованной около своего первоначального положения. Эта особенность теплового движения макромолекулы в системе перепутанных, слабо связанных макромолекул постулировалась ранее исследователями [57] и описывалась качественно введением "трубки" с радиусом  $\xi$ , внутри которой макромолекула может совершать так называемые рептационные движения.

Изучение динамики макромолекулы на основе обобщенного уравнения с учетом последующего характера внешнего и внутреннего сопротивления привело к созданию последовательной теории динамического поведения концентрированных растворов полимеров в случае предельных концентраций ( $c \rightarrow 1$ ).

Автор признателен Г.Р. Иваницкому за замечания, сделанные при чтении рукописи.

#### Список литературы

1. Kuhn W., Kuhn H. *Helv. Chim. Acta*. **26**, 1394 (1943); **28**, 97, 1533 (1945); **29**, 71, 609 (1946).
2. Алтухов Ю.А. *Ж. прикл. мех. и техн. физики* № 3, 101 (1986).
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. *Докл. АН СССР* **62**, 239 (1948).
4. Rouse P.E. *J. Chem. Phys* **21**, 1272 (1953).
5. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. *Физическая кинетика макромолекул* (Л., Химия, 1986).
6. Волькенштейн М.В. *Конфигурационная статистика полимерных цепей* (М., Л., Изд-во АН СССР, 1959).
7. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. *Конформации макромолекул* (М.: Наука, 1964).

8. Flory P. *Statistics of Chain Molecules* (New York, Interscience Publishers, 1969).
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976).
10. Dean P. *J. Inst. Math. Appl.* No. 3, 98 (1967).
11. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул* (М.: Наука, 1989).
12. Алхимов В.И. *УФН* **161** (9), 133 (1991).
13. Gabay M., Garel T. *J. Phys. (Paris) Lett.* **39**, 123 (1978).
14. Flory P.J. *Principles of polymer chemistry* (New York, Cornell Univ. Press, 1953).
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. *Структура макромолекул в растворах* (М.: Наука, 1964).
16. Kirkwood J.G., Riseman J. *J. Chem. Phys.* **16**, 565 (1948).
17. Al-Noami G.F., Martinez-Mekler G.C., Wilson C.A. *J. Phys. (Paris) Lett.* **39**, 373 (1978).
18. Ottinger H.Ch. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics* **33**, 53 (1989).
19. Ottinger H.Ch. *Phys. Rev. A* **41**, 4413 (1990).
20. Lancaster P. *Theory of matrices* (New York; London, 1969).
21. Покровский В.Н., Чупринка В.И. *Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа* № 6, 13 (1973).
22. Cerf R. *J. de Phys et Radium* **19**, 122 (1958).
23. Peterlin A. *Polymer Letters* **10**, 101 (1972).
24. Macinnes D.A. *J. Pol. Sci.: Polymer Phys. Ed.* **15**, 465, 657 (1977).
25. De Gennes P.G. *J. Chem. Phys.* **66**, 5825 (1977).
26. Adelman S.A., Freed K.F. *J. Chem. Phys.* **67**, 1380 (1977).
27. Волков В.С., Покровский В.Н. *Высокомолекул. соед.* **Б 20**, 834 (1978).
28. Покровский В.Н., Тонких Г.Г. *Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа* № 1, 138 (1988).
29. Chandrasekhar S. *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
30. Покровский В.Н. *Статистическая механика разбавленных суспензий* (М.: Наука, 1978).
31. Грей П. Кинетическая теория явлений переноса в простых жидкостях. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория* (М.: Мир, 1971), с. 136.
32. Peterlin A. *J. Polymer Sci.: Part A-2* **5**, 179 (1967).
33. Noordermeer Ja. W.M., Ferry J.D., Nemoto N. *Macromolecules* **8**, 672 (1975).
34. Cooke B.J., Matheson A.J. *J. Chem. Soc.: Faraday Trans. II* **72**, 679 (1976).
35. Schrag J.L. et al. *J. Non-Cryst. Solids* **131—133**, 537 (1991).
36. Johnson R.M., Schrag J.L., Ferry J.D. *Polymer J. (Japan)* **1**, 742 (1970).
37. Osaki K., Mitsuda G., Johnson R., Schrag J., Ferry J.D. *Macromolecules* **5**, 17 (1972).
38. Osaki K., Schrag J., Ferry J.D. *Macromolecules* **5**, 144 (1972).
39. Rosser P.W., Schrag J.L., Ferry J.D. *Macromolecules* **11**, 1060 (1978).
40. Присс Л.С., Попов В.Ф. Молекулярная теория вязко-упругих свойств полимеров. В кн. *Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений* (М.: ВИНТИ, 1975).
41. Присс Л.С., Гамлицкий Ю.А. *Высокомолекул. соед.* **А 25**, 1316 (1983).
42. Lohmander U. *Macromolekul. Chem.* **72**, 159 (1964).
43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982).
44. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978).
45. Zimm B.H. *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
46. Готлиб Ю.Я. *Высокомолекул. соед.* **6**, 389 (1964).
47. Згаевский В.Э., Покровский В.Н. *Ж. прикл. спектроскоп.* **12**, 312 (1970).
48. Будтов В.П. *Вестник ЛГУ* № 4, 47 (1966).
49. Фрисман Э.В., Цветков В.Н. *Докл. АН СССР* **97**, 647 (1954).
50. Фрисман Э.В., Цветков В.Н. *Ж. техн. физики* **29**, 212 (1959).
51. Цветков В.Н., Штенникова И.Н. *Высокомолек. соед.* **2**, 649 (1960).
52. Lodge T.P., Schrag J.L. *Macromolecules* **17**, 352 (1984).
53. Покровский В.Н., Кокорин Ю.К. *Высокомолекул. соед.* **А 29**, 2173 (1987).
54. Thurston G.B., Peterlin A. *J. Chem. Phys.* **46**, 4881 (1967).
55. Lodge T.P., Miller J.W., Schrag J.L. *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **20**, 1409 (1982).
56. Покровский В.Н. *УФН* **162** (5), 87 (1992).
57. De Gennes P.G. *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
58. Хакен Г. *Синергетика* (М.: Мир, 1985).
59. Shlesinger M.F., Zaslavsky G.M., Klafter J. *Monthly Nature* **1** (1), 45 (1993).
60. Shinbort T., Grebogi C., Ott E., Yorke J.A. *Monthly Nature* **1** (6), 50 (1993).

## LOW-FREQUENCY DYNAMICS OF DILUTE SOLUTIONS OF LINEAR POLYMERS

V.N. Pokrovsky

*Institute of Economics and Statistics, Moscow  
119501, Moscow, Russian Federation  
Tel. (095) 259-2261*

The results of theory of relaxation of macromolecules and dynamics of dilute solutions of linear polymers are reviewed. The effects of internal viscosity, volume and hydrodynamic interactions are taken into account. Viscoelasticity and optic birefringence of the system are considered. Typical peculiarities of behavior of dilute polymer solutions are discussed.

Bibliography — 60 references

*Received 21 January 1993*