

Rouse—Zimm模型的本征值及其 物料函数微机计算程序包*

陈金凤 陈一泓 许元泽

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 旨在建立和形成一套微机化的高分子稀溶液结构流变学——Rouse-Zimm模型本征值及其函数、物料函数的求解数学模型程序包。此方法具有方便、灵活、通用性强的特点。用计算机辅助研究结构与性质参数之间的关系。

关键词 稀溶液结构流变学、本征值及其函数、物料函数、微机计算程序包

1 引言

在聚物流体结构流变学中, 稀溶液的结构流变学理论发展得比较充分。作为高分子稀溶液结构模型之一的 Rouse—Zimm模型, 能够定量地描述实际柔性线性链高分子, 并将流变性质与可测的大分子结构参数联系起来^[1]。以往, Rouse-Zimm模型的本征值及其函数的计算都在大型计算机上^[2,3], 在微型机上实现的一体化, 即从计算到求解, 直至作出曲线图形, 尚未见报道。

2 计算方法

现有的高分子稀溶液结构模型, 都是抓住高分子运动的某些本质进行模型抽象。Rouse最早运用正交座标变换法, 将珠簧链的运动方程的求解, 归结为求 $N \times N$ 阶实对称矩阵的本征值问题。同时, Rouse模型提供的最重要的工作是精确计算松弛时间 τ_p , 而由一组松弛时间可决定物料函数; 确定松弛时间 τ_p 的关键是算出本征值 λ_p ^[1], λ_p 由下列矩阵的特征方程所决定:

$N \times N$ 阶实对称矩阵

$$B = [B_{pq}] \quad p, q = 1, 2, 3, \dots, N \quad (1)$$

矩阵元素

$$B_{pq} = H_{pq} - H_{q-1,p} - H_{q,p-1} + H_{q-1,p-1} \\ = B_{qp} \quad (2)$$

对角线元素

$$H_{ii} = 1 \quad (3)$$

$$H_{ij} = h^* \left(\frac{2}{|i-j|} \right)^{1/2} \quad (i \neq j) \quad (4)$$

$$h^* = (12\pi^3)^{-1/2} f(\eta_s b)^{-1} \approx 0.00 \rightarrow 0.58 \quad (5)$$

$$i, j = 0, 1, 2, \dots, N$$

其中, h^* 为流体力学相互作用因子; N 为高分子链段数; f 为链段阻力系数。可以看到, h^* 和 N 是决定本征值的仅有参数。程序设计只要给出 h^* 和 N 的值, 将自动产生 $N \times N$ 阶实对称矩阵 (见程序A框图)。输入 h^* (由一些作者精确计算过, 它的范围最大由0.00到



陈金凤 实验师, 电大计算机应用专业毕业。从1981年开始从事计算机在化学中的应用, 主要是数据库方面的工作, 有微型计算机化学信息检索、化学结构的WLN线性编码在计算机中的转换、高分子材料数据库—工程塑料数据库系统 (汉字DBASE III管理) 等, 已

有论文报告。

* 本工作为高分子物理开放实验室基金资助

0.58^(3,4,52)和 N 值,程序根据公式(3)、(4)计算导出实对称矩阵元素。因为在实对称矩阵中,上三角元素与下三角元素相等,故在程序中增加元素转置功能,再根据公式(2)算出矩阵 B 。然后,调解实对称矩阵程序计算

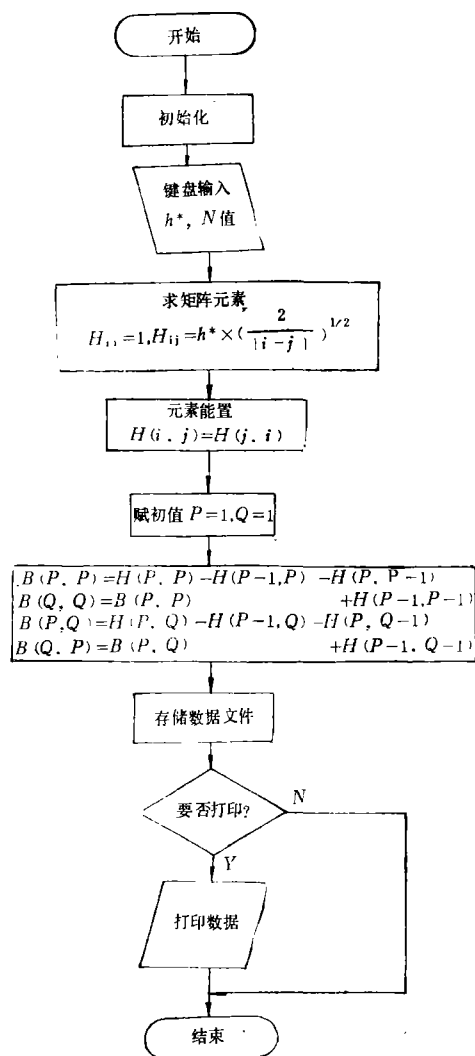


图 1 程序设计 A 框图

得出本征值。根据本征值计算其本征值函数和物料函数。一些重要的本征值函数和物料函数如下:

本征值函数

$$S_1 = \sum_{p=1}^N \lambda_p^{-1} \quad (1)$$

$$S_m = \lambda_{m,n}^{-1} \quad (2)$$

$$S_2 = \sum_{p=1}^N \lambda_p^{-2} \quad (3)$$

$$S_3 = \sum_{p=1}^N \frac{m\lambda_p}{\lambda_p^2 + m^2\omega^2} \quad (4)$$

$$S_4 = \sum_{p=1}^N \frac{m^2\omega}{\lambda_p^2 + m^2\omega^2} \quad (5)$$

$$S_5 = \sum_{p=1}^N \frac{m\lambda_p}{(\lambda_p - 2m\dot{\epsilon})(\lambda_p + m\dot{\epsilon})} \quad (6)$$

物料函数

$$\text{粘度 } \eta = \eta_s + nmkTS_1 \quad (1)$$

$$\text{最大松弛时间 } \tau_{\max} = mS_m \quad (2)$$

$$\text{第一法向应力系数 } \varphi_1 = 2nm^2kTS_2 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{特性动态粘度 } \eta' &= \eta_s + nkTS_3 \\ G'' &= \omega\eta' \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{特性动态模量 } \eta'' &= nkTS_4 \\ G' &= \omega\eta'' \end{aligned} \quad (5)$$

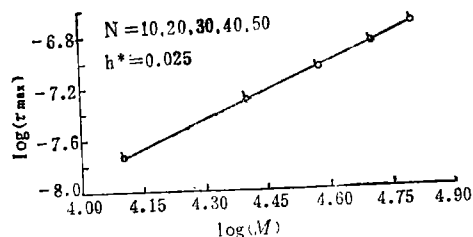
$$\text{拉伸粘度 } \eta_c = 3\eta_s + 3nmkTS_5 \quad (6)$$

式中

$$m = 9.64 \times 10^{-4} \times \frac{\eta_s \times k_\theta}{T}, \quad \eta_s \text{ 为溶剂粘度, } k_\theta \text{ 单位分子量的无扰尺寸; } T \text{ 为绝对温度; } k \text{ 为玻尔兹曼常数; } n \text{ 为单位内的分子数; } \omega \text{ 为角频率; } \dot{\epsilon} \text{ 为拉伸速率。}$$

再由物料函数计算值作出曲线图,表征物料函数与结构参数之间的关系,代替以往的手工过程。

再由物料函数计算值作出曲线图,表征物料函数与结构参数之间的关系,代替以往的手工过程。

图 2 最大松弛时间 $\tau_{\max}$ 与分子量 M 的关系

整个过程为由57个程序组成的程序包。

(1)求 $N \times N$ 阶实对称矩阵,程序A;(2)解矩阵计算本征值,程序B;(3)计算本征值函数、

物料函数,程序 C、D; (4)作图显示程序 E。其中 3 个是用高级 Basica 语言具体编写(程序 A、C、D)。求解 $N \times N$ 阶实对称矩阵的本征值程序调用清华大学服本^[6],对它略加改动。作图程序引自现有的 Plot 程序^[7]。程序执行,人机对话方式。函数计算由于其涉及的物理量较多,选用菜单方式。各计算结果采用数据文件方式存储,或打印或再取读数据,不用人工干预。程序执行可按顺序,也可单独作系列运算。直至作图显示,系列化较强,可在 IBM 系列机以及具有 Basica 语言的计算机上运行。

3 结果及讨论

一般来说,在大中型计算机中不难解出实对称矩阵的本征值,但应用微型机计算, $N \times N$

阶实对称矩阵的大小受内存空间的限制,却具有方便、易操作、费用低和通用性强的优点。程序调试经反复及系列计算,结果验证与现有文献所发表的数据相比^[4],精确度仅相差万分之一(见表 1 计算结果)。

此外, Rouse-Zimm 模型预测的一些重要流变性质,例如,最大松弛时间 $\tau_{\max}$ 对弹性量 S_2 和粘性量 S_1 的贡献,当 N 很大时, $\tau_{\max}$ 的贡献趋向于一个常数,这说明,松弛时间谱的结构不随分子量而改变^[1]。本实验室旨在建立和形成一套较完整的微机化的高分子稀溶液结构流变学——Rouse 模型的本征值及其函数、物料函数的数学运算程序包,用较小的 N 的阶阵 (80×80) 的本征值计算,求得较高分子量的动态力学性质^[1](例如粘度等),用计算机代替人

表 1 计算的本征值结果例

本征值: $N=70$ $H^*=0.075$

3.392322E-03	1.183303E-02	2.429395E-02	4.053852E-02	6.035378E-02			
8.362073E-02	0.1102119	0.1400321	0.172977	0.2089561	0.2478704	0.2896277	
0.3341292	0.3812778	0.4309694	0.4831029	0.5375683	0.5942599	0.6530623	0.7138606
0.7765387	0.8409762	0.9070495	0.9746313	1.043596	1.113815	1.185157	1.257486
1.330671	1.404571	1.479058	1.553987	1.629224	1.704629	1.78006	1.855385
1.930465	2.00516	2.079334	2.152848	2.225577	2.29738	2.368124	2.437688
2.505942	2.572761	2.638026	2.70161	2.763408	2.823302	2.881185	2.93695
2.990498	3.041729	3.090545	3.136871	3.180609	3.221691	3.260033	3.295571
3.32824	3.357976	3.38473	3.408449	3.429102	3.446633	3.461024	3.472244
3.480276	3.485097						

工辅助研究结构与性质参数之间的关系。

4 参考文献

- 1 许元泽. 高分子结构流变学. 成都:四川教育出版社, 1988, 124
- 2 Hsu Y T, Schummer P. Rheol. Acta. 1983, (12): 22
- 3 Robert L Sammler, John L Schrag. RRC

Report 82, University of Wisconsin, June, 1982

- 4 Lodge A S, and Wu. Y. RRC Report 16, University of Wisconsin, 1970
- 5 Hsu Y. Dissertation F fur M. RWTH Aachen, 1981
- 6 张巨洪等. Basic 语言程序库. 北京: 清华大学出版社, 1983, 233
- 7 Sigma-Plot Program, Publication Quality Graphs for the Scientist, Vers. 3. 0, 1986

The Program Package of Microcomputer on the Calculation of Eigenvalues and Material Functions for Rouse-Zimm Model

Chen Jinfeng, Chen Yihong and Xu Yuanze

(Institute of Chemistry, Academy of Science, Beijing 100080)

Summary The structural rheology of dilute polymer solutions has been developed successfully. It is worth of producing a package of program for calculating the material functions of rheological models on microcomputer.

In the present work, the eigenvalues and material functions for Rouse-Zimm model have been calculated. We can use package to study the relationship between the structural parameters and rheological property.

Key Words Structural rheology of dilute solutions, Eigenvalue and material functions, Program package of microcomputer

(上接第115页)

- | | |
|--|----------------------------------|
| 工.1990,2:8 | 40 实开昭, 61-80018.1986 |
| 28 刘庆普, 哈润华, 胡金生.天津化工.1990, 3:10 | 41 实开昭, 60-175227.1985 |
| 29 潘松汉, 黎国康, 王真智, 王贞.广州化学.1990, 4:63 | 42 实开昭, 60-34821.1985 |
| 30 增田房义.高分子加工.1982, 31(6):273 | 43 实开昭, 61-59634.1986 |
| 31 于素竹, 曹爱丽, 徐德恒, 熊红志, 刘卫东.天津化工.1990, 3:23 | 44 特开昭, 58-105915.1983 |
| 32 曾利容, 姚克俊.油田化学.1986, 3(2):98 | 45 特开昭, 58-61744.1983 |
| 33 余毓增.上海化工.1990, 1:19 | 46 王有禄.精细石油化工.1986, 1:20 |
| 34 黄德绣, 薛永青.高分子材料科学与工程.1991, 1:105 | 47 解通成, 田玉珠.油田化工.1986, 3(3):142 |
| 35 增田房义.Japan Chem. Week.1985, 26:3 | 48 蔡永源.天津化工.1987, 3:34 |
| 36 尾田洋之.高分子加工.1973, 22(2):90 | 49 特开昭, 59-120160.1984 |
| 37 实开昭, 60-69115.1985 | 50 特开昭, 59-189855.1984 |
| 38 实开昭, 60-185259.1985 | 51 特开昭, 60-158861.1985 |
| 39 实开昭, 58-105912.1983 | 52 山路功.ポリマーダイシスト.1984, 36(10):17 |
| | 53 59-145277.1984 |
| | 54 昭, 56-124404.1981 |
| | 55 特开昭, 60-30329.1985 |

Recent Progress in Super Absorbent Resin

Ji Hongjian, Zhang Wanxi, Pan Zhenyuan and Che Jitai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun 130022)

Summary The recent progress in super absorbent resin has been reviewed. The content includes: (1)the preparation of super absorbent resin; (2) structure and property characterization of super absorbent resin; (3)the application fields of super absorbent resin.

Key words Super absorbent resin, Graft copolymer, Water absorption