

УДК 541.64:532.77

**ЭФФЕКТ МАКСВЕЛЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ БОЛЬШИХ ГРАДИЕНТАХ СКОРОСТИ**

Айзенберг И.Б., Эскин Л.Д.

Найдена асимптотика угла ориентации и двулучепреломления в растворе жестких анизотропных частиц (макромолекул) в случае большого градиента скорости (рассматривается модель двумерного потока частиц). Устанавливается условие применимости полученных формул и возможность их использования для определения размеров частиц. Из найденных формул следует монотонность теоретических кривых угла ориентации и двулучепреломления при больших градиентах скорости. Полученные аналитические выражения сопоставляются с результатами вычисления угла ориентации на ЭВМ.

Эффект Максвелла — двулучепреломление в растворе, возникающее за счет ориентации анизотропных частиц (макромолекул) ламинарным потоком, — является одним из основных средств изучения структуры полимеров и коллоидных частиц. Предполагая, что главная ось жесткой частицы, имеющей форму эллипсоида вращения, находится в плоскости ламинарного потока (двумерный случай), направленного вдоль оси x ($u_x=u_z=0$) и обладающего постоянным градиентом скорости $g=\partial u_x/\partial y$ вдоль оси y (начало системы координат совпадает с центром частицы), будем иметь следующее уравнение для угловой функции распределения $\rho(\phi, t)$ макромолекул в растворе [1]

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2} + \sigma \frac{\partial}{\partial \phi} ((1+b \cos 2\phi) \rho), \quad (1)$$

где $\tau=D, t$ (D — коэффициент вращательной диффузии), $\sigma=g/2D$, $b=(1-p^2)/(1+p^2)$ (p — отношение геометрических осей эллипсоида), ϕ — угол, образованный осью частицы с направлением потока.

Стационарная функция распределения $\rho(\phi)$ удовлетворяет уравнению

$$\partial \rho / \partial \phi + \sigma (1 + b \cos 2\phi) \rho = c(\sigma), \quad (2)$$

где $c(\sigma)$ — некоторая константа. Двойное лучепреломление по функции $\rho(\phi)$ вычисляется с помощью формулы [1]

$$\Delta n = \frac{2\pi N(\gamma_1 - \gamma_2)}{n} f(\sigma, b), \quad (3)$$

где N — число макромолекул в единице объема раствора, $\gamma_1 - \gamma_2$ — фактор оптической анизотропии макромолекулы, n — показатель преломления растворителя, $f(\sigma, b) = \int_0^{2\pi} \cos 2\phi \rho(\phi + \phi_m) d\phi$ — фактор ориентации, ϕ_m — угол ориентации, т. е. точка максимума функции $\rho(\phi)$.

Для малых σ , т. е. при условии $g \ll D$, функция $\rho(\phi, \sigma)$ вычислялась в [2] (см. также [1]), что позволило получить удобные простые соотношения, связывающие наблюдаемые в эксперименте величины ϕ_m , Δn с

параметрами b , D_r , $\gamma_1 - \gamma_2$, характеризующими форму, вращательную подвижность и поляризуемость макромолекул. Однако полученных таким образом соотношений недостаточно для определения всех параметров N , $\gamma_1 - \gamma_2$, D_r и b , и при интерпретации экспериментальных данных по двулучепреломлению в потоке приходится независимо определять молекулярную массу M молекулы и коэффициент поступательной диффузии D , после чего b находится сопоставлением величин D , D_r , M .

Поэтому естественно поставить вопрос об использовании для определения структуры макромолекул результатов измерения двойного лучепреломления в растворе при больших градиентах скорости g , т. е. при условии $g \gg D_r$ (при этом следует учитывать, что в эксперименте можно использовать лишь докритические значения g с тем, чтобы не нарушать условие ламинарности потока). В работе [3], кроме того, указывалось также на важность изучения хода теоретических кривых угла ориентации $\varphi_m(\sigma)$ и двойного лучепреломления $\Delta n(\sigma)$ при больших g , поскольку измерения в этом случае более точны, чем в случае малых g . Задача вычисления φ_m , Δn при условии $g \gg D_r$ и решается в настоящей работе в случае двумерного потока и жестких макромолекул или коллоидных частиц, форма которых моделируется эллипсоидом вращения. Отметим, что численные расчеты угла ориентации φ_m и фактора ориентации f на ЭВМ в случае трехмерного движения частиц для ряда значений g/D_r , из интервала $0 \leq g/D_r \leq 200$ и некоторых b из интервала $-1 \leq b \leq 0$ проведены в [3] (см. также [1]), случай палочкообразных частиц в предположении их двумерного движения рассматривался в [4] как для малых, так и для больших g .

Считая начальное распределение частиц по углам равновероятным, будем иметь $\rho(\varphi, t) |_{t=0} = 1/2\pi$ и функция $\rho(\varphi, t)$ в силу уравнения (1), а вместе с ней и стационарное распределение оказываются периодическими с периодом π . Исходя из уравнения (2) нетрудно получить решение с периодом π

$$\rho(\varphi) = c(\sigma) \exp(-\sigma h(\varphi)) \left[\frac{e^{-\sigma\pi}}{1-e^{-\sigma\pi}} I(\pi, \sigma) + I(\varphi, \sigma) \right], \quad (4)$$

где $I(\varphi, \sigma) = \int_0^\varphi \exp \sigma h(u) du$, $h(u) = u + \frac{b}{2} \sin 2u$. Константа $c(\sigma)$ в уравнении (4) та же, что и в (2); она определяется из условия нормировки

$$2 \int_0^\pi \rho(\varphi) d\varphi = 1 \quad (5)$$

Угол ориентации φ_m в силу уравнения (2) удовлетворяет уравнению

$$\sigma(1+b \cos 2\varphi_m) \rho(\varphi_m) = c(\sigma) \quad (6)$$

С учетом периодичности $\rho(\varphi)$ формула (3) приводится к виду

$$\Delta n = \frac{4\pi N(\gamma_1 - \gamma_2)}{n} (I_1 \sin 2\varphi_m + I_2 \cos 2\varphi_m), \quad (7)$$

где $I_1 = \int_0^\pi \sin 2\varphi \rho(\varphi) d\varphi$; $I_2 = \int_0^\pi \cos 2\varphi \rho(\varphi) d\varphi$.

Для полноты отметим, что из формул (4)–(7) легко следуют хорошо известные в предельном случае малых σ ($g \ll D_r$) формулы для φ_m , Δn . В этом случае условие нормировки (5) дает $c(\sigma) \approx \sigma/2\pi$, а из формул (6) и (4) следует

$$\operatorname{tg} 2\varphi_m = 4D_r/g \quad (g \ll D_r), \quad (8)$$

так что при малых g $\varphi_m \approx \pi/4$. Из уравнения (7) с помощью формул (4) и (8) при $g \ll D$, находим

$$\Delta n = \frac{\pi N (\gamma_2 - \gamma_1) g b}{4nD_r} \quad (9)$$

Формулы (8), (9) применимы и в случае палочкообразных частиц, когда $b=-1$ и хорошо известны [1].

Цель нашей работы — рассмотрение противоположного предельного случая больших градиентов $g \gg D$, для эллипсоидальных частиц ($-1 < b < 1$), (отметим, что для палочкообразных частиц в случае $\sigma \gg 1$ соответствующие формулы отличаются от их аналогов для эллипсоидальных частиц). В данном разделе мы найдем асимптотику при $g \gg D$, функции $\rho(\varphi)$, затем этот результат применим для вычисления в этом предельном случае угла ориентации φ_m , двулучепреломление вычисляется ниже.

Прежде всего вычислим асимптотику при $\sigma \gg 1$ интеграла $I(\varphi, \sigma)$, для чего воспользуемся методом Лапласа [5], соответствующим образом модифицировав его. Поскольку для эллипсоидальной частицы $h'(u) = 1 + b \cos 2u > 0$, можно определить функцию $\psi(v)$ с помощью соотношения $h(\varphi - \psi(v)) = h(\varphi) - v$ и условия $\psi(0) = 0$, $\psi(v)$ разлагается в степенной ряд вида

$$\psi(v) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k(\varphi) v^k,$$

причем для первых трех коэффициентов этого разложения находим

$$\begin{aligned} b_1 &= 1/h'(\varphi), & b_2 &= h''/2h'^3, \\ b_3 &= (3h''^2 - h'h'')/3!h'^5 \end{aligned}$$

Сделав в интеграле $I(\varphi, \sigma)$ замену $u = \varphi - \psi(v)$, получим после простых преобразований

$$I(\varphi, \sigma) = \exp(\sigma h(\varphi)) \int_0^{\tilde{v}} e^{-\sigma v} \psi'(v) dv,$$

где \tilde{v} удовлетворяет уравнению $\psi(\tilde{v}) = \varphi$. С учетом равенства $h(0) = 0$ несложно найти, что $\tilde{v} = h(\varphi)$. Таким образом,

$$I(\varphi, \sigma) = \exp(\sigma h(\varphi)) \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{k! b_k(\varphi)}{\sigma^k} - k b_k(\varphi) \int_0^{\infty} e^{-\sigma v} v^{k-1} dv \right) \quad (10)$$

Имея коэффициенты b_1, b_2, b_3 , из уравнения (10) можно получить асимптотическое разложение $I(\varphi, \sigma)$, а следовательно, и $I(\pi, \sigma)$ с точностью до слагаемых вида $O(\sigma^{-4})$ (только столь высокая точность в асимптотике $I(\varphi, \sigma)$ обеспечивает, как будет видно из дальнейшего, возможность получения асимптотики φ_m и Δn). После подстановки асимптотических разложений для $I(\varphi, \sigma), I(\pi, \sigma)$ в уравнение (4) найдем окончательно

$$\begin{aligned} \rho(\varphi) &= \frac{c(\sigma)}{\sigma} \left[\frac{1}{h'} + \frac{h''}{\sigma h'^3} + \frac{3h''^2 - h'h''}{\sigma^2 h'^5} - e^{-\sigma h} \left(\frac{1}{h'} + \frac{h''(h+\sigma^{-1})}{h'^3} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(3h''^2 - h'h'')(h^2 + 2h\sigma^{-1} + 2\sigma^{-2})}{2h'^5} - \frac{1}{1+b} - \frac{4b}{\sigma^2(1+b)^4} \right) + O(\sigma^{-3}) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

(отметим, что в уравнении (11) необходимо удерживать слагаемые, содержащие множитель $e^{-\sigma h}$, так как $h(0) = 0$). Условие применимости

представления (11) для $\rho(\phi)$ в случае удлиненных частиц имеет вид: $\sigma(1+b)^2 \gg 1$, оно выполняется в тем более широкой области значений градиента g в окрестности $g=\infty$, чем менее удлиненной является частица; для палочкообразных частиц асимптотическое представление (11) вообще неприменимо и должно быть заменено другим.

Учитывая, что $\varphi_m=0$ (1) при $\sigma \rightarrow \infty$, из уравнения (6) для угла φ_m с помощью (11) получим

$$\frac{4b\varphi_m}{\sigma(1+b)^2} - \frac{4b}{\sigma^2(1+b)^3} + O(\sigma^{-1}\varphi_m^3 + \sigma^{-2}\varphi_m^2 + \sigma^{-3}) = \\ = \exp(-\sigma h(\varphi_m)) O(\varphi_m^4 + \sigma^{-1}\varphi_m^3 + \sigma^{-2}\varphi_m^2 + \sigma^{-3})$$

Нетрудно заметить, что решение этого уравнения имеет вид (при $b \neq 0$)

$$\varphi_m = \frac{1}{\sigma(1+b)} + O(\sigma^{-2}) \approx \frac{2D_r}{g(1+b)} \quad (12)$$

Таким образом, в отличие от случая малых градиентов ($g \ll D_r$) при больших градиентах ($g \gg D_r$) угол ориентации зависит от формы макромолекулы, и его измерение при больших g позволяет определить b , а следовательно, и p , если известен коэффициент вращательной диффузии.

Перейдем к вычислению двулучепреломления $\Delta n(\sigma)$ при $g \gg D_r$ (мы изложим здесь лишь схему рассуждений, опуская детали промежуточных выкладок). Прежде всего вычислим $c(\sigma)$ в уравнении (11) с учетом условия нормировки уравнения (5) для $\rho(\phi)$. При вычислении интеграла в уравнении (5) приходится вычислять как интегралы от слагаемых в правой части уравнения (11), не содержащих множителя e^{-sh} , так и интегралы от слагаемых, содержащих этот множитель. Для интегралов первого типа находим

$$\int_0^\pi \frac{d\Phi}{h'} = \frac{\pi}{(1-b^2)^{1/2}}, \quad \int_0^\pi \frac{h'' d\Phi}{h'^3} = 0, \quad \int_0^\pi \frac{3h''^2 - h'h''}{h'^5} d\Phi = -\frac{\pi b^2(4+b^2)}{2(1-b^2)^{5/2}}$$

Асимптотику интегралов второго типа снова вычисляем, применяя метод Лапласа. Оказывается, вклад этих интегралов имеет порядок $O(\sigma^{-3})$. В результате получаем для $c(\sigma)$ следующее представление:

$$c(\sigma) = \frac{\sigma(1-b^2)^{1/2}}{2\pi} \left(1 + \frac{b^2(4+b^2)}{2\sigma^2(1-b^2)^3} + O(\sigma^{-3}) \right), \quad (13)$$

Для вычисления Δn мы должны в силу уравнения (7) вычислить с помощью уравнений (11) и (13) интегралы I_1 и I_2 , для чего снова применяем метод Лапласа. Не останавливаясь на деталях выкладок, приведем окончательный ответ

$$I_1 = -\frac{b}{2\sigma(1-b^2)} + O(\sigma^{-3}), \\ I_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{(1-b^2)^{1/2}-1}{b} + \frac{b(4+b^2)}{2\sigma^2(1-b^2)^{5/2}} + O(\sigma^{-3}) \right].$$

С учетом формулы (12) для угла ориентации φ_m находим фактор ориентации

$$f(\sigma, b) = \frac{(1-b^2)^{1/2}-1}{b} + \frac{b}{\sigma^2(1-b^2)} \left[\frac{4+b^2}{2(1-b^2)^{1/2}} - \right. \\ \left. - \frac{2((1-b^2)^{1/2}+b)}{(1+b)((1-b^2)^{1/2}+1)} \right] + O(\sigma^{-3}) \quad (14)$$

Можно показать, что знак коэффициента при σ^{-2} в формуле (14) всегда совпадает со знаком b (т. е. выражение в квадратных скобках в формуле (14) всегда положительно). Таким образом, для удлиненных частиц ($-1 < b < 0$) двулучепреломление достигает насыщения при увеличении градиента, монотонно возрастаю, а для сжатых ($0 < b < 1$) — монотонно убывая, что и наблюдается в эксперименте. Значение фактора ориентации при насыщении ($\sigma = \infty$) в силу формулы (14) оказывается равным

$$f(\infty, b) = \frac{(1-b^2)^{\frac{p}{2}} - 1}{b} = \frac{p-1}{p+1} \quad (15)$$

Таким образом, из формулы (14) при $\sigma = \infty$ получаем хорошо известное соотношение (15), впервые полученное Куном [6] (см. также [7]). Сравнивая формулы (12) и (14), нетрудно заметить, что при возрастании градиента скорости фактор ориентации значительно быстрее стремится к своему предельному значению (15), чем угол ориентации φ_m к нулю.

Результаты сопоставления значений угла ориентации, вычисленных с помощью формулы (12) (двумерный случай), со значениями этого угла, полученными на ЭВМ в работе [3] для трехмерного случая, приведены ниже.

g/D_r	50	60	80	100	200
Формула (12)	5,73	4,77	3,58	2,86	1,43
Работа [3]	4,43	3,73	2,82	2,27	1,14

Поскольку в [3] рассматривались лишь значения параметра $g/D_r \leq 200$, то условию применимости полученных нами асимптотических представлений ($(g(1+b)^2/D_r) \gg 1$) достаточно хорошо удовлетворяет случай $p=2$ (в этом случае имеем $200(1+b)^2=32$; в других случаях, рассмотренных в [3], это условие применимости уже не выполняется для $g/D_r \leq 200$), поэтому выше приведены лишь результаты вычислений для $p=2$. Видно, что формула (12), выведенная для двумерной модели, дает для угла ориентации несколько большие значения, нежели вычисленные на ЭВМ для трехмерного случая. Качественно двумерная и трехмерная модели дают хорошо согласующиеся между собой результаты.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
31 VII 1979

Литература

1. В. Н. Цветков, В. З. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. C. Sadron, J. phys. rad., 8, 481, 1937.
3. H. Scheraga, J. E. Edsall, J. Gadd, J. Chem. Phys., 19, 1101, 1957.
4. P. Boeder, Z. Phys., 75, 258, 1932.
5. М. А. Евграфов, Асимптотические оценки и целевые функции, Физматгиз, 1962.
6. W. Kuhn, Z. phys. Chem., A161, 1, 1932.
7. В. Н. Цветков, М. Л. Сосинский, Ж. эксперим и теор. физики, 19, 543, 1949.

MAXWELL'S EFFECT IN POLYMER SOLUTIONS AT LARGE VELOCITY GRADIENTS

Aizenberg I. R., Eskin L. D.

Summary

For the two-dimensional flow of a solution containing rigid anisotropic particles (macromolecules) the asymptotic expressions for the orientation angle and birefringence have been found in the case of large velocity gradient. The condition of applicability of the formulas and the possibility of their employment for determination of particles dimensions were established. At large velocity gradients the monotony of theoretical curves for the orientation angle and birefringence resulted from the formulas obtained. The analytical expressions for orientation angle were compared with results of computer calculations.