ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34 1992 № 11

УДК 541.64 : 532.73

© 1992 г. И. Б. Айзенберг, Л. Д. Эскин

ОБ УГЛЕ ГАШЕНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ БОЛЬШИХ ГРАДИЕНТАХ СКОРОСТИ

Получена двучленная асимптотика угла гашения в сдвиговом ламинарном потоке суспензии жестких эллипсоидальных частиц при больших градиентах скорости потока. Указано условие применимости ее старшего члена. Развит метод определения размеров коллоидных частиц (макромолекул полимеров) по значениям угла гашения, измеренным при малых и больших градиентах скорости потока. Метод продемонстрирован на примере определения размеров частиц анизалдазина в растворах по экспериментальным кривым зависимости угла гашения от градиента скорости.

Изучение оптических свойств сильно разбавленных суспензий в сдвиговом потоке позволяет развить методы определения параметров, характеризующих форму, размеры, оптическую анизотропию макромолекул полимеров и коллоидных частиц, их подвижность в растворе. В работах [1, 2] был предложен эффективный метод определения размеров и магнитных свойств коллоидных частиц, основанных на сопоставлении результатов измерений ДЛП и угла гашения (угол между оптической осью раствора и направлением потока) (ориентации) в ламинарном сдвиговом потоке суспензии с ее ДЛП в стационарном магнитном поле. Метод использует соотношение Эйнштейна

$$D = kT/\eta W, \tag{1}$$

где D — коэффициент вращательной диффузии, η — вязкость дисперсионной среды. Коэффициент вращательного трения W коллоидной частицы, моделируемой вытянутым эллипсоидом вращения с полуосями b_1, b_2 ($b_1 > b_2$) связан с ее объемом V и коэффициентом удлиненности $p = b_1/b_2$ соотношением [3]

$$W = Vf(p), \tag{2}$$

где коэффициент асимметрии

$$f(p) = 8\left(p^2 - \frac{1}{p^2}\right)\left[\frac{2p^2-1}{p(p^2-1)^{1/2}}\ln\frac{p+(p^2-1)^{1/2}}{p-(p^2-1)^{1/2}} - 2\right]^{-1} \tag{3}$$

Измеряя угол гашения φ_m при очень малых градиентах скорости потока g (таких, что $\sigma = (g/2D) \ll 1$), можно из известного соотношения Петерлина — Стюарта

$$\operatorname{tg} 2\varphi_m = 3/\sigma \tag{4}$$

определить D. При небольших значениях g (когда $\sigma < 0{,}75$) применимо соотношение, уточняющее формулу (4)

$$\frac{\pi}{2} - 2\varphi_m = \frac{\sigma}{3}\left\{1 - \frac{\sigma^2}{27}\left[1 + \frac{24}{35}\left(\frac{1-p^2}{1+p^2}\right)^2\right] + \ldots\right\} \tag{5}$$

К сожалению, правая часть в выражении (5) мало чувствительна к изменению p (отметим, что величина $b = (1-p^2)/(1+p^2)$ заключена в

интервале $-1 < b < 1$), что не позволяет использовать это соотношение для определения p. В работе [1] для определения p предлагается использовать то, что отношение значения ДЛП при насыщении в потоке (т. е. при достаточно больших градиентах скорости, $\sigma \gg 1$) к его максимальному значению в магнитном поле зависит только от p и равно

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_m} = \frac{p-1}{p+1} \tag{6}$$

Таким образом, метод работы [1] позволяет по измеренным значениям угла гашения в потоке суспензии с очень малым градиентом скорости и ДЛП Δn в потоке с достаточно большим градиентом скорости и Δn_m в достаточно сильном магнитном поле определить с помощью формул (4) и (6) коэффициенты D и p, а затем с помощью соотношений (1)—(3) и объем V частицы. Имея V и p, из соотношения (7) для объема эллипсоида

$$V = \frac{4}{3}\pi b_1 b_2^2 = \frac{4\pi}{3p^2} b_1^3 \tag{7}$$

можно найти b_1, а затем и $b_2 = b_1/p$.

Возникает вопрос, нельзя ли определять размеры коллоидных частиц, не прибегая к измерениям ДЛП в магнитном поле? Ниже показывается, что геометрические размеры жестких коллоидных частиц, форма которых, как и в работе [1], моделируется эллипсоидом вращения, могут быть определены по результатам измерения угла гашения в потоке с малым и достаточно большим градиентом скорости g. С этой целью находится двучленная асимптотика φ_m при больших g, что позволяет указать условия применимости для φ_m приближения, даваемого первым членом асимптотики. В отличие от формулы (5) наше приближение (уравнение (15)) оказывается уже достаточно чувствительным к изменению параметра p и позволяет определять его по значению φ_m, измеренному при больших градиентах скорости (в условиях применимости полученного приближения). Ниже демонстрируется применение предлагаемого метода на примере определения размеров частиц анизалдазина. Используются экспериментальные кривые $\varphi_m = \varphi_m(g)$, приведенные в работе [1]. Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами работы [1] для анизалдазина при измерении в потоке и магнитном поле.

В работе [4] нами было показано, что угол гашения φ_m при больших градиентах скорости разлагается в ряд по нечетным степеням σ^{-1}, причем старший член этого разложения[1] оказался равным $\frac{1}{\sigma(1+b)}$. Чтобы найти условия, при которых можно принять φ_m равным $\frac{1}{\sigma(1+b)}$, необходимо вычислить второй член асимптотики φ_m при $\sigma \gg 1$. Будем исходить из уравнения для φ_m, указанного в работе [4] (в несколько иной, но эквивалентной форме)

$$\exp(-\sigma h(\varphi_m))\,(J(\sigma) + I(\varphi_m, \sigma)) - \frac{1}{\sigma h'(\varphi_m)} = 0 \tag{8}$$

здесь

$$I(\varphi, \sigma) = \int_0^{\varphi} \exp(\sigma h(u))\,du, \quad J(\sigma) = e^{-\sigma\pi}(1 - e^{-\sigma\pi})^{-1} I(\pi, \sigma),$$

$$h(u) = u + \frac{b}{2}\sin 2u$$

[1] Как и в работах [1, 4], в настоящей работе рассматривается модель двумерного потока частиц.

Решение уравнения (8) ищем в виде

$$\varphi_m = \frac{1}{\sigma(1+b)} + \frac{c_1}{\sigma^3} + \frac{c_2}{\sigma^5} + O(\sigma^{-7}) \tag{9}$$

Оказывается, для определения неизвестного коэффициента c_1 в асимптотике (9) необходимо разложить левую часть в формуле (8) по степеням σ^{-1} с точностью до слагаемых порядка σ^{-5} включительно.

Разложив $h(u)$ в ряд Тейлора по степеням $z = \varphi_m - u$, найдем, что

$$I = \exp(-\sigma h(\varphi_m))\, I(\varphi_m, \sigma) = \int_0^{\varphi_m} \exp\left(\sigma \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k h^{(k)}(\varphi_m)}{k!} z^k\right) dz \tag{10}$$

С учетом соотношения $\varphi_m \sim \frac{1}{\sigma(1+b)}$ можно переписать выражение (10) в виде

$$I = \int_0^{\varphi_m} \exp(-\sigma h'(\varphi_m) z) \left[1 + \frac{\sigma h''(\varphi_m)}{2!} z^2 - \right.$$

$$- \frac{\sigma h'''(\varphi_m)}{3!} z^3 + \left(\frac{\sigma h^{(4)}(\varphi_m)}{4!} + \frac{\sigma^2 h''(\varphi_m)^2}{8}\right) z^4 -$$

$$\left. - \left(\frac{\sigma h^{(5)}(\varphi_m)}{5!} + \frac{\sigma^2 h''(\varphi_m)\, h'''(\varphi_m)}{12}\right) z^5\right] dz + O(\sigma^{-7}) \tag{11}$$

Интеграл в правой части формул (11) легко вычисляется, после чего с помощью соотношения (9) удается для I получать требуемое разложение по степеням σ^{-1} до слагаемых порядка $O(\sigma^{-5})$ включительно. Опуская весьма громоздкие выкладки, приведем окончательный результат

$$I = \frac{1}{\sigma h'(\varphi_m)} - \frac{4bc_1}{\sigma^5(1+b)^3} - \frac{328b^2 + 16b}{3\sigma^5(1+b)^7} +$$

$$+ e^{-1}\left(-\frac{1}{\sigma(1+b)} + \frac{c_1}{\sigma^3} + \frac{c_2}{\sigma^5} + \frac{8bc_1}{3\sigma^5(1+b)^3} -\right.$$

$$\left. - \frac{14b}{3\sigma^3(1+b)^4} - \frac{(1+b)c_1^2}{2\sigma^5} + \frac{4322b^2 + 242b}{15\sigma^5(1+b)^7}\right) + O(\sigma^{-7}) \tag{12}$$

Далее, нетрудно показать, что $J(\sigma) = J_1(\sigma) + O(e^{-\sigma\pi})$, где

$$J_1 = \int_0^{\pi} \exp(-\sigma h(u))\, du$$

Замена переменной $h(u) = t$ приводит после ряда выкладок к представлению

$$J_1 = \frac{1}{\sigma(1+b)} + \frac{4b}{\sigma^3(1+b)^4} + \frac{144b^2 - 16b}{\sigma^5(1+b)^7} + O(\sigma^{-7})$$

Разложение $\exp(-\sigma h(\varphi_m))$ по степеням σ^{-1} без труда получается с помощью выражения (9). Теперь нетрудно найти требуемое разложение по степеням σ^{-1} и для первого слагаемого в левой части уравнения (8), а именно

$$\exp(-\sigma h(\varphi_m))\, J(\sigma) = e^{-1}\left(\frac{1}{\sigma(1+b)} + \frac{14b}{3\sigma^3(1+b)^4} - \frac{c_1}{\sigma^3} - \frac{c_2}{\sigma^5} -\right.$$

$$\left. - \frac{8bc_1}{3\sigma^5(1+b)^3} + \frac{(1+b)c_1^2}{2\sigma^5} + \frac{6604b^2 - 726b}{45\sigma^3(1+b)^7}\right) + O(\sigma^{-7}) \tag{13}$$

Подстановка формул (12) и (13) в выражение (8) позволяет без труда найти коэффициент c_1 в уравнении (9). Оказывается, что

$$c_1 = \frac{(1975e^{-1} - 492)\ b - 24}{18\,(1 + b)^4} \tag{14}$$

Условием справедливости приближения

$$\varphi_m \approx \frac{1}{\sigma\,(1 + b)} = \frac{1 + p^2}{2\sigma} \tag{15}$$

является малость модуля отношения второго слагаемого в правой части равенства (9) к его первому слагаемому. С учетом формулы (14) можно показать, что это условие, выраженное через коэффициент удлиненности p, имеет вид

$$\frac{21p^2 - 17}{12\sigma^2}\,(1 + p^2)^2 << 1 \tag{16}$$

Из выражения (15) следует, что с ростом p увеличивается и φ_m, что согласуется с результатами вычислений на ЭВМ, проведенных в работе [5] для трехмерной модели Петерлина — Стюарта. Ниже приводятся результаты сопоставления значений угла гашения, вычисленных по соотношению (15) и по двучленной асимптотической формуле

$$\varphi_m \approx \frac{1 + p^2}{2\sigma} + \frac{c_1}{\sigma^3}, \tag{17}$$

найденной в настоящей работе (коэффициент c_1 определяется равенством (14)), с результатами работы [5]

$\frac{g}{D}$	50	60	80	100	200
Формула (15)	5,73	4,77	3,58	2,86	1,43
Формула (17)	4,42	4,01	3,26	2,70	1,41
Работа [5]	4,43	3,73	2,82	2,27	1,14

Поскольку в работе [5] рассматривались значения $\frac{g}{D} \leq 200$, условию применимости формул (16) в табл. 1 работы [5] достаточно хорошо удовлетворяет значение $p = 2$ (при $p \geq 3$ в интервале $\frac{g}{D} \leq 200$ условие (16) не выполняется), поэтому приводим лишь результаты вычислений для этого случая. Видно, что формулы (15), (17), выведенные для двумерной модели потока частиц, дают результаты, качественно хорошо согласующиеся с результатами вычислений на ЭВМ для трехмерной модели, причем последние по двучленной формуле (17) оказываются в лучшем количественном согласии с ними.

В работе [1] приведены экспериментальные кривые $\varphi_m = \varphi_m(g)$ для гидрозолей некоторых органических веществ. В частности, изучали анизалдазин-I (получен добавлением нескольких капель насыщенного спиртового раствора анизалдазина к воде при комнатной температуре; подробности приготовления препаратов описаны в работе [1]); анизалдазин-II (спиртовый раствор анизалдазина добавлялся к смеси вода : глицерин = 1 : 2, после кипячения и быстрого охлаждения золь разбавляли шестикратным объемом воды. Вязкость составляла 0,0014 Па·с при 291 К).

Средние значения коэффициента вращательной диффузии D (определенные в работе [1] по результатам измерения φ_m в потоке при достаточно

малых g, а также и по измерениям в магнитном поле) оказались для анизалдазина-I и II соответственно равными 0,63 и 0,39 c^{-1}. Коэффициент удлиненности p определялся в работе [1] по результатам измерения ДОП при насыщении в потоке и в магнитном поле с помощью уравнения (6). В результате для анизалдазина-I было найдено $p = 1{,}4$, откуда с помощью уравнений (1) — (3) и (7) были определены объем V и длина большой оси b_1 частицы: $V = 9 \cdot 10^{-19}$ м^3, $b_1 = 7{,}6 \cdot 10^{-7}$ м. Аналогично для анизалдазина-II было найдено $p = 2{,}0$ и $V = 10 \cdot 10^{-19}$ м^3, $b_1 = 10 \cdot 10^{-7}$ м.

Воспользуемся для определения p уравнением (15). Экспериментальная кривая $\varphi_m = \varphi_m(g)$ для анизалдазина-I при $g = 34$ c^{-1} дает $\varphi_m = 0{,}087$, так что $\sigma \frac{g}{2D} = 27$. Из уравнения (15) без труда получаем $p = 1{,}98$. Уравнения (1) — (3) и (7) теперь дают $V = 7{,}5 \cdot 10^{-19}$ м^3, $b_1 = 8{,}6 \cdot 10^{-7}$ м. При найденных значениях p и σ левая часть в условии (16) равна 0,14, так что уравнение (15) применимо. Для анизалдазина-II при $g = 40{,}4$ c^{-1} $\varphi_m = 0{,}060$. Из уравнения (15) находим $p = 2{,}28$, после чего из уравнений (1)—(3) и (7) получаем $V = 7{,}2 \cdot 10^{-19}$ м^3, $b_1 = 9{,}6 \cdot 10^{-7}$ м. Условие (16) применимости уравнения (15) теперь принимает вид $0{,}11 \ll 1$, так что применение уравнения (15) законно.

Легко видеть, что полученные нами объем и размеры частиц анизалдазина-I и II находятся в хорошем согласии с приведенными выше данными работы [1]. Это указывает на большие возможности, связанные с использованием асимптотических формул при больших градиентах скорости при интерпретации эксперимечтов по гидродинамике и оптике суспензий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков В. Н., Сосинский М. Л.*//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1949. Т. 19. № 6. С. 543.
2. *Цветков В. Н., Эскин В. Э., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 720.
3. *Peterlin A., Stuart H.*//Zeitschrift für Phys. 1939. B. 112. № 1. S. 129.
4. *Айзенберг И. Б., Эскин Л. Д.*//Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2695.
5. *Scheraga H., Edsall J., Gadd J.*//J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 9. P. 1101.

Казанский университет

Поступила в редакцию 29.12.91

I. B. Aizenberg, L. D. Eskin

ON THE EXTINCTION ANGLE IN POLYMER SOLUTIONS AT HIGH RATE GRADIENTS

Summary

The two-member asimptotics of the extiction angle in the shear laminar flow of suspension of rigid ellipsoidal particles have been derived for high rate gradients of the flow. The condition of applicability of the higher-order member is determined. The method of determination of colloidal particles dimensions (macromolecules) from the values of the extinction angle measured at small and high gradients of the flow rate is developed. The method is illustrated on the determination of dimensions of anizaldazine particles in solutions from the experimental carves of the extinction angle dependence on the rate gradient.