

УДК 541.64:535.36:532.135

К ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА ОТ РАЗБАВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

© 1994 г. С. А. Патлажан

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.02.94 г.

Представлена феноменологическая теория рассеяния света от супензии изотропных сферических частиц в разбавленном растворе гибких макромолекул при сдвиговом течении. Показано, что флуктуации локальной вязкости, вызванные наличием дисперсных частиц в полимерной жидкости, могут приводить к новым эффектам при рассеянии неполяризованного света.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме изучения структуры надмолекулярных образований в полимерах всегда уделялось повышенное внимание исследователей и технологов ввиду ее очевидной связи с макроскопическими свойствами материалов. В этом направлении малоугловое рассеяние света является одним из наиболее информативных методов. С его помощью исследуются макроскопические образования с размерами порядка длины волны излучения. Преимущество метода проявляется также в возможности наблюдать за изменением структуры полимерной среды в процессе механических воздействий (деформаций, течений и т.д.).

В последние годы посредством малоуглового рассеяния света был открыт ряд новых структурных особенностей в растворах и расплавах гибкоцепных и жидкокристаллических полимеров при сдвиговых течениях [1 - 11]. Изменения структуры всякий раз сопровождались изменениями в угловом распределении интенсивности рассеяния света. Например, рассеяние неполяризованного света от смеси двух сортов несовместимых гибкоцепных полимеров, подвергнутых сдвиговому течению, приводило к образованию на экране двухлепестковой картины с минимумом интенсивности, лежащим в направлении вектора скорости [11].

Для интерпретации экспериментальных данных необходим теоретический анализ, устанавливающий взаимосвязь между интенсивностью рассеяния и структурными характеристиками среды. В общем виде это довольно сложная задача. Для полуразбавленных растворов данная проблема рассматривалась на основе концепции взаимодействия флуктуаций плотности полимера и напряжения сдвига [12 - 15].

В настоящей работе внимание будет акцентировано на рассмотрении полимерных жидкостей со стационарными крупномасштабными флуктуациями вязкости, которые могут быть

связаны с наличием надмолекулярных образований или дисперсных частиц другой фазы. Такие неоднородности являются причиной локальных возмущений поля градиента скорости, в результате чего в разных точках текущей жидкости будут возникать различные по степени растяжения и ориентации конформации макромолекул. Последнее ведет к дополнительной гетерогенности поляризуемости среды и тем самым к новым оптическим эффектам [11]. Похожая физическая ситуация возникает при малоугловом рассеянии света от деформированных полимеров, наполненных включениями другой фазы [16, 17].

В качестве простейшей расчетной модели будем рассматривать супензию изотропных сферических частиц в разбавленном растворе гибких макромолекул. Модель позволяет учесть эффекты, связанные с различной ориентацией и растяжением макромолекул в потоке в окрестности неоднородностей, поэтому может быть использована для качественного анализа картин рассеяния света от концентрированных систем с заданной структурой. В то же время для разбавленных полимерных супензий данная модель позволяет провести полный математический анализ.

УСЛОВИЯ НАБЛЮДЕНИЯ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ТЕКУЩИХ СИСТЕМАХ

Большинство из упомянутых во введении экспериментов по рассеянию света в полимерных жидкостях при сдвиговом течении выполнены на прозрачных ротационных реометрах типа конус-плоскость или плоскость-плоскость [1 - 4, 6 - 11]. В настоящей работе мы будем рассматривать оптическую схему, учитывающую особенности этого оборудования (рис. 1).

Сдвиговый поток исследуемой жидкости инициируется вращением конуса в плоскости (x_2, x_3) лабораторной системы координат. Ось x_3

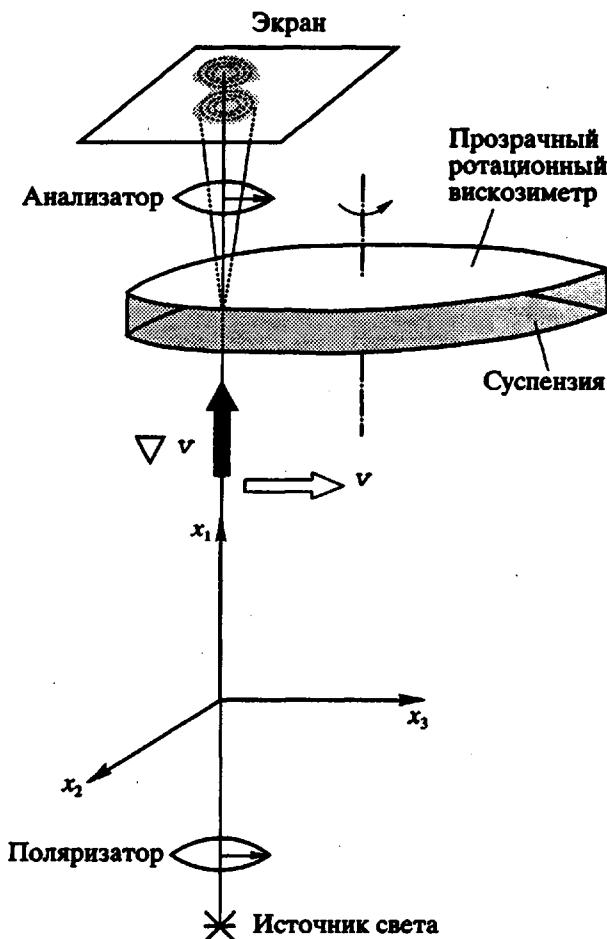


Рис. 1. Лабораторная система координат и оптическая схема эксперимента по рассеянию света от гетерогенных жидкостей при течении сдвига.

выбрана в направлении скорости сдвига, а ось x_1 – вдоль падающего пучка света. Градиент скорости в данной системе координат лежит в плоскости (x_1, x_3) и направлен вдоль оси x_1 . Рассеянный свет регистрируется на экране, параллельном плоскости (x_2, x_3) .

Интенсивность рассеянного света I в дальнейшем удобно будет выражать в терминах рэлеевского отношения $R = I^2/I_0 V$, где I_0 – интенсивность падающего света, V – рассеивающий объем, r – расстояние до экрана. В дальней зоне от рассеивающего объема рэлеевское отношение для неполяризованного света может быть записано в виде [18]

$$R = \frac{1}{2} k^4 c^2 \chi^2 [F_q \{ \langle \alpha'_{ip} \alpha'_{iq} \rangle_R \} + F_q \{ \langle \alpha'_{is} \alpha'_{is} \rangle_R \}], \quad (1)$$

где $F_q \{ \langle \alpha'_{ip} \alpha'_{iq} \rangle_R \}$ – фурье-образ корреляционной функции $\langle \alpha'_{ip} \alpha'_{iq} \rangle_R$ флуктуаций поляризуемости среды в пространстве вектора рассеяния q (вектор R задает относительное положение то-

чек, в которых рассматриваются флуктуации). По повторяющимся латинским индексам принято правило суммирования от 1 до 3. Вектор рассеяния q равен разности волновых векторов рассеянной k и падающей k_0 волны. В рассматриваемом здесь случае упругого рассеяния света волновые векторы равны по абсолютной величине: $k = k_0 = k$, а $q = qs$, где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ (λ – длина волны в среде, θ – угол рассеяния). Компоненты единичного вектора s задаются соотношениями

$$\begin{aligned} s_1 &= -\sin(\theta/2), & s_2 &= \cos(\theta/2)\sin(\mu), \\ s_3 &= \cos(\theta/2)\cos(\mu). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь μ – азимутальный угол, измеряемый относительно оси x_3 .

В формуле (1) величины c и χ соответствуют концентрации и формфактору рассеивающих центров. Для сферических частиц радиуса a формфактор равен [20]

$$\chi = \frac{4\pi}{3} [\sin(qa) - qa \cos(qa)]. \quad (3)$$

Из приведенных соотношений можно заключить, что для расчета картины рассеяния от текущей неоднородной жидкости необходимо найти зависимость флуктуаций поляризуемости α'_{ip} от параметров течения и локальных динамических свойств среды.

УРАВНЕНИЕ СМОЛУХОВСКОГО ДЛЯ РАЗБАВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СУСПЕНЗИИ

Мы будем рассматривать супспензию, состоящую из сферических частиц и разбавленного раствора полимерных цепей одинаковой длины, включающих N свободносочлененных сегментов. Полагаем, что радиус частиц много больше размеров макромолекул.

В окрестности включений в текущей супспензии возникает сложная картина напряженно-деформационных состояний, обусловленных различием вязкости частиц и дисперсной среды. При сдвиговом течении в разных точках окрестности частиц будут реализовываться деформационные состояния иных типов (растяжение, сжатие и сдвиг). Поскольку конформации макромолекул существенно зависят от вида течения, вид функции распределения сегментов каждой макромолекулы $\Phi(x^1, \dots, x^N)$ будет зависеть от их пространственного положения. Изменение конформаций макромолекул в разных точках среды будет приводить к дополнительному изменению локальной поляризуемости, что должно неизбежно отразиться на характере рассеяния света.

Для анализа конформаций макромолекул в потоке жидкости, содержащей частицы другой

фазы, будем рассматривать суспензию как сплошную среду, в которой коэффициент диффузии D сегментов макромолекул представляет случайное поле: в областях, занятых включениями D меньше, чем в растворителе (для жестких частиц $D = 0$). В этом случае уравнение Смолуховского [21], описывающее поведение цепи в потоке, усложняется, поскольку элементы матрицы гидродинамических взаимодействий сегментов будут случайными величинами. Для произвольного однородного потока, характеризуемого тензором градиента скорости $\dot{\gamma}_{ik}$, уравнение Смолуховского принимает следующий вид:

$$\sum_{\mu=1}^N \left\{ \gamma_{ik} x_k^{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i^{\mu}} - \sum_{v=1}^N \left[H_{\mu v} D \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_k^{\mu} \partial x_k^v} - \sigma \sum_{\beta=1}^N A_{\nu \beta} \left(x_k^{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k^{\mu}} + 3 \Phi \delta_{\mu \beta} \right) \right] \right\} = 0 \quad (4)$$

($\sigma = 3D/b^2$, а b – длина сегмента). Тензор градиента скорости $\dot{\gamma}_{ik}$ связан со скоростью течения v , соотношением $\dot{\gamma}_{ik} = \frac{\partial v_i}{\partial x_k}$, а компоненты матрицы гидродинамических взаимодействий \hat{H} равны

$$H_{\mu v} = \begin{cases} 1 & \text{при } \mu = v, \\ \zeta r_{\mu v} / 6 \eta & \text{при } \mu \neq v. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь ζ и η – локальные коэффициент трения сегментов и вязкость суспензии без макромолекул; $r_{\mu v}$ – расстояние между μ -м и v -м сегментами цепи. Компоненты матрицы Рауза \hat{A} , фигурирующей в уравнении (4), равны $A_{\mu v} = 2\delta_{\mu v} - \delta_{\mu-1, v} - \delta_{\mu+1, v}$. Отметим, что при выводе уравнения (4) было использовано условие несжимаемости $\dot{\gamma}_{kk} = 0$.

Введем нормальные координаты, относительно которых матрица \hat{H} диагональна и характеризуется собственными значениями v_{μ} . Было показано [21], что в нормальных координатах вместе с матрицей \hat{H} диагональны и матрицы $\hat{H}\hat{A}$ и \hat{A} . Их собственные значения равны λ_{μ} и μ_{μ} соответственно и связаны с собственными значениями матрицы \hat{H} соотношением $\lambda_{\mu} = \mu_{\mu} v_{\mu}$.

Поскольку входящие в уравнение Смолуховского (4) параметры D , σ и $\dot{\gamma}_{ik}$ представляют собой случайные поля, согласованные со структурой суспензии, его решение относительно функции распределения сегментов $\Phi(x^1, \dots, x^N)$ в произвольной точке среды также будет зависеть от структуры суспензии. В системе нормальных

координат (ξ_1, ξ_2, ξ_3) уравнение (4) преобразуется к виду

$$\sum_{\mu=1}^N \left\{ \dot{\gamma}_{ik} \xi_k^{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i^{\mu}} - D v_{\mu} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial (\xi_k^{\mu})^2} - \sigma \lambda_{\mu} \left(\xi_k^{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_k^{\mu}} + 3 \Phi \right) \right\} = 0. \quad (6)$$

Это уравнение понадобится ниже для расчета поляризуемости макромолекул в произвольной точке текущей суспензии.

ЛОКАЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ СУСПЕНЗИИ ПРИ ТЕЧЕНИИ

Для простоты будем считать поляризуемости оптически изотропных частиц дисперской фазы, растворителя и полимера равными. Тем самым в состоянии покоя рассеянием света будем пренебрегать.

При течении суспензии возникает анизотропия поляризуемости. Она может быть обусловлена двумя причинами: преимущественной ориентацией сегментов макромолекул, вызванной силами трения сегментов цепей о молекулы растворителя в потоке (эффект Максвелла), и перераспределением центров включений. Здесь мы ограничимся рассмотрением влияния лишь первого фактора.

Поляризуемость произвольного малого объема суспензии α_{ik} является суммой поляризуемости среды α_0 и усредненных по конформациям поляризуемостей макромолекул $\bar{\alpha}_{ik}^{ch}$, входящих в этот объем [22]

$$\alpha_{ik}(r) = \alpha_0 \delta_{ik} + n_p \bar{\alpha}_{ik}^{ch}(r). \quad (7)$$

Здесь n_p – плотность числа полимерных цепей, а черта обозначает усреднение по конформациям макромолекулы.

В лабораторной системе координат тензор поляризуемости полимерной цепи для фиксированной конформации имеет вид [22]

$$\alpha_{ik}^{ch} = N \alpha_{\perp} \delta_{ik} + \frac{\Delta \alpha}{b^2} \sum_{\mu, v} x_i^{\mu} A_{\mu v} x_k^v, \quad (8)$$

где x_i^{μ} – i -тая компонента радиус-вектора сегмента μ ; $\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, α_{\parallel} и α_{\perp} – продольная и поперечная поляризуемости сегментов макромолекулы.

Среднее по всем конформациям макромолекулы значение тензора α_{ik}^{ch} задается соотношением

$$\bar{\alpha}_{ik}^{ch} = \int \alpha_{ik}^{ch}(x^1, \dots, x^N) \Phi(x^1, \dots, x^N) dx^1 \dots dx^N. \quad (9)$$

Переходя в формулах (8) и (9) к нормальной системе координат, получим

$$\bar{\alpha}_{ik}^{ch} = N\alpha_{\perp}\delta_{ik} + \frac{\Delta\alpha}{b^2} \sum_{v=1}^N \mu_v \Lambda_{ik}^{vv}, \quad (10)$$

$$\Lambda_{ik}^{vv} = J \int \xi_i^v \xi_k^v \Phi(\xi^1, \dots, \xi^N) d\xi^1 \dots d\xi^N, \quad (11)$$

где J – якобиан набора нормальных координат ξ .

Из предыдущего раздела следует, что в разных областях супензии конформации макромолекул характеризуются случайными функциями распределения $\Phi(\xi^1, \dots, \xi^N)$. Следовательно, матрица $\hat{\Lambda}$, а вместе с ней и локальный тензор поляризуемости $\bar{\alpha}_{ik}^{ch}$ макромолекул являются случайными величинами. Отсюда и из соотношения (7) следует, что флюктуационная α'_{ik} и средняя $\langle \alpha_{ik} \rangle$ составляющие тензора поляризуемости супензии связаны с соответствующими значениями матрицы Λ_{ik}^{uv} ($\hat{\Lambda}_{ik}^{uv}$ и $\langle \Lambda_{ik}^{uv} \rangle$) следующими соотношениями:

$$\alpha'_{ik} = \alpha_{ik} - \langle \alpha_{ik} \rangle = \frac{\Delta\alpha}{b^2} n_p \sum_{v=1}^N \mu_v \hat{\Lambda}_{ik}^{vv}, \quad (12)$$

$$\langle \alpha_{ik} \rangle = \alpha_0 \delta_{ik} + n_p \left(N\alpha_{\perp} \delta_{ik} + \frac{\Delta\alpha}{b^2} \sum_{v=1}^N \mu_v \langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle \right). \quad (13)$$

Для расчета компонентов $\hat{\Lambda}_{ik}^{vv}$ и $\langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle$ найдем вначале уравнение для матрицы Λ_{ik}^{vv} . Для этого умножим левую часть уравнения (6) на $\xi_i^v \xi_k^v$ и проинтегрируем по всем нормальным координатам ξ^1, \dots, ξ^N . В результате получим

$$\hat{\Lambda}_{ik}^{vv} \sigma \lambda_v - \dot{\gamma}_{p(i)} \hat{\Lambda}_{kp}^{vv} - D v_v \delta_{ik} = 0. \quad (14)$$

В этом уравнении по паре латинских индексов, заключенных в скобки, проводится симметризация:

$$\dot{\gamma}_{p(i)} \hat{\Lambda}_{kp}^{vv} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{pi} \hat{\Lambda}_{kp}^{vv} + \dot{\gamma}_{pk} \hat{\Lambda}_{ip}^{vv}).$$

Коэффициент диффузии D сегментов макромолекул в случайно-неоднородной среде представим в виде разложения по флюктуациям коэффициента трения ζ' . С точностью до членов первого порядка малости по ζ' оно имеет вид

$$D = \frac{k_B T}{\zeta'} = \frac{k_B T}{\langle \zeta' \rangle} \left(1 - \frac{\zeta'}{\langle \zeta' \rangle} \right). \quad (15)$$

Коэффициент трения ζ' связан с локальной вязкостью η' соотношением Стокса: $\zeta' = 6\pi\eta b$ [23]. Поэтому значения средней и флюктуационной со-

ставляющей коэффициента диффузии можно представить в следующей форме:

$$\langle D \rangle = \frac{k_B T}{6\pi \langle \eta' \rangle b} \text{ и } D' = -\langle D \rangle \frac{\eta'}{\langle \eta' \rangle}. \quad (16)$$

Разложим теперь случайные величины, входящие в уравнение (14) (Λ_{ik}^{vv} , σ , D и $\dot{\gamma}_{ik}$), на суммы средних и флюктуационных составляющих. Сохраняя в нем лишь члены до первого порядка малости по флюктуационным составляющим, после простых алгебраических преобразований найдем уравнения относительно $\langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle$ и $\hat{\Lambda}_{ik}^{vv}$:

$$\langle \hat{\Lambda}_{ik}^{vv} \rangle \langle \sigma \rangle \lambda_v - \langle \dot{\gamma}_{p(i)} \rangle \langle \hat{\Lambda}_{kp}^{vv} \rangle - \langle D \rangle v_v \delta_{ik} = 0, \quad (17)$$

$$3 \hat{\Lambda}_{ik}^{vv} \langle D \rangle \alpha_v - \langle \dot{\gamma}_{p(i)} \rangle \hat{\Lambda}_{kp}^{vv} - \dot{\gamma}'_{p(i)} \langle \Lambda_{kp}^{vv} \rangle + D' (3 \langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle \alpha_v - v_v \delta_{ik}) = 0. \quad (18)$$

В этих уравнениях приняты следующие обозначения: $\alpha_v = \lambda_v / b^2$, $\dot{\gamma}_{ik}$ – флюктуационная часть, а $\langle \dot{\gamma}_{ik} \rangle$ – средняя величина тензора градиента скорости среды.

В лабораторной системе координат (рис. 1) течение супензии в среднем является сдвиговым в плоскости (x_1, x_3) . Компоненты скорости равны $v_1 = v_2 = 0$, $v_3 = kx_1$, а средний тензор градиента скорости имеет вид $\langle \dot{\gamma}_{ik} \rangle = k \delta_{ii} \delta_{kk}$. Подставляя его в уравнения (17) и (18), найдем уравнения относительно $\langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle$ и $\hat{\Lambda}_{ik}^{vv}$ для данного вида течения:

$$k \delta_{1(i} \langle \Lambda_{k)3}^{vv} \rangle + \langle D \rangle [v_v \delta_{ik} - 3 \langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle \alpha_v] = 0, \quad (19)$$

$$3 \langle D \rangle \langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle \alpha_v - k \delta_{1(i} \langle \Lambda_{k)3}^{vv} \rangle - \dot{\gamma}_{1(i} \langle \Lambda_{k)3}^{vv} \rangle + D' [v_v \delta_{ik} - 3 \langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle \alpha_v] = 0. \quad (20)$$

Решение уравнения (19) имеет следующий вид:

$$\langle \Lambda_{ik}^{vv} \rangle = \frac{1}{3} v_v \alpha_v^{-1} (\delta_{ik} + \frac{k}{3} \alpha_v^{-1} \langle D \rangle^{-1} \delta_{1(i} \delta_{k)3}). \quad (21)$$

Подставляя его в уравнение (20) и решая последнее с точностью до членов первого порядка относительно градиента скорости, найдем решение для флюктуационной части тензора Λ_{ik}^{vv}

$$\hat{\Lambda}_{ik}^{vv} = \frac{1}{3} v_v \langle D \rangle \tau_v (\dot{\gamma}_{(ik)} + \frac{k}{3} \frac{\eta'}{\langle \eta' \rangle} \delta_{1(i} \delta_{k)3}). \quad (22)$$

Здесь мы воспользовались соотношением (16) и ввели параметр $\tau_v = b^2 / (3 \langle D \rangle \lambda_v)$, который равен времени релаксации v -й моды движения цепи. Подставляя выражение (22) в формулу (12), найдем искомое выражение для флюктуационной

составляющей тензора поляризуемости супензии в произвольной точке супензии

$$\alpha'_{ik} = \frac{1}{3} \Delta \alpha n_p (\dot{\gamma}_{(ik)} + \kappa \frac{\eta'}{\langle \eta \rangle} \delta_{1(i} \delta_{k)3}) \sum_{v=1}^N \tau_v. \quad (23)$$

Из формулы (23) видно, что флюктуации поляризуемости полимерной супензии в состоянии сдвигового течения определяются флюктуациями вязкости среды η' и тензора градиента скорости $\dot{\gamma}'_{ik}$. В то же время очевидно, что тензор $\dot{\gamma}'_{ik}$ причинно связан с η' . Для определения этой взаимосвязи необходимо рассмотреть уравнение Навье-Стокса для гетерогенной жидкости. Его решение может быть найдено методом, изложенным в Приложении, и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}'_{ik} = & \frac{2\kappa}{\langle \eta \rangle} \int G_{,k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\delta_{i(1} \eta'_{,3)}(\mathbf{r}') + \\ & + \int G_{,i}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \eta'_{,13} \mathbf{r}' d\mathbf{r}''] d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (24)$$

Таким образом, соотношения (23) и (24) дают взаимосвязь флюктуаций поляризуемости и вязкости текущей супензии.

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ОТ ПОЛИМЕРНОЙ СУСПЕНЗИИ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

Перейдем теперь к изучению рассеяния света от текущей супензии. Согласно формуле (1) для расчета интенсивности рассеяния, необходимо найти фурье-образ корреляционной функции флюктуаций поляризуемости среды. Из выражения (23) получаем

$$\begin{aligned} F_q \{ \langle \alpha'_{ik} \alpha'_{mn} \rangle_R \} = & \left(\frac{1}{3} \Delta \alpha n_p \sum_{v=1}^N \tau_v \right)^2 \times \\ & \times [F_q \{ \langle \dot{\gamma}'_{(ik)} \dot{\gamma}'_{(mn)} \rangle_R \} + \\ & + \kappa \langle \eta \rangle^{-1} (\delta_{1(i} \delta_{k)3} F_q \{ \langle \dot{\gamma}'_{(mn)} \eta' \rangle_R \} + \\ & + \delta_{1(m} \delta_{n)3} F_q \{ \langle \dot{\gamma}'_{(ik)} \eta' \rangle_R \}) + \\ & + \kappa^2 \langle \eta \rangle^{-2} \delta_{1(i} \delta_{k)3} \delta_{1(m} \delta_{n)3} F_q \{ \langle \eta' \eta' \rangle_R \}]. \end{aligned} \quad (25)$$

Используя свойства интегральных сверток, при помощи формулы (24) нетрудно найти взаимосвязь корреляционных функций, фигурирующих в соотношении (25), с корреляционной функцией флюктуаций вязкости

$$F_q \{ \langle \dot{\gamma}'_{(ik)} \dot{\gamma}'_{(mn)} \rangle_R \} = A_{ik} A_{mn} K(q), \quad (26)$$

$$F_q \{ \langle \dot{\gamma}'_{(ik)} \eta' \rangle_R \} = -\langle \eta \rangle A_{ik} K(q), \quad (27)$$

где тензор A_{ik} имеет вид

$$A_{ik} = 4\kappa (s_i s_k s_1 s_3 - s_{(i} \delta_{k)} (s_1 s_3)), \quad (28)$$

а функция

$$K(q) = \langle \eta \rangle^{-2} F_q \{ \langle \eta' \eta' \rangle_R \} \quad (29)$$

— структурная характеристика текущей супензии. При малых скоростях сдвига ее можно считать изотропной. Для статистически независимых дисперсных частиц корреляционная функция $\langle \eta' \eta' \rangle_R$ равна $\langle \eta' \eta' \rangle_R = \langle \eta \rangle^2 \exp(-R/\alpha)$, а фурье-преобразование от нее имеет вид [25]

$$K(q) = \frac{\alpha^3}{\pi^2 (1 + q^2 \alpha^2)^2}. \quad (30)$$

Подставляя соотношения (26) и (27) в выражение (25), найдем следующую компактную формулу для фурье-образа корреляционной функции флюктуаций поляризуемости среды:

$$F_q \{ \langle \alpha'_{ik} \alpha'_{mn} \rangle_R \} = B_{ik} B_{mn} K(q), \quad (31)$$

где

$$\begin{aligned} B_{ik} = & \frac{1}{3} \kappa \Delta \alpha \sum_{v=1}^N \tau_v [\delta_{1(i} \delta_{k)3} + \\ & + 2(s_i s_k s_1 s_3 - s_{(i} \delta_{k)} (s_1 s_3))]. \end{aligned} \quad (32)$$

Подставляя выражение (31) в формулу (1), найдем рэлеевское отношение для рассеяния неполяризованного света от полимерной супензии при сдвиговом течении

$$R = \frac{1}{2} k^4 c^2 \chi^2 (B_{k2} B_{k2} + B_{k3} B_{k3}) K(q). \quad (33)$$

Соотношение (33) представляет основной результат работы. Оно связывает интенсивность рассеяния света с корреляционной функцией флюктуаций вязкости среды. В покоящейся супензии ($\kappa = 0$) данный вклад в интенсивность рассеяния равен нулю.

На рис. 2 приведены линии равных уровней для относительной интенсивности рассеяния неполяризованного света, построенные по формуле (33) с использованием соотношений (30) и (32). При расчете размер частиц полагался равным длине волны. Картина рассеяния имеет форму бабочки, "крылья" которой ориентированы в направлении, перпендикулярном скорости сдвига. Разумеется, при высоких концентрациях полимера ориентация сегментов макромолекул в окрестностях дисперсной фазы количественно будет отличаться от расчетов, выполненных для разбавленной полимерной супензии. В то же время ориентация и степень растяжения сегментов макромолекул как в разбавленной, так и в концентрированной полимерных системах должна быть согласована с картиной распределения

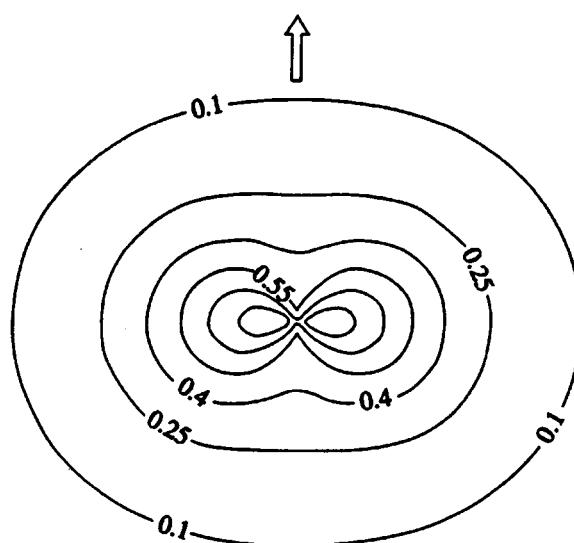


Рис. 2. Линии равных уровней интенсивности рассеяния света от разбавленной полимерной суспензии при течении сдвига. Стрелка указывает направление скорости сдвига.

ления локального градиента скорости в потоке суспензии.

Полученные формулы для интенсивности рассеяния могут быть использованы для получения информации о распределении областей с локальными флуктуациями вязкости при сдвиговом течении.

ВЫВОДЫ

Конформационное поведение макромолекул в текущей суспензии определяется полем скоростей деформаций в окрестности частиц дисперсной фазы. Локально-неоднородное течение приводит к возникновению дополнительной случайной составляющей поляризуемости полимерного раствора, пропорциональной локальной вязкости среды. Это является причиной возникновения картин рассеяния света, в которых интенсивность зависит от азимутального угла и пропорциональна корреляционной функции флуктуаций вязкости.

Автор благодарит В.Г. Куличихина (ИНХС РАН) и P. Navard (Ecole des Mines de Paris, CEMEF) за полезные дискуссии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим течение суспензии, для которого число Рейнольдса $Re \ll 1$. В этом случае уравнение Навье–Стокса неоднородной жидкости можно записать в виде [24]

$$[\eta(v_{i,k} + v_{k,i})]_{,k} - p_{,i} = 0, \quad (\text{П1})$$

где v_i – компоненты локальной скорости течения, p – давление. Поле вектора скорости подчиняется условию несжимаемости

$$v_{k,k} = 0. \quad (\text{П2})$$

Локальная вязкость η суспензии зависит от пространственного расположения частиц и, следовательно, образует случайное поле. Раскладывая в уравнениях (П1) и (П2) локальные вязкость, скорость и давление на суммы средней и флуктуационной составляющих ($\eta = \langle \eta \rangle + \eta'$, $v_i = \langle v_i \rangle + v'_i$ и $p = \langle p \rangle + p'$), получим следующие уравнения для определения компонентов вектора флуктуаций скорости v'_i :

$$v'_{k,k} + v'_{i,k} = \frac{1}{\langle \eta \rangle} [p'_{,i} - 2\langle \dot{\gamma}_{ik} \rangle \eta'_{,k}], \quad (\text{П3})$$

$$v'_{k,k} = 0. \quad (\text{П4})$$

Учитывая, что средний тензор скорости деформаций равен $\langle \dot{\gamma}_{ik} \rangle = \kappa \delta_{i1} \delta_{k3}$, а первое слагаемое в левой части уравнения (П3) равно нулю, вследствие условия (П2) приходим к уравнению

$$v'_{i,k} = \frac{1}{\langle \eta \rangle} [p'_{,i} - \kappa (\delta_{i3} \eta'_{,1} + \delta_{i1} \eta'_{,3})]. \quad (\text{П5})$$

Его решение может быть представлено при помощи функции Грина, удовлетворяющей уравнению $G_{,kk} = -\delta(\mathbf{r})$

$$v'_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\langle \eta \rangle} \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [2\kappa \delta_{i(1} \eta'_{,3)}(\mathbf{r}') - p'_{,(i}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}'. \quad (\text{П6})$$

Из условия несжимаемости (П4) легко найти взаимосвязь p' и η' :

$$p'(\mathbf{r}') = -2\kappa \int G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \delta_{i(1} \eta'_{,3)}(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}''. \quad (\text{П7})$$

Исключая при помощи этого соотношения величину p' из уравнения (П5), получим

$$v'_i = \frac{2\kappa}{\langle \eta \rangle} \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\delta_{i(1} \eta'_{,3)}(\mathbf{r}') + + \int G_{,i}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \eta'_{,13}(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}''] d\mathbf{r}'. \quad (\text{П8})$$

Отсюда после дифференцирования по координате вытекает выражение (24) для флуктуационной части тензора градиента скорости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takebe T., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 9. P. 5874.
2. Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 7. P. 4369.
3. Takebe T., Fujioka K., Sawaoka R., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 7. P. 5271.
4. Hashimoto T., Fujioka K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1991. V. 60. № 2. P. 356.

5. Wu X.-L., Pine D.J., Dixon P.K. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 3. P. 2408.
6. Hashimoto T., Nakai A., Shiwaku T., Hasegawa H., Rojstaczer S., Stein R.S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 422.
7. Ernst B., Navard P. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 1419.
8. Takebe T., Hashimoto T., Ernst B., Navard P., Stein R.S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1386.
9. Ernst B., Navard P., Takebe T., Hashimoto T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1370.
10. Hsiao B.S., Stein R.S., Deutscher K., Winter H.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 9. P. 1571.
11. Werner E.D., Fuller G.G., Frank C.W. // Theoretical and Applied Rheology / Ed. by Moldenaers P., Keunings R. Proc. XIth Intern. Congress on Rheology. Brussels, 1992. P. 402.
12. Helfand E., Fredrickson G.H. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. № 21. P. 2468.
13. Onuki A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. № 21. P. 2472.
14. Onuki A. // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. V. 59. № 10. P. 3423.
15. Milner S.T. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 11. P. 1477.
16. Ong C.S.M., Stein R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 7. P. 1899.
17. Покровский В.Н., Долгова И.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. № 5. С. 971.
18. Patlazhan S.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 11. P. 1649.
19. Clough S.B., van Aartsen, Stein R.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 10. P. 3072.
20. Stein R.S. // Polym. Blends. / Ed. by Paul D.R., Newman S. N.Y.: Acad. Press, 1978. V. 1. P. 437.
21. Zimm B. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
22. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. // Физическая кинетика макромолекул. М.: Химия, 1986.
23. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
24. Ландау Л.Д., Лишин Е.М. // Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
25. Шермергор Т.Д. // Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977.

To the Theory of Light Scattering from Dilute Polymer Suspensions Subjected to Shear Flow

S. A. Patlazhan

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Chernogolovka,
Moscow oblast', Chernogolovka, 142432 Russia*

Abstract – A phenomenological theory was developed for light scattering from suspension of isotropic spherical particles in a dilute solution of flexible polymer molecules subjected to shear flow. It is shown that the fluctuations of local viscosity caused by the presence in the polymeric liquid of dispersed particles may give rise to new effects in the scattering of unpolarized light.