

Э. ФРИСМАН и К. КИСЕЛЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 30 VI 1950)¹

Мутность раствора полимера единичной концентрации пропорциональна средневесовому молекулярному весу M растворенного вещества. Для идеальных растворов теория ⁽¹⁾ приводит к зависимости

$$cH/\tau = 1/M. \quad (1)$$

Здесь τ — мутность раствора за вычетом мутности растворителя при наблюдении под углом 90° к падающему свету. Коэффициент пропорциональности H , зависящий от разности показателей преломления Δn раствора и растворителя, выражается соотношением:

$$H = \frac{32\pi^3 n^2}{3N\lambda^4} \left(\frac{\Delta n}{c}\right)^2, \quad (2)$$

где n — показатель преломления растворителя, λ — длина световой волны, N — число Авогадро.

В случае неидеальных растворов, к которым относятся растворы высокомолекулярных соединений, (1) заменяется выражением:

$$c\frac{H}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2Bc}{RT}, \quad (3)$$

B — постоянная, зависящая от гибкости молекулярной цепи полимера.

Для изучения молекулярного веса производятся измерения мутности растворов различной концентрации и строится гра-

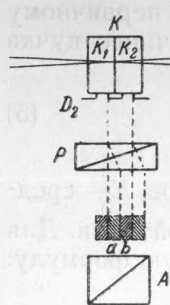


Рис. 1

фик зависимости величины cH/τ от c . Экстраполяция полученной прямой к значениям $c \rightarrow 0$ дает величину $1/M$.

Для измерения мутности нами был сконструирован поляризационный нефелометр, схема которого изображена на рис. 1. Здесь S — ртутная лампа (СВД), освещающая с помощью конденсора O_1 прямоугольное отверстие в диафрагме D_1 . Изображение этого отверстия с помощью объектива малой апертуры O_2 проецируется в середине стеклянной кюветы K , разделенной тонкой вертикальной стенкой на две половины K_1 и K_2 . В половины K_1 и K_2 наливаются две жидкости, мутности которых τ_1 и τ_2 сравниваются. При этом первичный пучок проходит последовательно K_1 и K_2 , однако вследствие ничтожной величины τ ослабление пучка в первой половине кюветы $\Delta I/I = 1 - e^{-\tau x}$ (x — толщина слоя жидкости, равная 8—10 мм) обычно не более $1/20$, т. е. лежит в пределах погрешности наблюдений. Впро-

чем, связанные с этим ошибки исключаются тем, что при каждом измерении половины K_1 и K_2 меняются местами путем поворота кюветты K .

Наблюдение света, рассеянного в K_1 и K_2 , ведется через два прямоугольные отверстия в диафрагме D_2 , расположенные одно от другого на расстоянии, равном ширине каждого из них. На пути рассеянного света помещается двойная призма исландского шпата P (призма Осипова, ГОИ), дающая по два изображения каждого из отверстий, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях (под углами $\pm 45^\circ$ к вертикали). При таком расположении призмы P , независимо от степени деполяризации света, рассеянного жидкостями в K_1 и K_2 *, яркость каждого из четырех пучков, выходящих из призмы, равна половине яркости соответствующего пучка до призмы. Сравнение яркости пучков, вышедших из K_1 и K_2 (пропорциональных мутностям τ_1 и τ_2), производится с помощью анализатора A , укрепленного на лимбе. Угол поворота θ анализатора из положения, при котором гасится изображение a , в положение равной яркости a и b дает отношение

$$\tau_2 / \tau_1 = \operatorname{tg}^2 \theta. \quad (4)$$

Концентрационная зависимость мутности изучается путем сравнения мутности исходного раствора (в половине K_1) с мутностью все более и более разбавляемых растворов (в половине K_2). Абсолютные значения мутностей получают путем сравнения исходного раствора с мутностью стандартной жидкости. В качестве последней мы используем сероуглерод, мутность которого для $\lambda = 5,46 \cdot 10^{-5}$ см принимается равной ⁽³⁾ $\tau_{CS_2} = 7,35 \cdot 10^{-4}$. При сравнении мутности раствора и сероуглерода необходимо пользоваться монохроматическим светом. Для изучения концентрационной зависимости мутности может применяться лампа с нитью накаливания, что делает установку светосильной.

Помимо измерения мутности изучалась асимметрия рассеяния. Известно, что в случае полимеров высокого молекулярного веса, когда размеры рассеивающих молекул в растворе оказываются сравнимыми с длиной световой волны, имеет место асимметрия рассеяния. Характер углового распределения светорассеяния зависит не только от величины рассеивающих частиц, но и от их формы.

Для каучукоподобных веществ, естественно, применяется модель статистически свернутой цепи, для которой, как показал Дебай ⁽¹⁾, отношение интенсивностей рассеяния I под углом ϑ к первичному пучку к интенсивности рассеяния I_0 в направлении первичного пучка

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1 - x)], \quad (5)$$

где $x = \frac{8}{3} \left(\frac{\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} h \right)^2$, λ — длина световой волны в растворе, h — среднее квадратичное расстояние между концами молекулярной цепи. Для $\vartheta = 45^\circ$ и $\vartheta = 135^\circ$ вместо (5) можно получить приближенную формулу:

$$\beta = I_{45}/I_{135} = 1 + 6,556 \left(h/\lambda \right)^2. \quad (6)$$

Таким образом, для определения величины h оказывается достаточным сравнение интенсивностей рассеяния I_{45} и I_{135} .

Основная деталь установки, примененной нами для изучения асимметрии, изображена на рис. 2. Пучок малой апертуры, получаемый от прямоугольного отверстия, освещаемого ртутной лампой СВД, фоку-

* Как показывает опыт ⁽²⁾, степень деполяризации света, рассеянного раствором полимера, заметно меняется с изменением его концентрации.

сируется в центре восьмигранной кюветы K , содержащей исследуемый раствор. Наблюдение ведется через фотометр Пульфриха P , снабженный двумя призмами полного внутреннего отражения L , которые обеспечивают наблюдение рассеяния под углами 45 и 135° к первичному пучку. Центральная часть кюветы K проектируется на фокальную плоскость окуляра фотометра. Сравнение яркостей двух половин поля зрения фотометра непосредственно дает $\beta = I_{45} / I_{135}$.

На рис. 3 приводятся результаты измерений светорассеяния для пяти полимеров (молекулярные веса, вычисленные по отрезкам, отсекаемым прямыми на оси cH/τ , приведены в подписи к рис. 3). В табл. 1 приводятся значения коэффициентов асимметрии β , полученные для образца полистирола и высокомолекулярного полиизобутилена (оппанола) и значения h , полученные при использовании уравнения (6).

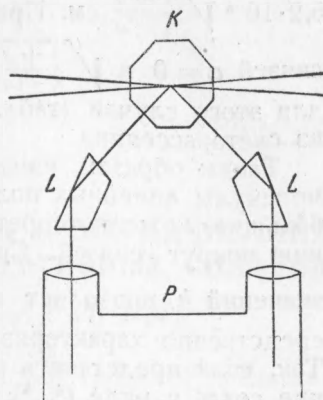


Рис. 2

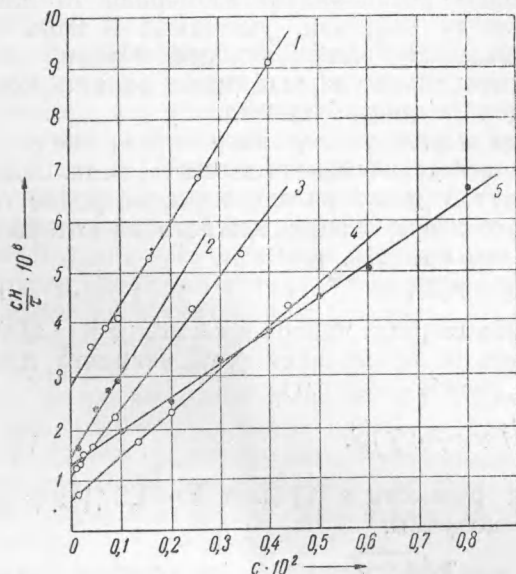


Рис. 3. 1 — полиметилметакрилат в ацетоне, $M = 345\,000$; 2 — полистирол эмульсионный в CCl_4 , $M = 625\,000$; 3 — полистирол блочный в CCl_4 , $M = 910\,000$; 4 — оппанола в бензине, $M = 1\,600\,000$; 5 — вистанекс в бензине, $M = 760\,000$.

Интересно сравнить данные, полученные для h , с результатами теоретического подсчета этой величины. Согласно статистической теории для недеформированной молекулы:

$$h^2 = l^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + a}{1 - a} \nu, \quad (7)$$

где ν — число валентных связей в цепи, вокруг которых возможно заторможенное вращение, l — длина связи (для углеродных цепей $l = 1,54 \cdot 10^{-8}$ см), ϑ — угол, дополнительный до валентного (для $C-C$ связи $\vartheta = 71^\circ$), a — среднее значение косинуса угла, характеризующего отклонение цепи от транс-формы. В случае полистирола и полиизобутилена, для молекул со степенью полимеризации z , $\nu = 2z$. Поэтому (7) принимает вид:

$$h = \sqrt{2} l \sqrt{\nu} \sqrt{\frac{1+a}{1-a}} = 3,08 \cdot 10^{-8} \sqrt{z} \sqrt{\frac{1+a}{1-a}}. \quad (8)$$

Таблица 1

Асимметрия рассеяния, средние размеры и жесткость молекул полимера в растворе

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	$\frac{I_{45}}{I_{135}}$	h по светорассеянию	h при $a = 0$	$\sqrt{\frac{1+a}{1-a}}$	$\frac{u_0}{kT}$	S
Полистирол . . .	700	1,2	$7 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	3	7–10	17
Полиизобутилен .	1600	1,57	$11,5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	2,2	4–8	7,5

Для полистирола $z = M/100$, для оппанола $z = M/56$, откуда теоретическое значение h равно, соответственно, $2,5 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{1+a}{1-a}}$ см и $5,2 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{1+a}{1-a}}$ см. При полной свободе вращения вокруг валентных связей $a = 0$ и $\sqrt{\frac{1+a}{1-a}} = 1$. Теоретические значения h , вычисленные для этого случая (табл. 1), меньше экспериментальных, полученных из светорассеяния.

Таким образом, измерение асимметрии рассеяния показывает, что молекулы линейных полимеров в растворе имеют эффективные размеры большие, нежели теоретические, соответствующие свободному вращению вокруг связей. Сравнение теоретических и экспериментальных значений h позволяет вычислить величину $\sqrt{\frac{1+a}{1-a}}$ (табл. 1), непосредственно характеризующую потенциал ротационного торможения u . Так, если представить u как функцию азимута φ (a — среднее значение $\cos \varphi$) в виде ^(4, 5):

$$u = \frac{1}{2} u_0 [x(1 - \cos \varphi) + (1 - x)(1 - \cos 3\varphi)], \quad (9)$$

где x — величина, характеризующая ротационную изомерию, то для величины u_0/kT получаются области значений, указанные в табл. 1. Мы видим, что для полистирола u_0 значительно больше, нежели для полиизобутилена. Это означает, что молекулярные цепи полистирола в растворе более жестки, чем цепи полиизобутилена.

Это же обстоятельство можно выразить несколько иначе, введя в рассмотрение величину статистического элемента (сегмента) цепи. Если вместо реальной, плавно изогнутой цепи ввести в рассмотрение N жестких, прямолинейных сегментов, ориентация каждого из которых не зависит от ориентации двух его соседей, то:

$$h^2 = NA^2, \quad (10)$$

где A — длина сегмента. Число мономерных членов в сегменте $S = z/N$. Принимая во внимание жесткость и прямолинейность сегмента для полистирола и полиизобутилена, можно написать:

$$A = \left(2l \cos (\vartheta/2) \right) S. \quad (11)$$

Подстановка двух последних равенств в (9) дает $h = 1,6 l \sqrt{z} \sqrt{S}$. Сравнивая это выражение с (8), получим:

$$\sqrt{S} = 1,25 \sqrt{\frac{1+a}{1-a}}. \quad (12)$$

Таким образом, число мономерных членов в сегменте определяется жесткостью цепи. Значения S , полученные по (12) (см. табл. 1), хорошо согласуются со сведениями о жесткости углеводородных цепей, полученными из измерений электрического ⁽⁶⁾ и динамического ⁽⁸⁾ двойного лучепреломления нормальных спиртов и кислот.

В заключение проносим глубокую благодарность проф. В. Н. Цветкову за проявленный интерес к работе и ценные консультации.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
26 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Debye, Journ. Phys. Coll. Chem., **51**, 18 (1947) ² Э. Фрисман и В. Цветков, ЖЭТФ, **18**, 126 (1948) ³ R. H. Blaker, R. M. Badger and T. S. Gilman, Journ. Phys. Coll. Chem., **53**, 794 (1949). ⁴ С. Бреслер и Я. Френкель, ЖЭТФ, **9**, 1094 (1939). ⁵ W. J. Taylor, J. Chem. Phys., **16**, 257 (1948). ⁶ В. Цветков и В. Маринин, ДАН, **62**, 67 (1948). ⁷ В. Цветков и Э. Фрисман, ДАН, **62**, 49 (1949).