ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I *№ 1*

1959

ИНДИКАТРИСА СВЕТОРАССЕЯНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА И ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ *

В. Е. Эскин

Угловая зависимость светорассеяния растворов клубкообразных полимерных молекул определяется [1] дебаевской функцией рассеяния $P(\theta)$, входящей в известное уравнение

$$\frac{cH}{I_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c, \tag{1}$$

переходящее, при экстраполяции результатов измерений на бесконечное разбавление, в простую форму

$$\left(\frac{cH}{I_\theta}\right)_{c\to 0} = \frac{1}{MP(\theta)}. \tag{2}$$

Здесь M — молекулярный вес растворенного полимера (полагаемого монодисперсным); c — концентрация раствора; H — оптическая постоянная раствора, определяемая показателями преломления полимера и растворителя и длиной волны света [2]; I_θ — относительная избыточная интенсивность рассеяния раствора под углом θ к направлению первичного светового пучка; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Функция $P(\theta)$ зависит от угла рассеяния θ, включая в качестве параметра размеры полимерной молекулы в растворе

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2}[e^{-x} - (1 - x)], \tag{3}$$

$$x = \frac{8\pi^2}{3}\frac{\overline{h^2}}{\lambda^2}\sin^2\theta/2, \tag{4}$$

где $(\overline{h^2})^{1/2}$ — среднее квадратичное расстояние между концами макромолекулярного клубка; λ — длина световой волны в растворе.

Свойства функции $P(\theta)$ детально изучены и легли в основу предложенной Зиммом [3] методики двойной экстраполяции светорассеяния ($c \to 0$ и $\theta \to 0$). По этой методике молекулярный вес и размеры макромолекул можно определить либо по начальной ординате и наклону предельной касательной, либо по начальной ординате и наклону асимптоты графика зависимости $(cH/I_\theta)_{c=0}$ от $\sin^2\theta/2$. Согласно уравнению (2), это график функции $P^{-1}(\sin^2\theta/2)$. Было показано [4], что по форме кривой $P^{-1}(\sin^2\theta/2)$ можно также получить сведения о полидисперсности полимера и разветвленности его макромолекул.

Такой способ изучения полидисперсности был использован в некоторых работах [5]. Тем самым вопрос о точной форме индикатрисы рас-

* После отсылки настоящей статьи в печать размеры макромолекул фракции полистирола $M = 20 \cdot 10^6$ в толуоле были определены путем измерения коэффициента поступательной диффузии (измерен С. И. Клениным в лаборатории растворов полимеров ИВС АН СССР). Результат — 6000 Å — находится в хорошем согласии с измерением методом светорассеяния с учетом теории объемных эффектов. (*Примеч. при корректуре.*)

сеяния, т. е. кривой $P^{-1}(\sin^2\theta/2)$, приобрел уже не только чисто теоретическое, но и практическое значение.

Дальнейшая теоретическая разработка, выполненная Птицыным [6] и позднее Бенуа [7], показала, что вид индикатрисы светорассеяния растворов может зависеть также от растворителя полимера. В основе явления лежит возмущение структуры макромолекулярного клубка взаимодействием полимера с хорошим растворителем — так называемые объемные эффекты. Согласно теории [6], деформация индикатрисы становится значительной при $(\overline{h^2})^{1/2}/\lambda \approx 0{,}5$ и быстро возрастает с размерами клубка.

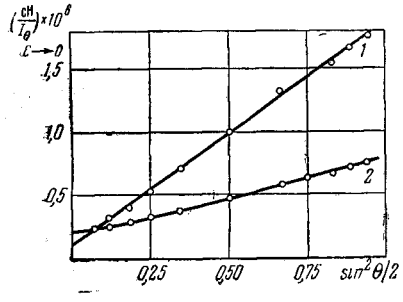

Рис. 1

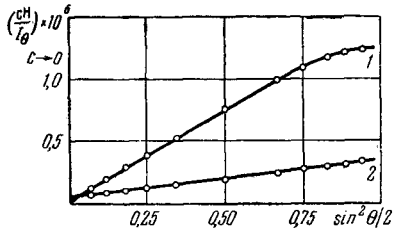

Рис. 2

Рис. 1. Угловая зависимость светорассеяния растворов полистирола $M = 4{,}5\cdot10^6$ в толуоле (*1*) и циклогексане (*2*)

Рис. 2. Угловая зависимость светорассеяния растворов полистирола $M = 20\cdot10^6$ в толуоле (*1*) и циклогексане (*2*)

Экспериментальное изучение этого явления крайне важно для надежного определения размеров макромолекул, полидисперсности и разветвленности методом светорассеяния не только в идеальных ($A_2 = 0$), но и в хороших растворителях. Понятно, что такое изучение следует проводить на неразветвленных и возможно более монодисперсных образцах, чтобы отделить проявление объемных эффектов от других факторов, влияющих на форму индикатрисы светорассеяния.

Мы уже сообщали, что указанное изменение формы кривой $P^{-1}(\sin^2\theta/2)$ для растворов одной и той же полимерной фракции в хорошем и плохом растворителе действительно наблюдается на опыте [5]. Это сообщение имело предварительный характер. В дальнейшем, пользуясь улучшенной экспериментальной методикой (увеличение чувствительности установки, применение кюветы, в которой отсутствует отражение света от боковой стенки и при выходе пучка), мы тщательно исследовали форму индикатрисы рассеяния двух узких фракций полистирола в толуоле и циклогексане. В толуоле измерения производились при температуре 19°, в циклогексане — при 34,4° в условиях равенства нулю второго вириального коэффициента A_2 (отсутствие объемных эффектов).

Исходный полистирол был получен блочной полимеризацией при комнатной температуре в течение двух лет — в отсутствие инициатора. Измерения были выполнены на фотоэлектрическом нефелометре [8] для 11 углов в интервале от 30° до 150°. Длина волны падающего света составляла 5460 Å.

Результаты измерений представлены на рис. 1 для фракции $M = 4{,}5\cdot10^6$ и на рис. 2 для фракции $M = 20\cdot10^6$ в виде графиков зависимости $(cH/I_\theta)_{c=0}$ от $\sin^2\theta/2$. Каждая точка графиков представляет результат экстраполяции к нулевой концентрации измерений, произведенных с растворами пяти различных концентраций (от 0,072 до 0,030% в толуоле и от 0,015 до 0,0025% в циклогексане для фракции $M = 20\cdot10^6$).

Форма кривых рассеяния в идеальном растворителе — циклогексане ($A_2 = 0$) — для обеих фракций близка к дебаевской, что указывает на

сравнительную монодисперсность. При переходе к хорошему растворителю — толуолу ($A_2 = 2{,}7\cdot10^{-4}$ и $1{,}8\cdot10^{-4}$) — индикатриса рассеяния фракции $M = 4{,}5\cdot10^6$ превращается в прямую, а для фракции $M = 20\cdot10^6$ появляется значительный изгиб вниз, начиная с угла $\theta = 110°$. Такое изменение формы индикатрисы рассеяния качественно согласуется с упоминавшимися выше расчетами Птицына [6] и Бенуа [7].

Однако экспериментальная прямая для фракции $4{,}5\cdot10^6$ в толуоле может удовлетворять и обычной дебаевской функции рассеяния $P^{-1}(\theta)$. Это связано с тем, что при переходе от циклогексана к толуолу размеры клубков $(\overline{h^2})^{1/2}$ увеличиваются примерно в два раза (аргумент x функции $P^{-1}(\theta)$ — в четыре раза) и асимптотическая (прямая) часть дебаевской кривой $P^{-1}(\theta)$ начинается с угла $\approx 50°$. При некоторой экспериментальной погрешности в определении положения точек $(cH/I_{30°})_{c=0}$ и $(cH/I_{40°})_{c=0}$ все точки индикатрисы рассеяния этой фракции могут оказаться на прямой.

Форма индикатрисы рассеяния фракции $M = 20\cdot10^6$ в толуоле, начиная с $\theta = 100°$, уже явно не соответствует дебаевской функции $P^{-1}(\theta)$.

Непосредственное сравнение экспериментальных результатов с теорией, учитывающей влияние объемных эффектов [6], затрудняется тем, что функция рассеяния $P^*(\theta)$ содержит там в качестве независимых параметров размеры клубка $(\overline{h^2})^{1/2}$ и $\alpha = (\overline{h^2})^{1/2}/(\overline{h_0^2})^{1/2}$, т. е. отношение размеров в данном растворителе к невозмущенным размерам $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ в идеальном растворителе, а оба эти параметра подлежат определению. Пользуясь тем, что размеры $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ в циклогексане можно определить обычным путем [3] (так как $P^*(\theta, \overline{h_0^2}) \equiv P(\theta, \overline{h_0^2})$, мы вычислили отношение $P^{*-1}(\theta, \overline{h^2})/P^{-1}(\theta, \overline{h_0^2})$ как функцию $\sin^2\theta/2$ для нескольких значений параметра α и сравнили с экспериментальными значениями этой величины для фракции $M = 20\cdot10^6$. Последние просто получить непосредственным делением ординат двух кривых рис. 2 для каждого значения угла θ. Затем методом минимальной суммы квадратов было определено значение α, при котором теоретическая кривая $P^{*-1}(\theta, \overline{h^2})/P^{-1}(\theta, \overline{h_0^2})$ наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные точки. Таким значением оказалось $\alpha = 2{,}4$. При размерах клубков в циклогексане $(\overline{h_0^2})^{1/2} = 2500$ Å такая величина α приводит к размерам $(\overline{h^2})^{1/2} = \alpha(\overline{h_0^2})^{1/2} = 6000$ Å в толуоле. В то же время определение размеров в толуоле обычным методом асимметрии [2] рассеяния с использованием дебаевской функции $P^{-1}(\theta)$ приводит к величине $(\overline{h^2})^{1/2} = 5000$ Å и $\alpha = 2{,}0$. Так как обычная экспериментальная погрешность в определении размеров полимерных клубков методом светорассеяния не превышает 5—10%, то расхождение двух возможных значений α на 20% представляется серьезным с точки зрения получения возможно более точных данных о размерах макромолекул в растворах.

Эти размеры можно также вычислить, зная величину характеристической вязкости $[\eta]$ по известному соотношению Флори [9]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M}. \tag{5}$$

Характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов полимеров, начиная с молекулярного веса в несколько миллионов, заметно зависит от величины градиента q скорости течения [10]. Зависимость эта быстро усиливается с ростом молекулярного веса. Поэтому мы определили $[\eta]$ для фракции $M = 20\cdot10^6$ в толуоле при различных q и экстраполировали полученные величины к $q = 0$. Значение $[\eta]_{q=0} = 18\cdot10^2$ *мл/г* мы использовали для вычисления $(\overline{h^2})^{1/2}$ из соотношения (5). В качестве коэффициента Φ мы

взяли величину $1{,}8\cdot10^{23}$ *моль*$^{-1}$, соответствующую хорошим растворителям ($\alpha\approx2{,}0$) [11]. При этом получается $(\overline{h^2})^{1/2}=5800$ Å и $\alpha=2{,}3$. Таким образом, вычисление размеров из характеристической вязкости приводит к тем же размерам (с различием в 5%), которые получены из светорассеяния с применением теории объемных эффектов [6]. В то же время величина $(\overline{h^2})^{1/2}=5000$ Å, полученная применением дебаевской функции $P^{-1}(\theta)$, не учитывающей влияния объемных эффектов, приводит к нереально высокому значению коэффициента $\Phi=2{,}9\cdot10^{23}$ *моль*$^{-1}$ в соотношении (5).

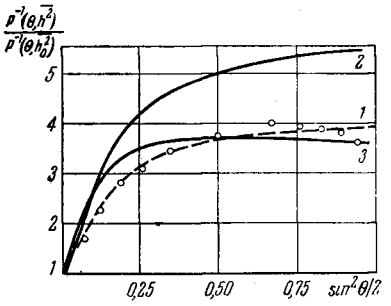

Рис. 3. Зависимость $P^{-1}(\theta,\overline{h^2})/P^{-1}(\theta,\overline{h_0^2})$ от $\sin^2\theta/2$ по дебаевской функции при $\alpha=2{,}0$ (*1*) и $\alpha=2{,}3$ (*2*) по функции $P^*(\theta,\overline{h^2})$ из работы [6] — (*3*) и экспериментальные данные (кружки) для полистирола $M=20\cdot10^6$

Изложенная ситуация представлена графически на рис. 3 в виде зависимости отношения $P^{-1}(\theta,\overline{h^2})/P^{-1}(\theta,\overline{h_0^2})$ от $\sin^2\theta/2$. Кружками изображены экспериментальные значения, кривые *1* и *2* соответствуют дебаевской функции при $\alpha=2{,}0$ и $\alpha=2{,}3$, а кривая *3* — функции $P^*(\theta)$ из работы [6] при $\alpha=2{,}4$. Из графика рис. 3 видно, что дебаевская кривая *2*, соответствующая размерам клубков, согласующимся с величиной вязкости, значительно больше расходится с экспериментом, чем кривая *3*, представляющая теорию объемных эффектов при тех же практически размерах макромолекул.

Из дебаевской функции $P(\theta)$, определяемой формулой (3), следует, что при $x\gg1$ величина $P(\theta)$ пропорциональна x^{-1}. Согласно расчетам Птицына [6] и Бенуа [7] функция $P^*(\theta)$ пропорциональна $x^{-1/1+\varepsilon}$, где ε — фактор, характеризующий набухание полимерного клубка в хорошем растворителе и связанный с параметром α соотношением [11]:

$$\varepsilon=\frac{\alpha^2-1}{5\alpha^2-3}\,. \qquad (6)$$

θ	$\frac{P^{-1}(\theta,\overline{h^2})}{P^{-1}(\theta,\overline{h_0^2})}$ $\alpha=1{,}8$	$\frac{P^{*-1}(\theta,\overline{h^2})}{P^{-1}(\theta,\overline{h_0^2})}$ $\alpha=1{,}9$	Измерено
90°	2,20	1,99	2,08
110°	2,46	2,16	2,22
120°	2,57	2,22	2,29
130°	2,64	2,24	2,31
140°	2,68	2,26	2,32
150°	2,74	2,29	2,35

Если изобразить зависимость $P^*(\theta)$ от $\sin^2\theta/2$ в логарифмическом масштабе, можно попытаться экспериментально определить ε (а следовательно, и α), как это предлагает Бенуа [7]. Мы выполнили такую процедуру по данным для фракции $M=20\cdot10^6$ в толуоле. На логарифмическом графике получается при этом кривая с прямолинейным участком в области углов $<110°$ (соответственно прямому участку кривой рис. 2). Определение ε по наклону этого участка приводит к $\varepsilon=0{,}065$, что примерно в 3 раза меньше $\varepsilon=0{,}183$, соответствующего $\alpha=2{,}3$. Из неудачи такой попытки определения ε вытекает, что в данном случае функция $P^*(\theta)$ убывает в области малых углов быстрее, а в области больших углов — медленнее, чем это следует по теории объемных эффектов.

Для фракции $M=4{,}5\cdot10^6$ размеры клубков в циклогексане $(\overline{h_0^2})^{1/2}=1400$ Å. Применение дебаевской функции для вычисления размеров в толуоле дает $(\overline{h^2})^{1/2}=2500$ Å и $\alpha=1{,}8$ (к таким же размерам приводит и вязкость в толуоле $[\eta]=5{,}7\cdot10^2$ *мл/г*). В таблице приведены значения $P^{-1}(\theta,\overline{h^2})/P^{-1}(\theta,\overline{h_0^2})$, $P^{*-1}(\theta,\overline{h^2})/P^{-1}(\theta,\overline{h_0^2})$ и экспериментальные значения отношения ординат кривых рис. 1 для углов от 90 до 150°. Из таблицы видно что функция $P^*(\theta,\overline{h^2})$ при $\alpha=1{,}9$ дает лучшее соответствие эксперименту

чем дебаевская функция $P(\theta, \bar{h}^2)$ при $\alpha = 1{,}8$. Однако в этом случае разница между возможными значениями размеров клубков в толуоле $(\bar{h}^2)^{1/2}$ составляет 5% и лежит в пределах погрешности методики.

Выводы

1. Измерение углового распределения светорассеяния растворов весьма высокомолекулярного ($M = 20 \cdot 10^6$) полистирола в толуоле обнаруживает отклонение индикатрисы рассеяния от ее дебаевской формы.

2. Это отклонение индикатрисы качественно согласуется с теоретическими расчетами, учитывающими влияние объемных эффектов на светорассеяние растворов полимеров.

3. Расхождение в размерах макромолекул в хорошем растворителе, вычисляемых по дебаевской функции и по теории, учитывающей объемные эффекты, достигает 20%.

Лучшее приближение к истинным размерам клубков дает теория объемных эффектов, приводящая к размерам, согласующимся с величиной характеристической вязкости образца.

4. Вычисление при помощи обычной дебаевской функции размеров макромолекул полистирола с молекулярным весом $4{,}5 \cdot 10^6$ дает вполне удовлетворительный результат не только в идеальном, но и в хорошем растворителе.

В заключение автор благодарит О. Б. Птицына за совместное обсуждение наилучших способов применения к экспериментальным данным его теории объемных эффектов и Ю. Е. Эйзнера за помощь при вычислениях.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Ленинград

Поступила в редакцию
22 XI 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debue, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 18, 1947.
2. К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, **26**, № 3, 345, 1954.
3. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **16**, 1099, 1948.
4. H. Benoit, J. Polymer Sci., **11**, 507, 1953.
5. В. Е. Эскин, М. Г. Окунева, ЖФХ, **32**, № 7, 1532, 1958.
6. О. Б. Птицын, ЖФХ, **31**, № 5, 1091, 1957.
7. H. Benoit, Compt. Rend., **245**, № 25, 2244, 1957.
8. В. Е. Эскин, ЖТФ, **28**, № 7, 1459, 1958.
9. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
10. О. В. Каллистов, ЖТФ, **29**, 70 1959.
11. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖТФ, **29**, № 7, 1959.

INDICATRIX FOR THE LIGHT SCATTERING OF POLYMER SOLUTIONS AND VOLUME EFFECTS

V. E. Eskin

Summary

A deviation of the angle distribution curve for the light scattering of solutions from the shape of the Debye plot has been found in the case of high molecular polystyrene in toluene. This is discussed in light of the theory in which account is made of the volume effects on the light scattering of polymer solutions and in connection with the problem of obtaining exact data on the sizes of macromolecular clusters.