

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 5

541.8

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕЯНИЯ СВЕТА РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Э. А. Разумовская

За последние годы описаны визуальные и фотоэлектрические приборы для исследования рассеяния света растворами полимеров [1—7]. В этих приборах реализуются по существу сходные оптические схемы, но применяются различные конструкции кювет и приемных устройств. Многие из них основаны на визуальном методе определения интенсивности рассеянного света. Этот метод обладает довольно большой точностью, но он утомителен и требует навыка в измерениях. Кроме того, визуальный метод значительно уступает фотоэлектрическому по чувствительности. Поэтому для исследования растворов полимеров был избран фотоэлектрический метод, примененный авторами ранее для исследования других объектов [8]. При этом была использована обычная оптическая схема, дающая узкий параллельный пучок света, который монохроматизировался с помощью оптического фильтра. Далее этот пучок поступал во входное отверстие термостабилизированного измерительного блока, внутри которого находилась кювета с исследуемой жидкостью. Для измерений, результаты которых приведены ниже, применяли фильтр, выделяющий зеленую линию ртути ($\lambda = 546 \text{ мкм}$).

Измерительный блок с кюветой и схема приемного устройства позволяли измерять фотоэлектрическим методом интенсивность света, рассеянного под углами 45, 90 и 135°. Прибор давал возможность производить измерения при температурах от 15 до 60°.

На рис. 1 показаны вид сверху и горизонтальный разрез шестигранной оптической кюветы. Размеры этих кювет были выбраны таким образом, чтобы расстояния от центра кюветы до пяти боковых стенок были одинаковыми. Заднюю стенку и крышку каждой кюветы изготавливали из черного стекла (марблит). Кюветы склеивали эпоксидным клеем ОК-50 с последующим прогреванием до 70—80°. Конструкция измерительного блока (рис. 2) обеспечивала плотную и воспроизводимую установку кюветы 2 в держателе 3, а держателя при помощи специальных зажимов 4 в термостате 1. Внутренняя поверхность стенок держателя и термостата, а также внутренняя поверхность отверстий 5, 6 и 7 в термостате была вычернена. С термостатом был связан подвижной держатель для фотоумножителя, который можно было устанавливать в трех положениях для измерения интенсивности света, рассеянного под указанными углами к направлению первичного пучка. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-1000, включаемая по обычной схеме в цепь переменного тока. Свет, выходивший из измерительного блока, попадал на катод контрольного фотоумножителя, предназначенному для проверки постоянства интенсивности падающего светового пучка, а свет, рассеянный раствором, попадал на катод измерительного фотоумножителя. Для питания фотоумножителей использовались сухие галетные батареи ПМЦГ.

С целью исключения влияния шумов фотоумножителей на точность измерения их сигналы подавались на вход избирательного усилителя, настроенного на частоту 100 Гц (удвоенная частота тока ртутной лампы). С этой целью был использован измерительный усилитель 28-ИМ, входная цепь которого была перестроена для увеличения входного сопротивления прибора до величины того же порядка, что и сопротивление нагрузки фотоумножителя. В этом усилителе также был перестроен фильтр в цепи обратной связи для обеспечения избирательности усиления на частоте 100 Гц. Такая схема, аналогичная схеме, примененной Зиммом [1], позволила получить ослабление амплитуды шумов в выходном сигнале во много раз по сравнению с составляющей

этого сигнала, обусловленной первой гармоникой фототока. Усилитель 28-ИМ обладает широким диапазоном измеряемых напряжений и стабилен в работе. Эти свойства прибора дают возможность, не доводя чувствительность фотоумножителей до максимума, с достаточной точностью измерять интенсивность рассеяния узкого пучка монохроматического света не только растворами полимеров, но и чистыми обеспыленными растворителями.

Обеспыливание исследуемых жидкостей производили с помощью бактериальных фильтров ГИКИ типов 5а и 7а. Для определения инкрементов показателя преломления dn/dc в углеводородных средах применяли рефрактометр ИРФ-23. Для растворов в полярных растворителях инкремент показателя преломления определяли с помощью жидкостного интерферометра Релея.

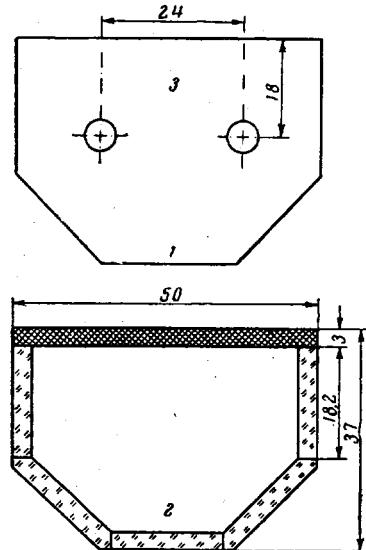


Рис. 1

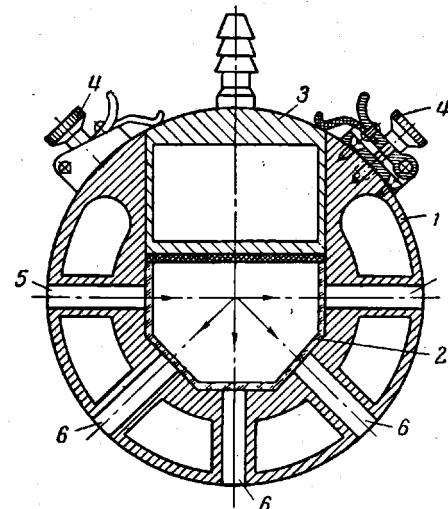


Рис. 2

Рис. 1. Шестигранная оптическая кювета:

1 — вид сверху; 2 — горизонтальный разрез; 3 — отверстия для пробок (размеры в мм)

Рис. 2. Схема термостата для кюветы:

1 — корпус термостата; 2 — кювета; 3 — держатель кюветы; 4 — защелки держателя; 5 — входное отверстие; 6 — отверстия для прохождения рассеянного света; 7 — выходное отверстие

Результаты измерения молекулярных весов и размеров молекул полимеров

№ № п./п.	Образец	Темпера- тура, °С	\bar{M}_n	$V \bar{h}^2$, м ³	$\frac{dn}{dc}$ (э/см ³) ⁻¹
1	Полистирол, образец 1	25	$1,9 \cdot 10^6$	96	0,107 [9]
2	То же, образец 2	30	$6,4 \cdot 10^6$	80	
3	Полиаллилбензол, образец 1: а) ацетоновая фракция	20	$3 \cdot 10^4$	—	0,150
	б) эфирная фракция	20	$4,6 \cdot 10^4$	—	0,116
	в) бензольная фракция	25	$5 \cdot 10^4$	—	0,153
4	Полиаллилбензол, образец 2	25	$9 \cdot 10^4$	—	0,104
5	Поли-4-фенилбутен, бензольная фракция	20	$1 \cdot 10^6$	190	0,083
6	Поли-5-фенилпентен-1: а) ацетоновая фракция	25	$1,5 \cdot 10^6$	—	0,083
	б) эфирная фракция	25	$2,2 \cdot 10^6$	—	0,078

Описанный прибор был успешно испытан на растворах хорошо изученных полимеров (полистирол, полизобутилен). Затем с помощью этого прибора были исследованы растворы полимеров с ароматическими боковыми группами: полистирола, полиаллилбензола, поли-4-фенилбутена-1 и поли-5-фенилпентена-1. Последние три полимера были разделены на

следующие фракции (перечислены в порядке возрастания средних молекулярных весов): ацетоновая, эфирная и бензольная *. Все перечисленные полимеры хорошо растворяются в бензоле, и поэтому исследовали их бензольные растворы.

В таблице приведены результаты измерений средневесовых молекулярных весов \bar{M}_e , а для самых высокомолекулярных образцов — также среднеквадратичные расстояния $\sqrt{\bar{h}^2}$ между концами молекулы. В каче-

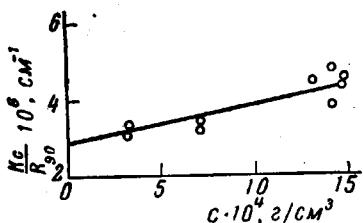


Рис. 3. Зависимость $K_c/R_{90} = f(c)$
для растворов поли-4-фенилбутена-1 в бензоле

встве примера на рис. 3 приведен один из экспериментальных графиков зависимости $Kc/R_{90} = f(c)$, где c — концентрация, R_{90} — избыточная интенсивность света, рассеянного раствором под углом 90° ,

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N\lambda^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2,$$

где n_0 — показатель преломления растворителя, λ — длина волны света в пустоте, N — число Авогадро.

Как видно из приведенных данных, описанный фотоэлектрический прибор позволяет проводить определения в широком ($3 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^6$) интервале молекулярных весов. Этот интервал начинается с тем меньших молекулярных весов ($\sim 10^4$), чем больше dn/dc для данной пары полимер — растворитель и чем надежнее очистка растворов от пыли. Для проведения измерений при температурах выше, чем 60° , требуются кюветы, собираемые спеканием слоя легкоплавкого стекла, а не склеиванием органическим kleem. Кроме того, для этих измерений необходим прибор, позволяющий измерять с точностью не ниже $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ показатели преломления (или их разности) при высоких температурах.

Выводы

1. Описан фотоэлектрический прибор для исследования рассеяния света растворами полимеров при температурах от 15 до 60°.
 2. Показана возможность использования видоизмененного усилителя 28-ИМ в качестве приемника сигналов от фотоумножителей.
 3. Указана область применимости описанного прибора для измерения молекулярных весов полимеров.
 4. Измерены средневесовые молекулярные веса полистирола, а также различных фракций полиаллилбензола, 4-фенилбутена-1 и поли-5-фенилпентена-1.

Институт нефтехимического синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
 2. B. A. Brice, M. Halwer, R. Speiser, J. Opt. Soc. America, 40, 768, 1950.
 3. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 350, 1954.
 4. В. Е. Эскин, Ж. техн. физ., 28, 1459, 1958.
 5. В. Е. Эскин, Передовой научно-технический и производственный опыт, № II-59-87/16, 1959.
 6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
 7. В. Я. Черняк, Высокомолек. соед., 2, 1419, 1960.
 8. М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, А. Е. Микиров, Инж.физический журнал, 3, № 11, 11, 1960.
 9. H. P. Frank, H. Mark, J. Polymer Sci., 10, 129, 1953.

* Авторы выражают благодарность А. В. Топчиеву, В. Н. Андронову и Г. И. Черному за предоставление образцов полимерных фракций.

**PHOTOELECTRIC INSTRUMENT FOR MEASURING THE LIGHT SCATTERING
OF POLYMER SOLUTIONS**

M. M. Kussakov, A. Yu. Koshevnik, E. A. Razumovskaya

S u m m a r y

A photoelectric instrument has been described for light scattering measurements of polymer solutions at temperatures from 15 to 60°. Signals from a photomultiplier are transmitted to the measuring amplifier 28-IM. The weight average molecular weights of polystyrene and a number of fractions of polyallylbenzene, poly-4-phenylbutene-1 and poly-5-phenylpentene-1 have been determined and the limits of applicability of the instrument for determining molecular weights of polymers have been indicated.