

УДК 678.01:53

**ОБ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ
В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

Л. В. Иванова, Л. П. Никанорова

Асимметрия интенсивности I рассеяния света, проявляемая в неравенстве $I_\theta > I_{180^\circ-\theta}$, наблюдается во всех случаях светорассеяния в растворах полимеров (θ — угол, образуемый направлением рассеяния с первичным лучом). Принимая, что данное неравенство обусловлено интерференцией света, рассеиваемого в обратном направлении [1, 2], действительную, неослабленную, интенсивность рассеяния получают экстраполяцией угловой зависимости к углу $\theta = 0^\circ$. Найденная таким образом наивысшая величина рассеяния берется далее для вычисления молекулярного веса. В том же предположении интерференции угловая зависимость интенсивности рассеяния используется для определения среднеквадратичного расстояния между концами молекулы. Получаемая при этом величина порядка 1—4 тыс. Å в ряде случаев удовлетворительно согласуется с размерами молекулы, вычисленными из ее молекулярного веса.

В связи с тем, что в наших измерениях получены данные, не объяснимые однозначно эффектом интерференции, будет сделана попытка рассмотреть другую возможность появления асимметрии рассеяния. На рис. 1 и 2 кривыми 2 представлена зависимость $I(\theta)$ для двух таких различных систем как раствор перхлорнила в ацетоне и чистый ацетон. По оси ординат отложена интенсивность рассеянного поляризованного света, приведенная к константе умножением на коэффициенты, значение которых указано ниже. Как видно из рис. 1 и 2, ожидаемая стабильность приведенного рассеяния в обоих случаях сохраняется в интервале, примерно, $90-150^\circ$, в то время как рост интенсивности по направлению к 30° (и далее к 0° , как видно из экстраполяции) производит впечатление дополнительного эффекта к стабильному и симметричному рассеянию, так что

$$I_\theta = I_{90-150^\circ} + I_{\theta}'$$

где I_{θ}' — избыток рассеяния над константой I_{90-150° .

Допустим, вводя схематизированное представление, что избыток I_{θ}' вызван преломлением света на частицах размером $d < \lambda$, $d > d_{kp}$ (где λ — длина волны света; d_{kp} — некоторый критический размер частицы). Вероятность преломляющего действия частиц в растворе, безусловно, уменьшается с уменьшением их размера, но, по-видимому, не исчезает до нуля при $d < \lambda$. Предположим, что такие частицы имеют показатель преломления $n_1 < n_0$ (n_0 — показатель преломления растворителя). Тогда световой луч AB (рис. 3), преломившись на частице, далее пойдет в направлении CD , составляющем некоторый угол $\theta > 0$ с первоначальной траекторией (EF — направление преломленного луча при $n_1 > n_0$). Пучок отклоненных лучей наиболее интенсивным будет вблизи первичного луча

с постепенным уменьшением вероятности отклонения на некоторый угол по мере возрастания величины угла. В итоге это создает распределение по углам, которое и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2, кривые 2, 3).

Интенсивность рассеяния на приборе SOFICA, на котором проводили измерения, выражается в условных единицах различного «достоинства» в зависимости от принятой чувствительности гальванометра и заданной интенсивности первичного луча. В связи с этим в качестве основной была принята единица a при условии, что чувствительность гальванометра равна 1 мк , а сила поданного света соответствует рас-

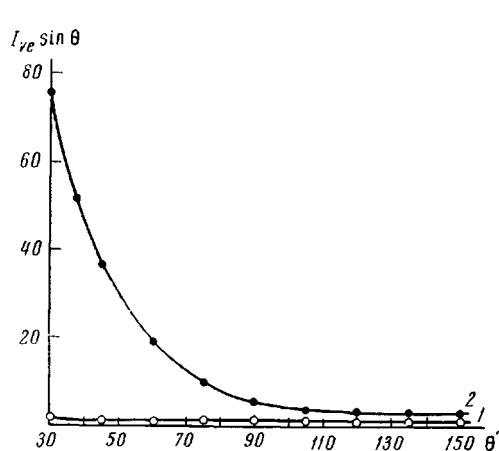


Рис. 1.

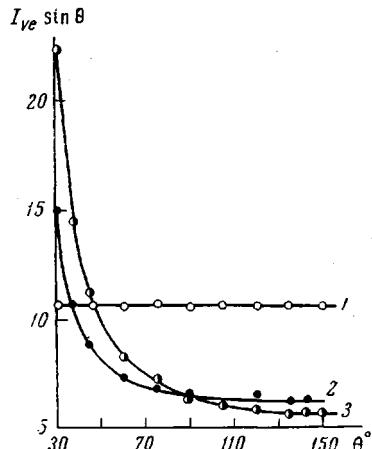


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния $I_{ve} \sin \theta$ в ед. 80 a от угла наблюдения θ :

1 — $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ перхлорвнила в толуоле; 2 — то же в ацетоне

Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния $I_{ve} \sin \theta$ в единицах a от угла наблюдения θ для чистых растворителей:

1 — толуол после перегонки на ректификационной колонке с прохождением паров через флегму и последующей фильтрации на фильтре 4; 2 — ацетон, подвергнутый такой же очистке, 3 — диметилформамид после вакуумной перегонки и фильтрации

сению неполяризованного света с $\lambda = 546 \text{ мкм}$ от бензола под 90° при чувствительности гальванометра $0,2 \text{ мк}$ в 100 единицах шкалы (100 единиц $0,2 a$). Таким образом цена единицы измерения возрастает при уменьшении интенсивности первичного луча и при снижении чувствительности гальванометра, т. е. при переходе к 2; 5; 10 и 20 мк .

Применение поляризованного света для изучения рассеяния представляется весьма целесообразным в связи с особенно простыми законами углового распределения рассеянного света при его предварительной поляризации. Так, например, для рассеяния света в плоскости, перпендикулярной к вектору поляризации, наблюдается полная равновероятность интенсивности независимо от направления [3, 4]. На приборе SOFICA такое рассеяние можно наблюдать, если выделить компоненту вертикальной поляризации (рис. 4). Здесь первичный вертикально поляризованный (по оси z) луч направлен вдоль оси y и в точке O' испытывает рассеяние. Вследствие указанной выше равновероятности интенсивность рассеянного света, наблюдаемая в плоскости xy под любым углом θ к оси y , остается постоянной. Эту постоянную величину интенсивности $I_{p \frac{\pi}{2}}$ мы получим

из данных измерения, если зарегистрированную интенсивность $I'_{p \frac{\pi}{2}}$ умножим на $\sin \theta$

$$I_{p \frac{\pi}{2}} = I'_{p \frac{\pi}{2}} \cdot \sin \theta, \quad (1)$$

учитывая, что в соответствии с конструкцией прибора в фотоэлемент попадает свет, рассеиваемый различными объемами одного и того же раствора в зависимости от положения окошка тубуса с фотоэлементом по отношению к первичному лучу (рис. 5).

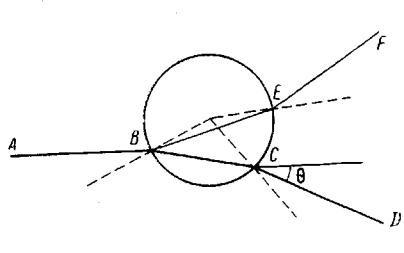


Рис. 3. Прохождение луча через раствор частиц с показателем преломления n_1 , отличным от n_0 среды

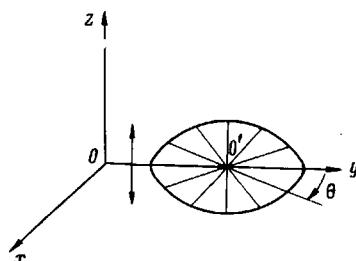


Рис. 4. Рассеяние света, поляризованного по оси z , в плоскости xy

В описанном случае направление рассеяния составляет прямой угол с направлением поляризации. Если этот угол не равен $\pi/2$, то амплитуда рассеянного света убывает по закону

$$A_{p\alpha} = A \frac{\pi}{2} \sin \alpha \quad (2)$$

и интенсивность

$$I_{p\alpha} = I \frac{\pi}{2} \sin^2 \alpha, \quad (3)$$

где $I \frac{\pi}{2}$ — интенсивность поляризованного света, рассеянного под углом $\pi/2$ к вектору поляризации; $I_{p\alpha}$ — то же, при угле между вектором поляризации и направлением рассеяния, равном α [3, 4]. Из этого соотношения мы получаем ту же постоянную величину рассеяния $I \frac{\pi}{2}$, если наблюдаемую интенсивность $I_{p\alpha}$ разделить на $\sin^2 \alpha$.

Практически при измерении рассеяния на приборе SOFICA в последнем случае, т. е. когда поляризация

**Рассеяние поляризованного света раствором перхлорванила
в ацетоне концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ г/см³ в ед. 80 α**

Углы рассеяния	30°	$37,5^\circ$	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	$142,5^\circ$	150°
I_{ve}	153	85,5	51,5	21	10	6	4,3	3,7	4,1	4,7	6,1
I_{ho}	115	53,5	25,6	5,5	0,9	0,2	0,4	1,0	2,1	3,0	4,5
$I_{ve} \sin \theta$	76,5	52,5	36,5	18,2	9,66	6	4,15	3,2	2,9	2,86	3,05
$(I_{ho} - I_{ho90^\circ}) \frac{\operatorname{tg} \theta}{\cos \theta}$	77	50,5	35,8	18,4	10,1	—	2,9	2,77	2,7	2,7	2,9

исходного луча производится в направлении горизонтальной оси x (рис. 6), регистрируется не $I_{p\alpha}$, а $I'_{p\alpha}$, отличающаяся от $I_{p\alpha}$ множителем $\sin \theta$:

$$I_{p\pi/2} = I_{p\alpha} \frac{1}{\sin^2 \alpha} = I'_{p\alpha} \sin \theta \frac{1}{\sin^2 \alpha} = I'_{p\alpha} \frac{\operatorname{tg} \theta}{\cos \theta}. \quad (4)$$

В таблице приведен пример расчета $I_{p\frac{\pi}{2}}$ по формулам (1) и (4), при этом $I'_{p\frac{\pi}{2}}$ из соотношения (1) обозначена через I_{ve} (регистрируемая интенсивность при рассеянии вертикально поляризованного света); $I_{p\frac{\pi}{2}}$ — из того

же соотношения обозначена как $I_{ve} \sin \theta$; $I_{p\alpha}'$ — из соотношения (4) соответствует I_{ho} (регистрируемая интенсивность при рассеянии горизонтально поляризованного света) и $I_p \frac{\pi}{2}$ из соотношения (4) обозначено как $(I_{ho} - I_{ho} 90^\circ) \frac{\operatorname{tg} \theta}{\cos \theta}$. Наличие числа $I_{ho} 90^\circ$ в последнем выражении обусловлено тем, что интенсивность рассеяния под $\theta = 90^\circ$ при исходном горизонтально поляризованном луче должна рассматриваться как результат деполяризации, не имеющей отношения к закономерностям (2), (3). После

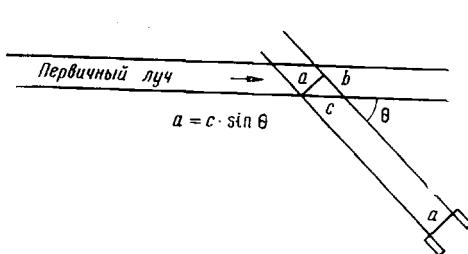


Рис. 5. Изменение рассеивающего объема при изменении угла наблюдения θ

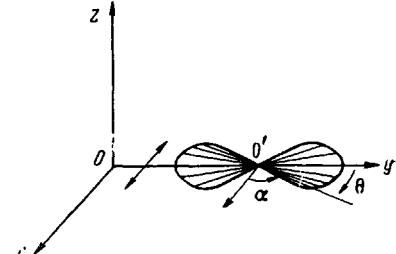


Рис. 6. Рассеяние света, поляризованного по оси x , в плоскости xy

такого вычитания для $\theta = 90^\circ$ получаем $I_{ho} = 0$, как и следует из (3) при $a = 0$. Так как значения поправочных коэффициентов для $I_{ho} 90^\circ$, вычитаемого для других углов, неизвестны, полагаем их равными единице. При $I_{ho} 90^\circ \ll I_{ve} 90^\circ$ это приближение допустимо.

Постоянство $I_p \frac{\pi}{2}$ в интервале углов от 90 до 150° (с небольшим разбросом) при условии возрастания этой величины к 30° (в 2—20 раз для различных систем; рис. 1, 2 и таблица) дает основание рассматривать полученную величину $(I_p \frac{\pi}{2})_{90-150^\circ}$ как стабильную характеристику рассеяния данного раствора или растворителя. При этом область постоянства для таких растворителей, как толуол или бензол (рис. 2), распространяется до 30° (симметричное рассеяние).

Рассеяние, по смыслу этого понятия, состоит в равновероятном отклонении первоначальных световых квантов на любой угол. Как отмечалось, эта равновероятность имеет следствием равную интенсивность, если вектор поляризации образует прямой угол α с направлением рассеяния. Если $\alpha \neq 90^\circ$, то при условии сохранения равновероятности движения рассеянного кванта в данном направлении с направлением $\alpha = 90^\circ$ интенсивность рассеяния уменьшится пропорционально тому, как уменьшится амплитуда колебаний для $\alpha \neq 90^\circ$, согласно (2) и (3). Тогда, исключая уменьшение с помощью соответствующего коэффициента $\sin^2 \alpha$, можно убедиться, что рассеяние в любом направлении является равновероятным (3 и 4 строки таблицы, углы $90-150^\circ$). Тот же механизм изменения амплитуды поляризованного света при движении кванта в направлении $\alpha \neq 90^\circ$, очевидно, сохраняется и для преломленных лучей. Это приводит к равенству между строками 3 и 4 таблицы при углах $90-30^\circ$.

Экстраполируя кривые 2, 3 на рис. 1, 2 в сторону углов $\theta < 30^\circ$, получаем увеличение интенсивности (в несколько раз) в области от 30 до 0° . Чтобы оценить порядок изменения интенсивности в этом интервале углов вследствие интерференции, воспользуемся модельным представлением рассеивающей частицы в виде двух точек, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Разность фаз колебаний, рассеянных от этих двух точек, найдем по формуле [2, 5]:

$$\delta_{1,2} = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\vec{r}_{1,2} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \right) = \frac{4\pi}{\lambda} r_{1,2} f(\theta),$$

где $r_{1,2}$ — расстояние между двумя точками; θ — угол рассеяния, а среднюю по времени общую амплитуду этих двух колебаний получим как величину, пропорциональную интегралу

$$A \sim \int_0^{\pi} [\sin x + \sin(x + \delta)] dx = 2(1 + \cos \delta).$$

Из этого элементарного расчета, также как и из расчета по уравнению Дебая $I_\theta = I_0 \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u)$, видно, что для частиц размером 200 Å

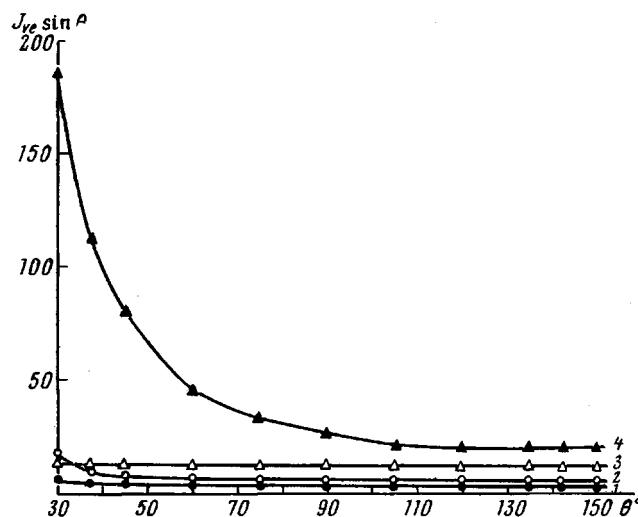


Рис. 7. $I = f(\theta)$ в единицах a :
1 — бутиловый спирт; 2 — ацетон; 3 — $4 \cdot 10^{-3}$ г/см³ ПФЛ в бутиловом спирте; 4 — $4 \cdot 10^{-3}$ г/см³ ПФЛ в ацетоне

и менее интерференция не приводит к какому-либо существенному изменению интенсивности рассеяния в полном интервале углов измерения. Расчеты показывают, что для частиц размером 700 Å и менее интерференция не может уменьшить интенсивность более чем в два раза от угла $\theta = 0^\circ$ к углу $\theta = 90^\circ$. Исследуя рассеяние от чистых растворителей (ацетон, рис. 2) или растворов веществ с размером частиц не более 40 Å (тридодециламин, ТДА, цетилтриметиламмоний бромистый, ЦТМАБ), получаем изменение интенсивности, соответствующее содержанию в растворе частиц с размерами более 700 Å; для ацетона $I_{30^\circ}/I_{90^\circ} = 2$ и, соответственно, $I_{0^\circ}/I_{90^\circ} > 2$, для раствора ТДА в толуоле $I_{30^\circ}/I_{90^\circ} = 4$, для ЦТМАБ в бутиловом спирте $I_{30^\circ}/I_{90^\circ} = 4$.

Необходимо отметить, что частицы, содержащиеся в ацетоне, по-видимому, представляют собой примеси других жидкостей, кипящих вблизи температуры кипения ацетона, и следовательно, соизмеримы с молекулами ацетона. Необоснованным в данном случае было бы предположение, что эти частицы — пыль, так как ацетон перегоняли в тех же условиях, в которых были получены толуол и бензол, показавшие полную симметрию и стабильность рассеяния. Интересно также, что при попытке выделить центрифугированием какие-либо частицы из раствора ЦТМАБ в бутиловом спирте никакого осадка не было получено, однако отношение $I_{30^\circ}/I_{90^\circ}$ снизилось от 10 до 4, что соответствует, по-видимому, уменьшению размера ассоциатов в поле центробежных сил.

На рис. 7 представлено рассеяние 0,4% растворов полизэфира, синтезированного на основе пентаэритрита, фталевого ангидрида и льняного масла

(ПФЛ), который представляет собой высоковязкую жидкость с молекулярным весом 5000. Молекулы этого полизфира имеют разветвления и по размеру не превышают 200 Å. Как видно из рис. 7, рассеяние света раствором ПФЛ в бутиловом спирте изображается прямой линией. Однако такой же раствор в ацетоне показывает зависимость $I = f(\vartheta)$, характерную для частиц, соизмеримых с длиной волны. Такое различие эффектов в обоих растворителях не может быть обусловлено каким-то неотделимым включением пыли. В растворе ПФЛ в ацетоне, по-видимому, возникают ассоциаты, которые и приводят к асимметрии рассеяния. Однако при размере частиц, соизмеримом с длиной волны, возможность эффекта преломления вероятна не менее, чем эффекта интерференции. Резкое различие величины асимметрии рассеяния видно также и на рис. 1 для перхлорвинаила, растворенного в двух растворителях: толуоле и ацетоне.

Молекулярный вес полимеров, рассчитанный по данным светорассеяния, обычно на порядок и более превышает молекулярный вес тех же соединений, определенный из независимых измерений. Такое же соотношение сохраняется и для узких фракций полимеров. Причиной такого расхождения является, видимо, то, что при экстраполяции интенсивности на нулевой угол в качестве интенсивности рассеяния принимается суммарный эффект рассеяния и преломления, что приводит к нереальному увеличению рассчитываемого отсюда молекулярного веса.

Выводы

1. Измерено рассеяние света, поляризованного в двух перпендикулярных направлениях для растворов полимеров и растворителей.
2. Получена стабильность интенсивности рассеяния в интервале углов 90—150° и увеличение в направлении $\theta \rightarrow 0^\circ$.
3. Сравнением расчетной и экспериментальной зависимостей интенсивности от угла рассеяния показана также возможность неинтерференционной природы этой зависимости.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1099, 1948.
2. P. Debye, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 18, 1947.
3. Rayleigh, Phil. Mag., 41, 107, 1871.
4. A. Einstein, Ann. Physik, 33, 1275, 1910.
5. И. Б. Боровский, Физические основы рентгеновских исследований, Изд-во МГУ, 1956, стр. 217.

ABOUT ANGULAR DEPENDENCE OF LIGHTSCATTERING IN POLYMER SOLUTIONS

L. V. Ivanova, L. P. Nikanorova

Summary

Angular dependence of scattering of light polarized into two perpendicular directions has been studied. Characteristic scattering curve with constant intensity in interval 90—150° and growth of intensity at lower angles has been obtained. This shape of dependence holds for all systems studied (solvents, polymer of different molecular weight and other compounds) and enables to propose noninterferential nature of light-scattering variation in interval 30—90°. Calculation of molecular weight on stable scattering at 90—150° shows better agreement with other methods of molecular weight determination.