

УДК 541.(64+8):535.1

## АНИЗОТРОПНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

*Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарева, И. Я. Поддубный*

Явление анизотропного рассеяния света растворами полимеров до настоящего времени не являлось предметом широкого исследования. Вместе с тем при изучении низкомолекулярных полимеров интенсивность деполяризованной компоненты рассеянного света может составлять значительную часть общей интенсивности рассеяния, и отсутствие учета этого эффекта приводит к завышению молекулярного веса, иногда довольно значительно. Кроме того, как было показано в последние годы [1—4], измерения анизотропного рассеяния могут дать информацию относительно разности главных поляризуемостей сегмента — величины, весьма чувствительной к деталям строения полимерной цепи.

В данной работе изучали анизотропное рассеяние света в растворах ряда полимеров различной химической природы и строения.

При этом задачей исследования являлась, с одной стороны, оценка влияния деполяризации рассеянного света на значения молекулярного веса, определенного методом светорассеяния, для низкомолекулярных полимеров (на примере низкомолекулярного полидисульфида) и, с другой — экспериментальная проверка возможности определения разности поляризуемости сегмента из данных светорассеяния для полимеров с известной гибкостью.

### Теоретическое обоснование

В настоящее время имеется несколько теоретических работ, описывающих рассеяние света цепями, состоящими из оптически анизотропных сегментов [1, 5—7].

В основе этих исследований лежит моделирование макромолекулы последовательностью оптически анизотропных сегментов, которые рассеивают свет как независимые дипольные осцилляторы, при одновременном учете множественности конфигураций цепи. Наиболее детально разработанной является теория Утияма и Курата [1], устанавливающая связь каждой из четырех компонент рассеянного света с молекулярным весом  $M$  и параметром оптической анизотропии  $\delta$

$$R_{v_v}(\theta) = KcM\{P(\theta) - 2A_2MQ(\theta)c + 4\delta\} \quad (1)$$

$$R_{H_v}(\theta) = KcM \cdot 3\delta \quad (2)$$

$$R_{v_h}(\theta) = KcM \cdot 3\delta \quad (3)$$

$$R_{H_h}(\theta) = KcM\{[P(\theta) - 2A_2MQ(\theta)c + \delta]\cos^2\theta + 3\delta\} \quad (4)$$

Здесь  $R$  — приведенное избыточное рассеяние, индексы при  $R$  указывают состояние поляризации рассеянного и падающего света;  $c$  — концентрация раствора;  $A_2$  — второй вириальный коэффициент;  $\theta$  — угол рассеяния.

ния;  $P(\theta)$  — индикатриса угловой зависимости рассеяния;  $Q(\theta)$  — межмолекулярная поправочная функция;  $K$  — оптическая константа, равная

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2,$$

где  $\lambda_0$  — длина волны в вакууме,  $N_A$  — число Авогадро,  $n_0$  — показатель преломления растворителя,  $\frac{\partial n}{\partial c}$  — инкремент показателя преломления;  $\delta$  — мера оптической анизотропии, определяемая соотношением

$$\delta = \frac{\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2} \cdot \frac{1}{n_c},$$

в котором  $n_c$  — число сегментов в макромолекуле,  $\bar{\alpha}$  — средняя избыточная поляризуемость сегмента,  $\gamma^2$  — анизотропия тензора поляризуемости сегмента, равная в главных оптических осях

$$\gamma^2 = \frac{(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2}{2}$$

При этом необходимо иметь в виду, что авторы работы [1], так же как некоторые другие авторы [8—10], принимают в уравнении для интенсивности рассеяния  $N_0$  независимых частиц в среде величину  $\lambda$  равной длине волн в среде, а  $\bar{\alpha} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0 4\pi N_0}$  ( $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  — диэлектрические постоянные раствора и растворителя соответственно). Кроме того, при рассмотрении анизотропного рассеяния частиц в среде полагают, что отсутствует корреляция в ориентации молекул растворителя и растворенного вещества (либо растворитель изотропен).

Подставив величину  $\delta$  в уравнения (2) или (3), можно установить в явном виде связь между величиной анизотропии тензора поляризуемости сегмента, интенсивностью анизотропного рассеяния и гибкостью полимерных цепей. Полученное уравнение имеет вид

$$\gamma^2 = \frac{15\lambda_0^4}{16\pi^4 N_A n_0^4} \frac{R_{H_v}}{c} m_0 S \quad (5)$$

или в предположении об осевой симметрии эллипсоида поляризуемости сегмента

$$(a_1 - a_2)^2 = \frac{15\lambda_0^4}{16\pi^4 N_A n_0^4} \cdot \frac{R_{H_v}}{c} m_0 S, \quad (6)$$

где  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте,  $m_0$  — вес мономерного звена.

Таким образом, измерения анизотропного рассеяния света позволяют в принципе определять разность поляризуемостей сегмента для полимеров с известной гибкостью (величиной  $S$ ) или характеризовать гибкость молекулярных цепей, для которых величина  $(a_1 - a_2)$  определена другим методом, например широко применяемым для этой цели методом двойного лучепреломления в потоке.

При этом необходимо иметь в виду, что, сопоставляя результаты, полученные методами анизотропного светорассеяния и двойного лучепреломления, мы, помимо обычно используемого предположения об осевой симметрии эллипсоида поляризуемости сегмента, предполагаем также идентичность сегментов эквивалентных цепей, введенных для описания явлений двойного лучепреломления и светорассеяния (равенство величин  $(a_1 - a_2)$  и  $S$  для сегментов обоих типов).

Справедливость этого предположения в общем случае не очевидна, однако можно показать, что для некоторых моделей молекулярных цепей она

может быть теоретически обоснована. Так, в работе [11] для цепей с симметричными привесками и независимыми вращениями соседних звеньев рассчитана величина анизотропии тензора поляризуемости молекулы  $\bar{\Gamma}^2$  (усреднение производится по всем конфигурациям молекулярной цепи), как функция разности поляризуемостей связей  $(a_1 - a_2)$ , их числа  $N$ , валентного угла между ними  $(180 - \theta)$  и степени заторможенности внутреннего вращения (средние  $\cos \varphi$  и  $\cos^2 \varphi$ , где  $\varphi$  — угол внутреннего вращения обозначим  $\eta$  и  $v$  соответственно

$$\bar{\Gamma}^2 = \chi(\eta, \theta) (a_1 - a_2)^2 N,$$

$$\text{где } \chi = \frac{1}{3} \left( 4 \frac{1+\eta}{1-\eta} \operatorname{ctg}^2 \theta + \frac{v}{1-v} \right).$$

Так как известно, что для свободно сочлененной цепи  $\bar{\Gamma}^2 = Z(a_1 - a_2)^2$  (где  $Z$  — число сегментов в цепи), то разность поляризуемостей сегментов эквивалентной цепи в явлении светорассеяния равна

$$(a_1 - a_2)_{\text{свр}}^2 = \frac{\chi(\eta, \theta) (a_1 - a_2)^2 N}{Z}$$

С другой стороны, разность поляризуемостей и число сегментов эквивалентной цепи в явлении двойного лучепреломления также определены, как функция  $N, \theta, \eta$  и  $(a_1 - a_2)$  [12, 13]

$$(a_1 - a_2)_{\text{двл}} = f(\eta, \theta) (a_1 - a_2); Z_{\text{двл}} = \psi(\eta, \theta) N$$

Следовательно, предположив, что  $Z = Z_{\text{двл}}$ , мы можем найти и сопоставить друг с другом теоретические значения  $(a_1 - a_2)_{\text{свр}}$  и  $(a_1 - a_2)_{\text{двл}}$  для любых значений  $\eta$  и  $\theta$

$$\frac{(a_1 - a_2)_{\text{свр}}}{(a_1 - a_2)_{\text{двл}}} = \frac{\sqrt{\frac{\chi(\eta, \theta) N}{Z_{\text{двл}}}}}{f(\eta, \theta)}$$

Ниже приводятся значения этого отношения для случая тетраэдрических валентных углов трех поворотных изомеров, расположенных под углами  $0, 120$  и  $-120^\circ$  к плоскости транс-положения связей, со статистическими весами  $1, g$  и  $g$  соответственно и косинусов внутреннего вращения  $0 \leq \eta \leq 0,9$ .

$\eta$	0	0,5	0,7	0,9
$Z_{\text{двл}}$	$0,4N$	$0,125N$	$0,065N$	$0,020N$
$\chi$	0,5	1,5	2,8	9,5
$\sqrt{\frac{\chi N}{Z_{\text{двл}}}}$	1,1	3,5	6,6	22
$f(\eta, \theta)$	1,25	4,0	7,7	26
$\frac{(a_1 - a_2)_{\text{двл}}}{(a_1 - a_2)_{\text{свр}}}$	1,13	1,15	1,17	1,17

В этом случае

$$\chi = \frac{1}{2} \cdot \frac{1+\eta}{1-\eta}$$

$$f = \frac{2(1+\eta)}{1-\eta} \left[ \frac{5}{8} + \frac{\eta}{5(\eta+1)^2} \right]$$

$$\psi = \frac{1 - \eta}{4(1 + \eta) \left[ \frac{5}{8} + \frac{\eta}{5(\eta + 1)^2} \right]}$$

Таким образом, для рассмотренной модели теория предсказывает совпадение сегментов обоих типов для цепей практически любой степени жесткости, и, следовательно, обосновывает использование в уравнении (5) величины  $S$ , определенной из размеров макромолекул или данных двойного лучепреломления в потоке.

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что применимость этого вывода к реальным молекулярным цепям, естественно, ограничена использованными предположениями. В частности, он может быть неприменим в случае полимеров с сильно анизотропными боковыми группами сложного строения.

### Экспериментальная часть

Были исследованы следующие полимеры.

1. Образцы линейного полидисульфида (ПДС) на основе ди-( $\beta$ -хлорэтил)формиля со среднечисленными молекулярными весами от 600 до 4600, полученные в процессе регулируемого расщепления высокомолекулярных дисульфидов сульфидратом натрия [14], а также образцы полидисульфида с тиоацетильными концевыми группами (ПДС ТКГ).

2. Образец полибутадиена (ПБ), полученный полимеризацией на литийорганических соединениях.

3. Образец полизопрена (ПИ), полученный в присутствии комплексного катализатора  $Al(iso-C_4H_4)_3 + TiCl_4$ .

4. Образец атактического полистирола (ПС<sub>a</sub>), полученный полимеризацией в присутствии литийорганических соединений и образец изотактического полистирола (ПС<sub>i</sub>).

5. Образец поли-3,4-дихлорстиrola (ПДХС).

Светорассеяние растворов полимеров измеряли на угловом фотоэлектрическом нефелометре Sofica, снабженном двумя сменными поляризаторами (с вертикальным и горизонтальным направлениями поляризации) и анализатором. Прибор калибровался по бензолу ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ,  $R_{U_u} = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [15],  $R_{U_u} = 22 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [16]).

На основании результатов измерения фототоков при  $\theta = 0^\circ$  и вертикальном и горизонтальном положении анализатора было установлено, что чувствительность фотокатода ФЭУ к вертикально или горизонтально поляризованному свету практически не различалась.

Степень пропускания скрещенных поляроидов устанавливалась по отношению величин фототока  $I$ , измеренного в условиях взаимноперпендикулярного и параллельного положения поляризатора и анализатора (угол  $\phi = 0^\circ$ ):

$$\frac{I_{V_h}}{I_{H_h}} = 0,00058, \quad \frac{I_{H_v}}{I_{V_v}} = 0,00016$$

С целью дальнейшей проверки прибора была измерена интенсивность каждой из четырех компонент рассеянного света в интервале углов  $30\text{--}150^\circ$  для чистого

Таблица 1

Степень деполяризации рассеяния света для чистых растворителей

Степень деполяризации	Растворитель				
	циклогексан	бензол	хлорбензол	толуол	диоксан
$\Delta_u$ (экспериментально)	0,042	0,43	0,60	0,47	0,18
$\Delta_u$ (литература)	0,063 [17] 0,06 [2]	0,43 [2, 18] 0,61 [2]	0,60 [18] 0,61 [2]	0,49 [18]	0,14 [17]

растворителя (бензола). Экспериментальные результаты показали, что компоненты  $V_v$ ,  $H_v$  и  $V_h$  не зависят от угла и компонента  $H_h$ , которая при  $\theta = 90^\circ$  совпадает с  $H_v$ , и  $V_h$  симметрична относительно  $\theta = 90^\circ$ .

Измеренные нами для ряда растворителей величины деполяризации оказались близкими к литературным данным (табл. 1).

Таким образом, используемый прибор позволяет достаточно надежно измерять интенсивность анизотропного рассеяния.

Предварительная очистка растворов от пыли производилась на препаративной ультрацентрифуге при  $40000\text{ g}$  в течение 1 часа. Растворы ПСи в бензole приготавляли в герметичной металлической ампуле при нагревании до  $\sim 130^\circ$ . Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре PCL.

Среднечисленный молекулярный вес измеряли осмотическим методом и методом концевых групп (для образцов полидисульфида).

### Результаты и обсуждение

**Анизотропное рассеяние низкомолекулярного полидисульфида.** Светорассеяние растворов образцов полидисульфида в диоксане исследовали в условиях естественного ( $R_{U_u}$ ), вертикально ( $R_{U_v}$ ) и горизонтально ( $R_{U_h}$ ) поляризованного света при угле рассеяния, равном  $90^\circ$ . Компонента  $R_{U_h}$  имела для всех исследованных образцов заметную величину. В соответствии с теорией [1] величина  $R_{U_h}/c$  не обнаруживает зависимости от молекулярного веса (табл. 2).

Таблица 2

Результаты измерений светорассеяния растворов полидисульфидов в диоксане

Образец	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w^{\text{каж}}$		$\bar{M}_w$ испр. по У. К.	$\bar{M}_w$ испр. по Кабанну	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\frac{R_{U_h}}{c} \cdot 10^4$
		ест. свет	верт. поляр.				
T <sub>2</sub>	4600	11000	9800	9300	9200	2,0	11
T <sub>3</sub>	5000	10000	9600	9100	8900	1,8	8
T <sub>4</sub>	2100	5900	5000	--	4300	2,0	8
T <sub>6</sub>	1100	3100	2900	2500	2300	2,2	7
T <sub>8</sub>	640	2800	2100	--	1400	2,2	8
TA-1	--	7800	7400	6700	6600	--	8
TA-2	--	5900	5100	4500	4400	--	9

Поправка на анизотропное рассеяние при расчете молекулярных весов вводилась с помощью фактора Кабанна  $\frac{6 + 6\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}$  и методом Утияма ·

и Курата. При интерпретации данных на основе теории [1] был использован метод введения поправки на деполяризацию рассеяния путем вычитания анизотропной части рассеяния из экспериментальных значений как величины  $R_{U_u}$ , так и величины  $R_{U_v}$  для всех измеренных концентраций:

$$R_{U_u}^{\text{исп}}(90^\circ) = R_{U_u}(90^\circ) - 13/12R_{U_h}(90^\circ) \quad (7)$$

$$R_{U_v}^{\text{исп}}(90^\circ) = R_{U_v}(90^\circ) - 7/6R_{U_h}(90^\circ) \quad (8)$$

Экстраполяция зависимости  $\frac{Kc}{2R_{U_u}}$  испр.  $\left(\text{и } \frac{Kc}{R_{U_v}}$  испр.  $\right)$  как функции

от  $c$  к нулевой концентрации должна дать истинное значение молекулярного веса.

Действительно, как видно из приведенных для иллюстрации графиков (рис. 1), после введения поправок по (7) и (8) экспериментальные точки, измеренные как в условиях естественного, так и в условиях вертикально-поляризованного света, хорошо ложатся на одну прямую. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, и определяет истинную величину  $M_w$ .

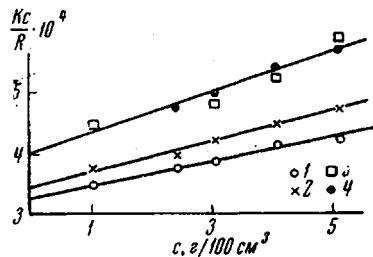


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость  $K_c / R$  для образца полидисульфида Т-6 в диоксане

1 — неполяризованный падающий свет, 2 — вертикально поляризованный падающий свет, 3 — зависимость от концентрации величин  $K_c / R_{U_u}$  испр., 4 — зависимость от концентрации величины  $K_c / R_{U_v}$  испр.

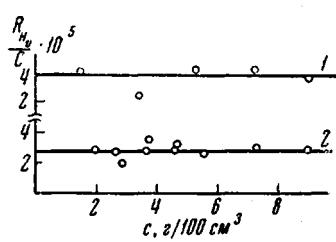


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $R_{H_v} / c$  от концентрации для ПБ в диоксане (1) и ПС<sub>a</sub> в циклохексане (2) при  $\theta$ -температуре ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ )

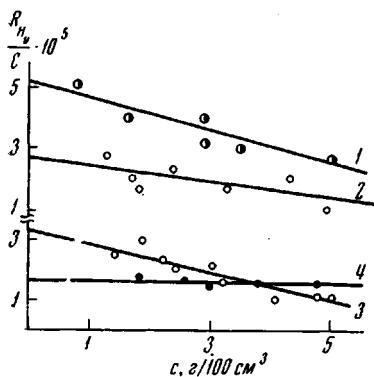


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $R_{H_v} / c$  от концентрации для ПС<sub>a</sub> в бромоформе (1), хлорбензоле (2), бензоле (3) и ПИ (4) ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ )

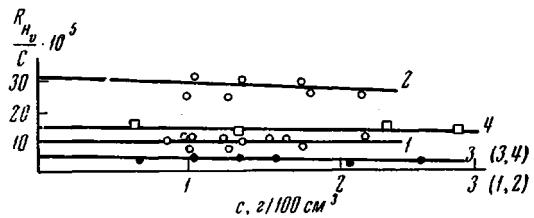


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $R_{H_v} / c$  от концентрации для ПС<sub>a</sub> при  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$  (1) и  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$  (2), ПДХС при  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$  (3) и ПС<sub>a</sub> при  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$  (4)

Средневесовые молекулярные веса исследованных образцов полидисульфида, исправленные таким способом на деполяризованное рассеяние, представлены в табл. 2.

Как следует из теории [1], введение поправки на деполяризацию с помощью фактора Кабана переоценивает влияние анизотропного рассеяния в случае больших (по сравнению с  $\lambda$ ) размеров макромолекул. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что при достаточно малых молекулярных весах величины  $M^{ испр.}$ , полученные обоими методами, практически совпадают. В этой же таблице помещены кажущиеся значения молекулярных весов  $M^{каж.}$ , полученные обычной экстраполяцией  $\frac{K_c}{2R_{U_u}}$  и  $\frac{K_c}{R_{U_v}}$  к нулевой концентрации. Приведенные данные показывают, что завышение кажущегося молекулярного веса по сравнению с истинным растет с уменьшением молекулярного веса образца, и отсутствие учета вклада анизотропного рассеяния в случае самых низких молекулярных весов ( $M \sim 600$ ) может привести к завышению молекулярного веса почти вдвое.

Измерения интенсивности рассеянного света в растворах полидисульфида ( $R_{U_u}$ ) были произведены в работе [19], в которой исследовалось

молекулярно-весовое распределение образцов полидисульфида в том же интервале молекулярных весов, причем для характеристики распределения использовалось отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ . Полученные результаты привели авторов к выводу об отсутствии в полидисульфидах реакций межцепного обмена. Учет деполяризации рассеяния, обеспечивающий получение истинных значений  $M_w$ , позволил нам доказать (см. табл. 2), что в этих полимерах имеет место тиодисульфидный обмен, приводящий к равновесному распределению Флори с  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$  [20].

**Исследование полимеров с известной гибкостью.** При исследовании перечисленных выше полимеров (ПБ, ПИ, ПС<sub>a</sub>, ПС<sub>n</sub>, П-З, 4-ДХС), для которых из литературных данных известен параметр гибкости цепи (величина  $S$ ), были измерены анизотропные компоненты рассеянного света при различных концентрациях. При этом для растворов более высоких концентраций было установлено, что в соответствии с теорией [21, 5, 1] измеренные величины интенсивности рассеяния находятся в следующих соотношениях:

$$I_{H_v}(\theta) = I_{V_h}(\theta) = I_{H_v}(90^\circ) = \frac{I_{H_u}(90^\circ)}{2}$$

Это позволило нам для разбавленных растворов, где величина эффекта чрезвычайно мала, измерять только компоненту  $R_{H_u}(90^\circ)$ . Результаты измерений анизотропного рассеяния представлены на рис. 2—4.

Величины  $\frac{R_{H_v}}{c}$ , измеренные в хороших растворителях, обнаруживают некоторую концентрационную зависимость, не предсказываемую теорией. Интересно, что в случае идеальных растворов (ПС<sub>a</sub> в циклогексане и ПБ в диоксане) такая концентрационная зависимость отсутствует.

Из полученных значений  $\frac{R_H}{c}$  были вычислены по уравнению (6) разности поляризумостей сегментов исследованных полимеров, причем для ПС<sub>a</sub> (бензол, хлорбензол, бромоформ), ПС<sub>n</sub> и ПИ использовались значения  $\frac{R_{H_v}}{c}$ , экстраполированные на нулевую концентрацию.

Вычисленные таким способом величины оптической анизотропии сегментов представлены в табл. 3. Там же приведены значения ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) этих

Таблица 3

Оптическая анизотропия сегмента исследованных полимеров

Образец	Растворитель	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{R_{H_v}}{c} \cdot 10^3$	$S$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{26} \text{ см}^3$ светорассеяние			$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$ двулучепрелом- ление
					по урав- нению (6)	по урав- нению (6a)	по урав- нению (6b)	
ПС <sub>a</sub>	Циклогексан	25	2,7	7,9 [32]	-280	-210	-155*	-145 [32]
	Бензол		3,2		-274	-185	-135	
	Хлорбензол		2,7		-250	-175	-120	-135
	Бромоформ		5,2		-308	-205	-135	-224 [32] -230 **
ПС <sub>n</sub>	Бензол	1000	10	8	-480	-340	-240	
				[32, 33]				60 **
ПБ	Диоксан	23	3,7	2	120	90	65	
				[34]				
ПИ	Циклогексан	220	1,6	2	90	67	49	48 **
ПДХС	Хлорбензол	370	5,0	12,6 [32]	-540	-375	-260	50 [32, 34] -300 [32]

\* Очевидно, что данные анизотропного рассеяния позволяют определять только абсолютное значение ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ). Знак этой величины взят из данных двойного лучепреломления.

\*\* Эти значения получены для исследованных образцов М. Л. Ереминой. Авторы пользуются случаем выразить ей свою благодарность.

полимеров, полученные методом двойного лучепреломления в потоке в отсутствие эффекта формы.

Следует напомнить, что применение уравнения (6) для расчета значений ( $a_1 - a_2$ ) предполагает наличие осевой симметрии эллипсоида поляризуемости сегмента.

В общем случае анизотропия тензора поляризуемости сегмента, которая, как уже указывалось, определяет величину анизотропного светорассеяния (см. уравнение (5)), отлична от величины  $(\Delta a)^2 = \left( a_z - \frac{a_x + a_y}{2} \right)^2$ ,

определенной из двойного лучепреломления (здесь  $a_z$  — поляризуемость сегмента в направлении максимально вытянутой цепи), и совпадает с ней только в тех случаях, когда тензор поляризуемости сегмента в его геометрических осях ( $x, y, z$ ) имеет диагональный вид и осевую симметрию.

В связи с этим для большинства исследованных полимеров нами были рассчитаны тензоры поляризуемости сегментов и оценено различие между величинами  $(\gamma^2)^{1/2}$  и  $\Delta a$ . Мы получили следующие результаты \*.

1. Для *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полибутадиена направления оптической и геометрической осей сегмента практически совпадают, и различие между величинами  $(\gamma^2)^{1/2}$  и  $\Delta a$  составляет соответственно 20 и 10%; для *цис*-1,4-полизопрена — 33%.

2. Для изотактического полистирола тензор поляризуемости витка спирали в ее осях имеет диагональный вид с компонентами:  $a_{zz} = 390 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (вдоль оси спирали) и  $a_{xx} = a_{yy} = 442 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (при угле поворота плоскости кольца по отношению к плоскости, проходящей через связи CH и C—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $\theta = 28^\circ$ ) —  $(\gamma^2)^{1/2} = \Delta a$ .

3. Для плоского синдиотактического присоединения пары звеньев полистирола \*\* тензор поляризуемости имеет также диагональный вид:  $a_{zz} = 260 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (в направлении цепи),  $a_{xx} = 292 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $a_{yy} = 300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , т. е.  $(\gamma^2)^{1/2}$  практически равна  $\Delta a$ .

Таким образом, для исследованных нами полимеров предположение об осевой симметрии сегментов является достаточно хорошим приближением.

Сравнение результатов, приведенных в табл. 3, показывает, что значения ( $a_1 - a_2$ ), рассчитанные по уравнению (6), всегда больше величин, полученных методом двойного лучепреломления, причем отношение их для всех систем приблизительно постоянно (1,8—2,0). Такое расхождение результатов может быть связано с тем, что в теории [1] не рассмотрен вопрос о влиянии среды на внутреннее поле, действующее на сегмент.

Хорошо известно, что в теории рассеяния света жидкостями и их растворами длительное время существуют две точки зрения, согласно которым множитель Лорентц — Лоренца вводится в уравнение для интенсивности рассеяния, соответственно, в четвертой степени [25—27] и в квадрате [27, 28]. Недавно появилась работа [29], предлагающая новый способ учета внутреннего поля в явлении изотропного рассеяния света в жидкостях, при использовании которого множитель Лоренца вводится в промежуточной степени. Экспериментальные данные по анизотропному рассеянию света в низкомолекулярных растворах приводят к разумным результатам при использовании множителя Лоренца в квадрате [30, 31].

Таким образом, этот вопрос далеко не является решенным в настоящее время.

\* При расчете значения поляризуемостей связей были взяты из известных данных Денбая [22];  $\cos^2 \theta$ , определяющий положение бензольного кольца, — из результатов двойного лучепреломления в потоке [23]; при расчете тензора, усредненного по вращению кольца, рассматривались три модели потенциальной кривой вращения кольца: два дискретных положения плоскости кольца под углом  $\pm \theta$ ; прямоугольная потенциальная яма от  $-\theta$  до  $+\theta$  и параболическая кривая — результаты совпали.

\*\* Известно, что в атактическом полистироле содержится 80% синдиотактических диад [24].

В теории двойного лучепреломления эффективное значение разности поляризумостей сегмента принимается равным

$$(a_1 - a_2)_{\text{эфф}} = (a_1 - a_2) \cdot \left( \frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (9)$$

В табл. 3 приведены значения  $(a_1 - a_2)$ , рассчитанные на основании полученных нами результатов при условии введения множителя Лоренца, как во второй, так и в четвертой степени. Соответствующие уравнения имеют вид

$$(a_1 - a_2)^2 = \frac{15\lambda_0^4}{16\pi^4 n_0^4 N_A} \cdot \frac{R_{H_v}}{c} m_0 S \left( \frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 \quad (6a)$$

$$(a_1 - a_2)^2 = \frac{15\lambda_0^4}{16\pi^4 n_0^4 N_A} \cdot \frac{R_{H_v}}{c} m_0 S \left( \frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^4 \quad (6b)$$

Как видно из таблицы, значения  $(a_1 - a_2)$ , рассчитанные по уравнению (6б), для всех исследованных систем находятся в хорошем согласии с результатами двойного лучепреломления в потоке.

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что использование уравнения (6) позволяет с помощью измерений анизотропного светорассеяния получить значения  $(a_1 - a_2)$ , хорошо согласующиеся с результатами двойного лучепреломления в потоке, при условии одинакового учета внутреннего поля в обоих явлениях \*.

Так как анизотропное рассеяние света не зависит от молекулярного веса полимеров (см. предыдущий раздел, а также теорию [1, 5, 6]), то естественно, что на полученные значения  $(a_1 - a_2)$  не влияет полидисперсность исследованных полимеров ( $M_w/M_n$  составляло для ПС<sub>a</sub> и ПБ  $\sim 1$ , для ПС<sub>и</sub> — 4,0; для ПИ — 1,6).

Следует отметить, что оптическая анизотропия сегмента, которая может быть вычислена из данных [2], полученных при  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ , оказывается сильно завышенной:  $-1800 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  для ПС<sub>и</sub> и  $-280 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  для ПС<sub>a</sub> соответственно. Исследуя анизотропное рассеяние растворов ПС<sub>a</sub> и ПС<sub>и</sub> при длине волны  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ , мы также первоначально получили завышенные значения  $\frac{|R_{H_v}|}{c}$ , и, соответственно, высокие значения  $(a_1 - a_2)$ :  $-300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (ПС<sub>a</sub>) и  $-450 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (ПС<sub>и</sub>). Только предварительная очистка образцов экстракцией метанолом в течение 50—100 час. и тщательное исключение флюoresценции с помощью интерференционных фильтров, помещенных как в падающем, так и в рассеянном пучке, снимает эффект завышения. Величины оптической анизотропии сегмента, вычисленные из измерений анизотропного рассеяния при  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$  в подобных условиях (см. рис. 4) равны  $-145 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  для ПС<sub>a</sub> и  $-250 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  для ПС<sub>и</sub> и в пределах ошибки опыта совпадают со значениями  $(a_1 - a_2)$ , полученными при  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ .

Как уже указывалось нами [3], величины  $(a_1 - a_2)$  для ПС<sub>a</sub>, вычисленные на основании измерений анизотропного рассеяния в растворителях с различным показателем преломления (от 1,42 до 1,60) совпадают в пределах погрешности измерений — средний разброс  $\sim 7\%$ .

В то же время известно, что при измерении двойного лучепреломления в потоке существенную роль играет эффект формы, влияние которого тем больше, чем больше разность показателей преломления полимера и растворителя. Так, для исследованного образца ПС<sub>a</sub> в циклогексане двупреломление, обусловленное собственной анизотропией макромолекул, в значительной степени компенсируется эффектом формы. Отсутствие ана-

\* Очевидно, что исключив множитель Лоренца при обработке данных обоих экспериментов, мы получим такую же сходимость результатов.

логичного эффекта в явлении светорассеяния может быть объяснено следующим образом.

Поляризуемость макромолекулы в направлении ее осей, обусловленную эффектом формы, можно рассматривать как результат простого суммирования соответствующих величин для каждого элемента объема молекулы:  $A_i = g_i v$  (где  $A_i$  — поляризуемость молекулы объема  $v$  в направлении оси  $i$ ,  $g_i$  — соответствующая удельная величина) [32].

Известно, что разности поляризуемостей макромолекул, обусловленные как ее собственной анизотропией, так и эффектом формы, для рассматриваемых нами систем (гибких макромолекул с молекулярным весом  $\sim 10^6$  и разностью показателей преломления растворителя и полимера 0,1—0,2) являются величинами одного порядка, именно, порядка собственной разности поляризуемостей сегмента ( $a_1 - a_2$ )<sub>сегм</sub>. Поэтому дополнительная разность поляризуемостей вследствие эффекта формы, приходящаяся на один сегмент, даже при полной ориентации сегментов в направлении наиболь-

шой протяженности молекулярного клубка будет порядка  $\frac{a_1 - a_2}{n_c}$  (где

$n_c$  — число сегментов в макромолекуле). Таким образом, это влияние никак не может быть обнаружено в светорассеянии. На отсутствие влияния эффекта формы на деполяризацию света, рассеянного растворами полимеров, было указано в работе [35].

Это обстоятельство позволяет получать величину ( $a_1 - a_2$ ) из измерений анизотропного рассеяния при использовании растворителей с любым показателем преломления.

Хорошее количественное совпадение величин ( $a_1 - a_2$ ), определенных методами двойного лучепреломления в потоке и анизотропного рассеяния (расчетанных по уравнению (6б)), для полимеров различного строения позволяет, по нашему мнению, предложить их сочетание в качестве нового метода оценки гибкости эластомеров — числа звеньев в сегменте  $S$ . Этот метод не требует проведения громоздкой процедуры фракционирования полимеров, необходимого при использовании для характеристики гибкости методов светорассеяния и вязкости. Он окажется также особенно полезным при исследовании гибкости полимеров, кристаллизующихся при сравнительно низкой температуре, для которых чрезвычайно затруднено как фракционирование, так и работа в  $\theta$ -растворителях. Вместе с тем, очевидно, что для установления области применимости предполагаемого метода требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. В частности, в связи с упомянутыми выше ограничениями он может оказаться неприменим для цепей с сильно анизотропными боковыми группами сложного строения.

В заключение авторы приносят благодарность М. Ф. Вуксу за ценные советы при обсуждении результатов.

### Выводы

1. Исследовано анизотропное светорассеяние в растворах следующих полимеров: атактического и изотактического полистирола, полибутиадиена, полизопрена, поли-3,4-дихлорстиrolа и образцов низкомолекулярного полидисульфида на основе ди-( $\beta$ -хлорэтил)формаля различного молекулярного веса.

2. Показано, что интенсивность анизотропного рассеяния в соответствии с теорией не зависит от молекулярного веса. В то же время в ряде случаев обнаружена не предсказываемая теорией концентрационная зависимость  $\frac{R_{H_0}}{c}$ , отсутствующая в идеальных растворителях.

3. Показано, что исследование анизотропных компонент рассеянного света позволяет определить собственную анизотропию сегментов макромолекул для полимеров с известной гибкостью.

4. Предложен метод определения гибкости полимеров, основанный на сочетании измерений двойного лучепреломления в потоке и анизотропного рассеяния света.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
3 II 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Utiyama, M. Kurata, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **42**, 128, 1964.
2. H. Utiyama, J. Phys. Chem., **69**, 4138, 1965.
3. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, **180**, 1395, 1968.
4. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, **189**, 571, 1969.
5. H. A. Stuart A. Peterlin, J. Polymer Sci., **5**, 543, 1950.
6. H. Kuhn, Helv. chim. Acta, **29**, 432, 1946.
7. H. Benoit, G. Weill, Collect Czechosl. Chem. Com., **22**, 35, 1957; G. Weill, Ann. de Phys., **6**, 1063, 1961.
8. G. Oster, Chem. Rev., **43**, 319, 1948.
9. K. Stacey, Light-scattering in Phys. Chemistry, Academic Press, N. Y., 1956.
10. J. Jeans. Electricity a. Magnetism, Cambridge Univ. Press, London, 1925.
11. Ю. Я. Готлиб, Диссертация, 1956.
12. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **4**, 670, 1962.
13. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
14. Н. П. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Каучук и резина, 1957, № 6, 7.
15. B. Zimm, C. Sarg, J. Chem. Phys., **18**, 1616, 1950.
16. H. J. Cantow, Makromolek. Chem., **18/19**, 367, 1956.
17. H. A. Stuart, Die Struktur des Freien Molekuls, Berlin, 1952.
18. P. Kratochvil, G. J. Dezelic, J. Polymer Sci., **57**, 52, 1962.
19. E. Fettes, H. Mark, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2239, 1963.
20. P. A. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Г. П. Насонова, Е. П. Пискарева, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 567, 1967.
21. F. Perrin, J. Chem. Phys., **10**, 415, 1942.
22. K. Denbigh, Trans. Faraday Soc., **36**, 939, 1940.
23. С. Я. Магарик, Диссертация, 1967.
24. F. A. Bovey, Polymer Engng. Sci., **7**, 128, 1967.
25. A. Einstein, Ann. Physik, **33**, 1275, 1910.
26. M. Fixman, J. Chem. Phys., **23**, 2074, 1955.
27. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, изд-во «Наука», 1965.
28. M. J. Rocard, Ann. Phys., **10**, 416, 1928.
29. М. Ф. Вукс, Оптика и спектроскопия, **25**, 857, 1968.
30. И. А. Богданов, М. Ф. Вукс, Вестник ІГУ, **16**, 46, 1965.
31. М. Ф. Вукс, И. А. Богданов, В. И. Ефимов, Изв. АН СССР, серия физич., **17**, 531, 1953.
32. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
33. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., **24**, 161, 1967.
34. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, М. А. Еремина, Высокомолек. соед., **A10**, 381, 1968.
35. В. Н. Цветков, Э. Ф. Фрисман, Ж. эксп. и теорет. физики, **18**, 126, 1948.

#### ANISOTROPIC LIGHTSCATTERING BY POLYMER SOLUTIONS

E. G. Erenburg, E. P. Piscaрева, I. Ya. Poddubnyi

Summary

Anisotropic lightscattering of various polymer solutions has been studied. The scattering intensity in accordance with the theory does not depend on the molecular weight. At the same time it has been discovered concentrational dependence of  $\frac{R_{HK}}{c}$  which is not predicted by the theory and is absent in ideal solvents. For polymers with known molecular flexibility study of the anisotropic components of the scattered light enables to determine the segmental anisotropy. The results confirm the theory developed by Utiyama and Kurata. Good quantitative agreement of values of segmental anisotropies determined from the measurements of the anisotropic lightscattering and flow birefringence enables to suggest the method for estimation of the molecular flexibility by the combination of the above measurements.