

**ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЕТА, РАССЕЯННОГО РАСТВОРАМИ  
ПОЛИ-Н-ВИНИЛИМИДАЗОЛА**

**Эскин В. Е., Жураев У. Б., Дьяконова Н. В.**

Измерения деполяризованной  $H_v$ , компоненты света, рассеянного растворами макромолекул, представляет значительный интерес в связи с тем, что величина  $H_v/c$  ( $c$  — концентрация раствора) связана, согласно существующим теориям [1], с усредненной по всем конфигурациям величиной  $\langle \gamma^2 \rangle$  анизотропии поляризуемости молекулярного клубка

$$\langle \gamma^2 \rangle / M = \frac{15\lambda_0^4}{16\pi^4 N_A} \left( \frac{3}{n_2 + 2} \right)^2 \frac{H_v}{c} \quad (1)$$

Величину  $\langle \gamma^2 \rangle / M$  можно также выразить через коэффициент  $\Delta_u$  деполяризации света в растворе (при  $c \rightarrow 0$ )

$$\langle \gamma^2 \rangle / M = \frac{n^2}{4\pi^2 N_A^2} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{45\Delta_u M}{6 - 7\Delta_u} \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2)  $M$  — молекулярная масса полимера,  $N_A$  — число Авогадро,  $\lambda_0$  — длина волны света (в пустоте),  $n$  — показатель преломления растворителя,  $dn/dc$  — инкремент показателя преломления раствора.

В данном сообщении приведены результаты измерений деполяризации света для растворов (в этиловом спирте) ряда фракций поли-Н-венилимида зола (ПВИА), свойства которого были предметом публикации [2]. На рис. 1 представлена зависимость  $H_v$  от  $c$  для ПВИА и поли- $\alpha$ -метилстиrola (ПМС) близкой молекулярной массы. По наклону прямых подобных графиков находят значения  $H_v/c$ . Для шести фракций ПВИА в интервале значений  $M_w$  от  $0,6 \cdot 10^4$  до  $1,9 \cdot 10^4$  величина  $F = \frac{\Delta_u M_w}{6 - 7\Delta_u}$  группируется около

горизонтальной прямой на графике  $F = f(M_w)$  (рис. 2) вокруг среднего значения  $F_{cp} = 2 \cdot 10^2$ . Такое поведение согласуется с зависимостью анизотропии  $\langle \gamma^2 \rangle$  от полной длины  $L$  персистентной цепи [3, 4]

$$\left. \begin{aligned} \langle \gamma^2 \rangle &= \frac{2}{3} (\beta L)^2 \Phi(x) \\ \Phi(x) &= \frac{1}{x} - \frac{1}{3x^2} + \frac{e^{-3x}}{3x^2} \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где  $\beta$  — анизотропия единицы длины цепи,  $x = L/a$ ,  $a$  — персистентная длина цепи. При  $x \gg 1$  соотношение (3) дает

$$\frac{\langle \gamma^2 \rangle}{M} = \frac{1}{3} (\beta A) \frac{\beta l_0}{M} = \text{const} \quad (4)$$

В последнем соотношении  $A$  — длина статистического сегмента цепи,  $l_0$  и  $M_0$  — длина (в направлении цепи) и молекулярная масса одного звена цепи. Для фракции ПВИА с наименьшим  $M_w = 6200$   $x \approx 16$  и, в пределах погрешности измерений, отношение  $\langle \gamma^2 \rangle / M$  еще не зависит от молекулярной массы фракции, как это видно на рис. 2.

Полученное значение  $F$  приводит к  $\langle \gamma^2 \rangle / M_w = 38 \cdot 10^{-48} \text{ см}^6 \cdot \text{моль/г}$ . Заметим, что эта величина значительно превосходит значения  $\langle \gamma^2 \rangle / M$ , сооб-

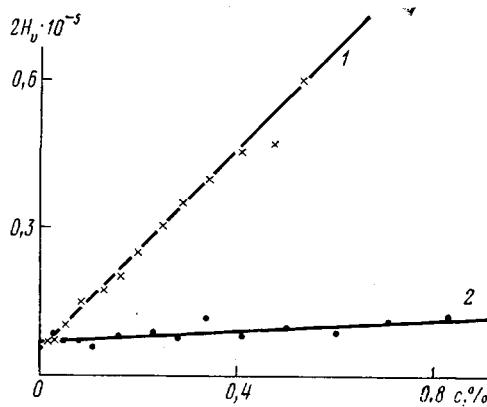


Рис. 1. Зависимость деполяризованной компоненты рассеянного света  $2H_v$  от концентрации для растворов поли-N-венилимида (M<sub>w</sub>= $10,5 \cdot 10^3$ ) в этиловом спирте (1) и поли- $\alpha$ -метилстирола (M<sub>w</sub>= $6,5 \cdot 10^3$ ) в тетрахлорметане (2)

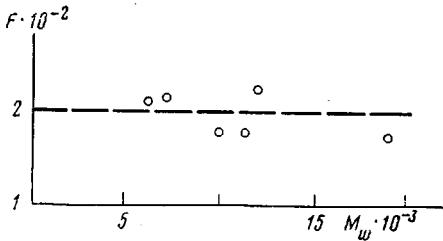


Рис. 2. Величина  $F = \frac{\Delta_u M_w}{6 - 7\Delta_u}$  для фракций поли-N-венилимида (разного молекулярного веса) в этиловом спирте

щаемые, например, для атактических образцов полистирола и поли-2-винилпиридина в работах [5, 6].

Сравнительные измерения величины  $H_v/c$  были проведены нами также для низкомолекулярного образца (M<sub>w</sub>= $6,5 \cdot 10^3$ ) ПМС в тетрахлорметане (рис. 1) и привели к значению  $H_v/c$  для этого полимера, равному  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , откуда следует для ПМС  $\langle \gamma^2 \rangle / M_w = 1,7 \cdot 10^{-48} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}/\text{г}$ .

Вопрос о причинах столь значительного различия величин  $\langle \gamma^2 \rangle / M$  для двух гибкоцепных полимеров, ПВИА и ПМС, в свете измерений их оптической анизотропии другими методами [2] подлежит дальнейшему исследованию.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Statistical mechanics of chain molecules, N. Y. Ed. J. Wiley, 1969.
2. В. Е. Эскин, С. Я. Магарик, У. Б. Жураев, Г. Д. Рудковская, Высокомолек. соед., A20, 2219, 1978.
3. M. Arpin, C. Strazielle, G. Weill, H. Benoit, Polymer, 18, 262, 1977.
4. Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., B19, 526, 1977.
5. G. Fourche, M.-T. Jacq, Polymer J., 4, 465, 1973.
6. G. Fourche, C. Tourenne, Europ. Polymer J., 12, 663, 1976.