

УДК 541.64:532.72:535.3

**РАССЕЯНИЕ СВЕТА И СТЕПЕНЬ ВЗАИМОПРОНИЦАЕМОСТИ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

**Эскин В. Е.**

Обсуждаются ранее описанные «аномалии» в ходе кривых светорассеяния растворов полимеров при значительных разбавлениях. Наблюданная картина явления объяснена на основе модифицированной ван-дер-ваальсовой молекулярной модели, предусматривающей уменьшение исключенного объема макромолекул с ростом концентрации раствора. Полученные данные характеризуют степень взаимопроницаемости клубообразных молекул в области еще разбавленного раствора.

В работах [1, 2] было отмечено, что выявленные ранее особенности свойств растворов полимеров, проявляющиеся в кажущемся «вырождении» вириального наклона кривых светорассеяния  $cH/I = f(c)$  в области малых концентраций  $c$  [3, 4], могут быть объяснены при допущении существования сил притяжения и отталкивания, действующих между макромолекулами. Для количественной интерпретации подобных свойств было предложено использовать модель реального газа — простейшую из моделей, предусматривающих одновременное действие указанных сил. При этом не имеется в виду отождествлять физические механизмы давления газа и осмотического давления растворов. Предусматривается лишь

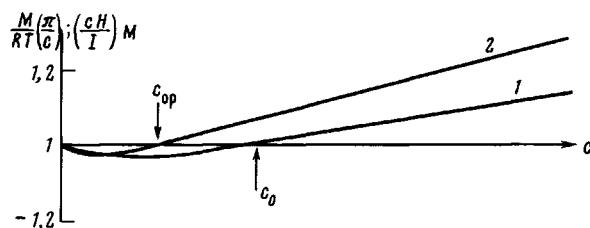


Рис. 1. Ход кривых зависимости осмотического давления  $M/RT (\pi/c)$  (1) и светорассеяния  $(cH/I)M$  (2) от концентрации раствора в рамках принятой для макромолекул ван-дер-ваальсовой модели

использование формального аппарата ван-дер-ваальсовой теории реальных газов. В такой трактовке относительный прогиб кривых осмотического давления  $\frac{M}{RT} \frac{\pi}{c} = f(c)$  и светорассеяния растворов  $\frac{cH}{I} M = f(c)$  (рис. 1) оказывается  $\sim 10^{-2}$ , и контур его поэтому не может быть четко выявлен при современной точности эксперимента. В цитированных работах было показано, что по абсциссе  $c_{op}$  точки пересечения графика  $\frac{cH}{I} M = f(c)$  с

осью концентраций (точка мнимого излома графика на рис. 1) можно вычислить мольные константы притяжения  $a$  и отталкивания  $b$  макромолекул в растворе. При этом оставался, однако, не объясненным весьма поло-

тий наклон кривых  $\frac{cH}{I} M = f(c)$  при  $c > c_{\text{оп}}$ . Так, например, для образца

ПС с  $M=78$  кг/моль в бензоле при  $c=3c_{\text{оп}}$  вычисленное значение  $M \left( \frac{cH}{I} \right)$

оказывается равным 3,57 вместо 1,20, наблюдаемого в эксперименте. Причина подобного расхождения состоит в следующем. Исключенный объем молекул реального газа, успешно моделируемых твердыми шариками, остается (при данной температуре  $T$ ) неизменным. В отличие от последних цепные макромолекулы — достаточно рыхлые клубки. Цель данной работы состоит в учете возможности при «столкновении» (точнее, сближении) двух макромолекул их некоторого взаимопроникновения, которое, как известно, становится полным в термодинамически хороших растворителях при  $c \rightarrow 1$ . Формализм, используемый для описания явления, должен предусматривать уменьшение исключенного объема  $b$  (и соответствующее увеличение  $a$ ) с ростом концентрации раствора. Искомый характер зависимости  $b=f(c)$  можно установить на чисто феноменологической основе — по наблюдаемой картине явления. Так, для концентраций раствора  $c \geq c_{\text{оп}}$  должно иметь место соотношение

$$\frac{M}{RT} \frac{\pi}{c} = \left( 1 - \frac{bc}{M} \right)^{-1} - \frac{ca}{MRT} = 1 + (c - c_0) A^* M, \quad (1)$$

где  $A^*$  — наклон прямолинейного участка графика на рис. 1 (в формуле (1) и далее),  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Вычисление  $a$  основывается на методе Дебая [5], но дополнительно учитывается, что две макромолекулы могут сблизиться лишь до некоторого минимального расстояния  $r_u$  между их центрами. Исключенный объем макромолекулы, равный  $2b/N_A$ , по-видимому, не имеет сферической формы, но мы будем полагать его равновеликим сферическому с радиусом  $r_u = (3b/2\pi N_A)^{1/3}$  ( $N_A$  — число молекул в грамм-моле вещества). Далее, учитывая лишь парные взаимодействия (сближения) макромолекул, имеем для  $a$  [5]

$$a = \frac{N_A^2}{2} \int_{r_u}^{\infty} E dV, \quad (2)$$

$$E = \frac{wp^2}{(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{3}{2R^2} \right)^{1/2} \exp(-3r^2/4R^2), \quad (3)$$

где  $E$  — энергия взаимодействия двух молекул на расстоянии  $r_u$  между их центрами;  $p$  — число звеньев в каждой из них;  $R^2$  — средний квадрат их радиуса инерции;  $w$  — интегрированная по объему энергия взаимодействия двух звеньев. Будем, как это принято [5], полагать  $wN_A^2/2 = M_0^2(\delta\bar{v})^2$ . Здесь  $M_0$  — ММ звена цепи полимера;  $\delta^2$  — его плотность энергии когезии;  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем в растворе (для ПС в бензоле принимали  $(\delta\bar{v})^2 = 314$  Дж·м<sup>3</sup>·кг<sup>-2</sup>).

Интеграл в выражении (2) представляет собой неполную  $\gamma$ -функцию  $\Gamma(3/2, t)$ , где  $t = 3r^2/4R^2$ .

$$\int_{r_u}^{\infty} E dv = 1,128 \cdot wp^2 \int_{t_u}^{\infty} e^t t^{1/2-1} dt \quad (4)$$

Она вычисляется с помощью сходящегося ряда [6, 7].

Весьма благоприятно, что зависимость  $\Gamma(3/2, t)$  от  $t^{-\frac{1}{2}}$  (причем  $t=t_u$  при  $r=r_u$ ) для интересующего нас интервала значений  $b$  оказывается линейной и выражается как

$$\Gamma(\frac{3}{2}, t) = mt_u^{-\frac{1}{2}} + n \quad (5)$$

с коэффициентами  $m=0,529$  и  $n=-0,0687$ . Величину  $t_u$  нетрудно выразить через  $b$ ,  $M$  и  $[\eta]$ , если  $\overline{R^2}$  извлечь из характеристической вязкости полимера  $[\eta]$  в данном растворителе

$$(\overline{R^2})^{\frac{1}{2}} = \frac{M[\eta]}{(2,45)^{\frac{1}{3}}\Phi} \quad (6)$$

Принимая для гибкоцепных линейных полимеров в термодинамически хороших растворителях  $\Phi=2 \cdot 10^{23}$  [8] и полагая, что  $5,3\overline{R^2}^{\frac{1}{2}}$  — объем клубкообразной молекулы, можно получить  $V_u=1,08 M[\eta]$  для мольного объема полимера в растворе. В результате имеем

$$t_u^{-\frac{1}{2}} = 0,6575 [\eta] Mb^{-1} \quad (7)$$

и

$$a = 1,128 M^2 (\delta\bar{v})^2 f \left( \frac{kM[\eta]}{b} + n \right), \quad (8)$$

где  $k=0,6575 \cdot m=0,572$ . Множитель  $f=1/\alpha^6$  нужно ввести в уравнение (3) вследствие того, что величина  $E$  включает произведение плотностей сегментов на расстоянии  $r$  от центров инерции двух макромолекул, погруженных в идеальный или  $\theta$ -растворитель. При переходе к термодинамически хорошему растворителю средняя плотность сегментов в объеме каждой макромолекулы убывает в  $\alpha^3$  раз, а произведение в  $\alpha^6$  раз ( $\alpha^3=[\eta]/[\eta]_0$ ).

Подставив уравнение (8) в уравнение (1), можно после соответствующих преобразований получить для исключенного объема  $b$  уравнение

$$b^2\varphi + bM\psi - M^2 kf_1 [\eta] = 0, \quad (9)$$

решением которого является

$$b = -\frac{M\psi}{2\varphi} \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{4kf_1[\eta]\varphi}{\psi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

где

$$\varphi = RTM^{-1}(\delta\bar{v})^{-2} + (c - c_0) A \cdot RT(\delta\bar{v})^{-2} + cf_1 n$$

$$\psi = cf_1 k [\eta] - A \cdot RT(\delta\bar{v})^{-2} (c - c_0) c^{-1} - f_1 n$$

и  $f_1=1,128f$ .

Уравнение (9) позволяет вычислить для выбранных значений концентрации  $c$  исключенный объем  $b$ , а затем, согласно уравнению (8), и величину  $a$ , отвечающие ходу кривой  $(RT)^{-1}\pi/c=f(c)$ . Реальная точность измерений осмотического давления растворов полимеров при концентрациях  $c \approx c_0$  блокирует такую возможность. Обратимся поэтому к рассеянию света, интенсивность которого  $I$  связана, как известно [9], с величиной производной  $\partial\pi/\partial c$

$$I = cH \left[ \frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{\pi}{RT} \right) \right]^{-1} \quad (10)$$

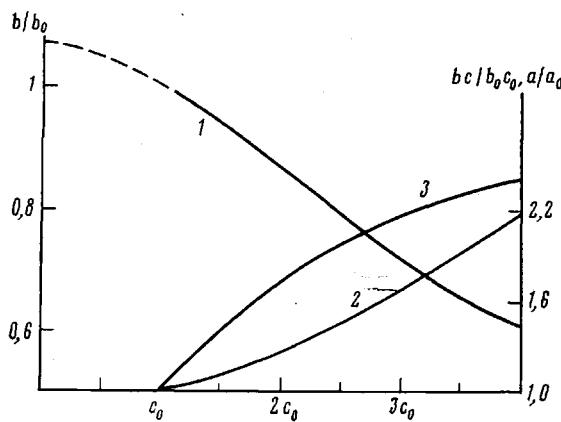


Рис. 2. Ход величин  $b/b_0$  (1),  $a/a_0$  (2) и  $bc/b_0c_0$ ,  $a/a_0$  (3) в интервале концентраций раствора от  $c_0$  до  $4c_0$

( $H$  – оптическая постоянная раствора) или с учетом выражения (1)

$$M \frac{cH}{I} = \frac{M}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial c} = \left(1 - \frac{bc}{M}\right)^{-2} \left( I + \frac{c^2}{M} \frac{\partial b}{\partial c} \right) - \frac{2ca}{MRT} - \frac{c^2}{MRT} \frac{\partial a}{\partial c} = 1 + (2c - c_0) A \cdot M \quad (11)$$

Необходимые для использования этого уравнения значений производных  $\partial b/\partial c$  и  $\partial a/\partial c$  можно получить, дифференцируя уравнения (9) и (8) по  $c$

$$\frac{\partial b}{\partial c} = -b \left( b \frac{\partial \Phi}{\partial c} + M \frac{\partial \Psi}{\partial c} \right) (2b\Phi + M\Psi)^{-1}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial c} = f_1 n + RTA \cdot (\delta \bar{v})^{-2}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial c} = f_1 k [\eta] - RTA \cdot c_0 (\delta \bar{v})^{-2} c^{-2}$$

$$\frac{\partial a}{\partial c} = -M^3 f_1 (\delta \bar{v})^{-2} k [\eta] b^{-2} \frac{\partial b}{\partial c}$$

Располагая графиками  $cH/I = f(c)$  в интервале концентраций, включающем  $c_0$ , можно по трем экспериментально определяемым величинам  $M$ ,  $c_{op}$  и  $A^*$  получить данные о концентрационных зависимостях  $b=f(c)$  и  $a=f(c)$ . Отметим, что согласно формуле (11), значению 1 на графике

$M \frac{cH}{I} = f(c)$  отвечает условие  $(2c_{op} - c_0) = 0$  или  $c_{op} = c_0/2$  (рис. 1)<sup>1</sup>.

В качестве примера изложенной выше интерпретации графиков  $M \frac{cH}{I} = f(c)$  приводим таблицу данных, полученных для восьми образцов ПС в бензоле. Примечательно, что значения отношения  $x = a/bRT$  и  $b/(1,08M[\eta])$  приемлемо группируются около средней величины, но за-

<sup>1</sup> В публикациях [3, 4] величина  $c_{op}$  обозначалась  $c_0$ , здесь последнее обозначение относится только к осмотическому давлению.

Сводная таблица полученных данных

$M_w$ кг моль	$c_{op}$ $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$A \cdot 10^4$ , $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{моль}}{\text{кг}^2}$	$[\eta] \cdot 10^3$ $\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$	$f_1$	$\frac{b_0}{\text{моль}}$	$\frac{a_0 \cdot 10^{-4}}{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}$ моль	$\frac{a_0}{b_0 RT}$	$\frac{b_0}{1,08 M[\eta]}$	$\frac{a_0}{M f_1}$	$c_{op} [\eta] \cdot 10^3$	$r_u$ $(\bar{r}_s)^{1/2}$	$\frac{b^{1/3}}{b_c} = c_0$
11	8,2	13	9,3	0,592	0,37	0,204	2,21	3,32	28,4	76	0,83	0,70
47	2,3	8,7	32,5	0,356	5,1	2,54	2,00	3,08	32,3	75	0,81	0,70
78	1,3	5,0	38	0,312	11,5	4,70	1,64	3,59	24,8	49	0,85	0,78
190	0,58	6,2	79	0,226	56	21,5	1,54	3,46	26,2	46	0,84	0,80
550	0,50	3,0	135	0,170	275	139	2,03	3,42	27,0	68	0,84	0,68
580	0,40	3,9	172	0,164	350	166	1,90	3,22	30,1	69	0,82	0,73
1650	0,31	2,0	370	0,113	1700	1260	(2,97)	(2,65)	(41,0)	(115)	0,77	0,69
3400	0,22	3,1	670	0,086	5000	4200	(3,36)	(2,23)	(52,7)	(447)	0,73	0,69
Среднее					1,89±0,26		3,48±0,24		28,0±2,7	63±13	0,83±0,03	0,72±0,045

метно отклоняются от нее для двух наиболее высокомолекулярных образцов. Это следует, по-видимому, приписать весьма сильному для последних набуханию макромолекул, возмущающее влияние которого на распределение звеньев в клубке недостаточно учтено введением коэффициента  $f=\alpha^{-6}$  в формулу (3) и далее в формулу (8). Отношение  $a/M^2 f_1$ , характеризующее притяжение двух звеньев полимера, как и следовало ожидать, не зависит от  $M$  и группируется около средней величины 28 Дж·м<sup>3</sup>·кг<sup>-2</sup>·моль. Представляет интерес проследить характер изменения величин  $b$  и  $a$  с ростом концентрации раствора. Относительные значения  $b/b_0$  и  $a/a_0$  отложены на рис. 2 (образец ПС с  $M=1,9 \cdot 10^5$ ) для концентраций от  $2c_{op}$  до  $8c_{op}$ . В указанном интервале с исключенным объемом макромолекул убывает на 40%, а энергия притяжения возрастает несколько более чем вдвое. Заметим, что указанному убыванию  $b$  отвечает уменьшение  $r_u$  на 15%. Примечательно, что при  $c=4c_0=8c_{op}$  макромолекулы расположены в растворе уже достаточно плотно: ребро кубической ячейки раствора, приходящейся на одну молекулу, практически совпадает с протяженностью клубка  $(\bar{r}_s)^{1/2}$ . Отсюда можно заключить, что концентрация, в ~8 раз превышающая  $c_{op}$ , по порядку величины отвечает границе разбавленного раствора, еще содержащего индивидуальные макромолекулы.

Такой вывод согласуется с общепринятым критерием верхней границы разбавленного раствора  $c[\eta]=1$ , как такого значения  $c$ , при котором средняя концентрация звеньев в растворе и в отдельном клубке одинаковы (в среднем по всем образцам ПС величина  $8c_0$  лишь вдвое меньше  $[\eta]^{-1}$ ).

Из графика на рис. 2 видно, что величина  $b$  наиболее интенсивно убывает в интервале  $(1,5-2,5)c_0$ , после чего изменение  $b$  ослабевает.

Из уравнения (1) при  $c=c_0$  можно получить соотношение, связывающее концентрацию, при которой  $\frac{M}{RT} \frac{\pi}{c}=1$ , со значениями  $M$ ,  $a$  и  $b$

$$c_0 = \frac{M}{b_0} \left( 1 - \frac{b_0 RT}{a_0} \right) \quad (12)$$

Из формулы (12) следует, что, поскольку  $b_0 \sim M[\eta]$ , а отношение  $b_0 RT/a$  не зависит от  $M$ , величина  $c_0$  должна меняться с ростом  $M$  обратно пропорцио-

нально  $[\eta]$ , что и наблюдается на опыте (таблица). При варьировании растворителя на величину  $c_0$  (при данном  $M$ ) влияет также значение отношения  $a_0/b_0RT$ . Из формулы (12) видно, что для полимера в данном растворителе отношение  $c_0b_0/M$  также является инвариантом. Хотя в силу случайного сочетания погрешностей в измерении пяти величин ( $M, c_{op}, A^*, [\eta]$  и  $[\eta]_0$ ) получаемое значение  $c_0b_0/M$  варьируется от образца к образцу, его средняя величина 0,46 достаточно хорошо согласуется со средним значением  $b_0RT/a_0=0,53$ .

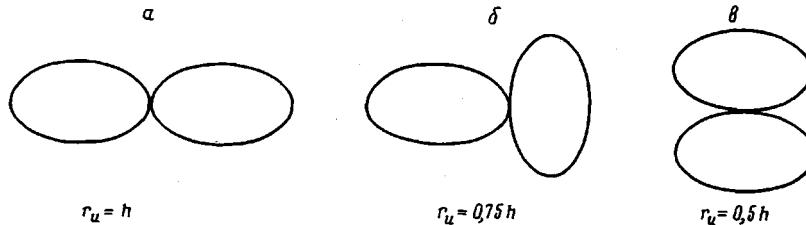


Рис. 3. Величина радиуса  $r_u$  исключенного объема макромолекул при трех случаях сближения

Обращаясь к соотношению между радиусом исключенного объема макромолекул  $r_u$  при  $c=c_0$  и их размерами

$$r_u/(\bar{h}^2)^{1/2}=0,78 \left( \frac{b}{M[\eta]} \right)^{1/3} \left( \frac{\Phi}{N_A} \right)^{1/3}$$

можно получить (при  $\Phi=2 \cdot 10^{23}$ ) среднюю величину  $r_u/(\bar{h}^2)^{1/2}=0,83$ , практически совпадающую для шести низкомолекулярных образцов ПС (таблица). Эта величина вполне приемлема, ибо отношение  $r_u/(\bar{h}^2)^{1/2}$  варьируется между  $r_{\max}=(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $r_{\min}=0,5(\bar{h}^2)^{1/2}$ , а при случайных сближениях двух макромолекул преобладают взаимные ориентации, при которых  $r_u$  ближе к  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , чем к  $0,5(\bar{h}^2)^{1/2}$  (рис. 3).

Переходя к свойствам уравнения (1) вблизи  $c=0$ , когда оно имеет вид

$$\frac{M}{RT} \frac{\pi}{c} = \left( 1 - \frac{bc}{M} \right)^{-1} - \frac{ac}{MRT} = 1 + cA_2M \quad (13)$$

можно установить связь между знаком истинного начального наклона  $A_2$  и отношением  $bRT/a$  при  $c \rightarrow 0$

$$A_2 = \frac{(bRT-a)_{c \rightarrow 0}}{M^2 RT}$$

Отсюда следует, что  $A_2 > 0$ , когда  $(bRT/a)_{c \rightarrow 0} > 1$ ,  $A_2 = 0$ , когда  $(bRT/a)_{c \rightarrow 0} = -1$ , и  $A_2 < 0$ , когда  $(bRT/a)_{c \rightarrow 0} < -1$ . Для полимеров в термодинамически хороших растворителях (в частности, для ПС в бензоле) реализуется лишь единственный случай — последний. В  $\theta$ -растворителях (например, для ПС в циклогексане) можно наблюдать все три случая: первый ниже  $\theta$ -точки, второй при  $T=\theta$  и третий выше  $\theta$ -точки (рис. 4).

Начальное условие  $(bRT/a)_{c \rightarrow 0} < 1$  (как и последующее уменьшение  $b$  с ростом  $c$ ) отнюдь не устраивает конкурирующей роли  $b$  и  $a$  в формировании зависимостей  $\frac{1}{RT} \frac{\pi}{c} = f(c)$  и  $cH/I = f(c)$ : в уравнения (1) и (11)

входит не исключенный объем  $b$  1 моля макромолекул, а его доля в полном объеме раствора  $bc/M$  при данной концентрации  $c$ . Величина  $bc/M$ ,

так же как и  $a$ , возрастает с концентрацией, но характер их изменения различен (рис. 2).

Используя выражения (13) и (8)<sup>2</sup> можно получить значение  $b$ , отвечающее  $c \rightarrow 0$

$$b_{c \rightarrow 0} = \frac{M^2(7,95A_2 + f_1 n)}{15,9} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{31,8f_1 k[\eta]}{M(7,95A_2 + f_1 n)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (14)$$

Точную величину  $b_{c \rightarrow 0}$  определить затруднительно ввиду недостаточной надежности измерений  $I$  в области  $c \rightarrow 0$ . Тем не менее, согласно процедуре, использованной в работе [2], можно оценить отношение  $A_2/A^*$ :  $A_2 \approx -A^*/x$ . Для образца ПС с  $M_b = 190$  кг/моль  $x = 1,54$  (таблица),  $A_2 = -0,65A^* = -4 \cdot 10^{-4}$ , откуда, согласно выражению (14), получаем величину  $b_{c \rightarrow 0} = 60 \text{ м}^3/\text{моль}$ , достаточно близкую к  $b_{c=c_0} = 56 \text{ м}^3/\text{моль}$ . Подобная оценка показывает, что в интервале  $0 \leq c \leq c_0$  величины  $b$  и  $a$ , если вообще изменяются, то незначительно (рис. 2). С точки зрения подхода, разываемого в данной статье, численные результаты, полученные в работах

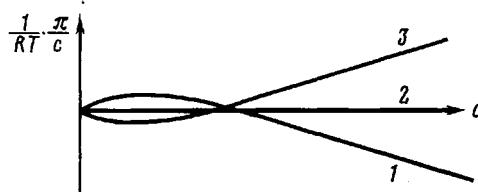


Рис. 4. Ход кривых осмотического давления раствора для трех случаев:  $T < \theta$  (1),  $T = \theta$  (2) и  $T > \theta$  (3)

[1, 2], представляются лишь первым, достаточно грубым приближением.

В работе [10] исходя из концепции скейлинга [11] были подвергнуты критике соображения, положенные в основу вывода теории Флори [12] о непроницаемости макромолекул в термодинамически хороших растворителях. С помощью машинного эксперимента авторы работы [10] получили данные, свидетельствующие о взаимной проницаемости двух макромолекул до расстояния между их центрами  $r \approx (1,0 - 1,2)(\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ . По данным для ПС в бензоле, полученным нами, радиус исключенного объема  $r_u$  в интервале концентраций от  $c_0$  до  $5c_0$  убывает в среднем на ~30% (таблица) и при  $c = 5c_0$  составляет ~ $1,4(\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ . При сопоставлении этих данных с результатами машинного эксперимента следует иметь в виду, что расчет на основе соотношений концепции термодинамического подобия (скейлинга) базируется на принципиальных закономерностях, но может претендовать (в лучшем случае) лишь на полуколичественное соответствие с реальной ситуацией [10, 11].

Таким образом, изучение формы кривой светорассеяния  $cH/I = f(c)$  и определение «пороговой» концентрации  $c_{op}$  не только позволяет получить значения величин  $b$  и  $a$ , но и проследить их зависимость от концентрации раствора, а следовательно, изучать процесс взаимопроникновения макромолекул еще в области разбавленного раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 725.
2. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
3. Барановская И. А., Эскин В. Е. Вестник ЛГУ, 1969, № 22, с. 159.
4. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.

<sup>2</sup> Здесь, как и выше, для ПС в бензоле принята величина  $(\delta\bar{v})^2 = 314 \text{ Дж} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-2}$ .

5. Debye P. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 3, p. 680.
6. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962, с. 955.
7. Янке Е., Эмде Ф. Специальные функции, формулы, графики, таблицы. М.: Наука, 1964, с. 61.
8. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 126.
9. Einstein A. Ann. Phys., 1910, B. 33, S. 1275.
10. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1357.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
12. Flory P. T. Principles of Polymer Chemistry. Itaca. Cornell Univ. Press, 1953.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19.VII.1982

## LIGHT SCATTERING AND DEGREE OF INTERPENETRATION OF MACROMOLECULES IN DILUTE SOLUTIONS

*Eskin V. Ye.*

### Summary

The described earlier «anomalies» in light scattering curves of polymer solutions at significant dilution are discussed. The observed phenomenon is explained from the viewpoint of modified Van der Waals molecular model taking into account the decrease of excluded volume of macromolecules with increasing of the concentration of solution. The obtained data characterize the degree of interpenetration of coil molecules yet in the region of dilute solution.