

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 4

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:535.3:532.77

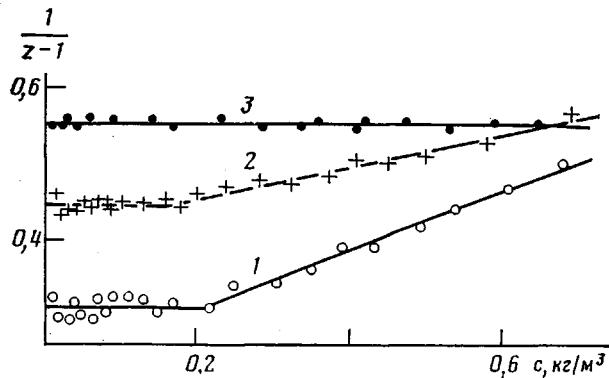
ОБ ОСОБЕННОСТИХ АСИММЕТРИИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ
ВЕСЬМА БОЛЬШИХ РАЗБАВЛЕНИЙ

Барановская И. А., Худайбердинев У. С., Эскин В. Е.

В ряде работ мы сообщали о явлении «вырождения» вириального наклона графиков $cH/I=f(c)$ растворов полимеров в области достаточно малых концентраций [1–5]. Явление состоит в том, что при разбавлении раствора полимера в термодинамически хорошем растворителе (где второй вириальный коэффициент $A_2 > 0$), начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_{op} график $cH/I=f(c)$ приобретает горизонтальный ход. Если в области концентраций $0 - c_{op}$ действительно $A_2 \approx 0$, то, согласно соотношению Зимма [6]

$$(z-1)^{-1} = ([z]-1)^{-1} + 2A_2 MP(45^\circ) ([z]-1)^{-1}c,$$

где $z = \frac{I_{45^\circ}}{I_{185^\circ}}$ — асимметрия рассеяния при данной концентрации c , $[z]$ — характеристическая величина асимметрии рассеяния при $c \rightarrow 0$, M — моле-



Зависимости величины $(z-1)^{-1}$ для ПС с $M_w=5,5 \cdot 10^3$ кг/моль от концентрации в бензole (1), метил-этилкетоне (2) и θ -растворителе (3)

кулярная масса полимера, $P(45^\circ)$ — молекулярный фактор рассеяния для угла 45° (см., например, работу [7]), измеряемая асимметрия рассеянного света не должна зависеть от концентрации. На рисунке изображен экспериментальный ход зависимости величины $(z-1)^{-1}$ для образца ПС с $M_w=5,5 \cdot 10^3$ в трех растворителях. Видно, что в θ -растворителе, где $A_2=0$, наклон графика нулевой во всей исследованной области концентраций.

В термодинамически хорошем (бензоле ($A_2=1,8 \cdot 10^{-4}$)) и умеренно хорошем (метилэтилкетоне ($A_2=0,77 \cdot 10^{-4}$)) растворителях наклон зависимости $(z-1)^{-1}=f(c)$ исчезает начиная только с концентраций $c \approx 0,2$ кг/м³ и ниже (см. также работу [8]).

Таким образом, ход графиков асимметрии рассеяния полимера подтверждает полученные в цитированных работах [1–5] данные об исчезновении виртуальных эффектов в растворах полимеров в области достаточно малых концентраций. Физическая природа данного феномена та же, что и отсутствие наклона графиков p/ρ для реальных газов (p – давление, ρ – плотность) в области малых плотностей вблизи точки Бойля: межмолекулярное взаимодействие практически не проявляется в области концентраций, где среднее расстояние между частицами становится существенно больше радиуса действия межмолекулярных сил притяжения и отталкивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барановская И. А., Эскин В. Е. Вестн. Ленингр. ун-та, 1969, № 22, с. 159.
2. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
3. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 725.
4. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
5. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 924.
6. Zimm B. H. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 1099.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
8. Эскин В. Е., Барановская И. А. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 6, с. 924.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.VI.1983