

УДК 541.64:535.5:539.2

РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОРЯДОК В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. Н. В. Сабанеева, Н. А. Калинина, И. Г. Силинская

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Надмолекулярная структура разбавленных растворов полимеров, цепи которых содержат взаимодействующие группы, изучена методом рассеяния поляризованного света. В эксперименте использованы растворители, являющиеся самоассоциирующими жидкостями. С помощью теории Дебая-Бики-Штейна были рассчитаны два структурных параметра рассеивающей среды. Показано, что размеры рассеивающих элементов структуры больше молекулярных и увеличиваются при уменьшении концентрации. Эти элементы хорошо взаимноориентированы в области малых концентраций в растворах метилцеллюлозы в воде и полiamидоимида в N-метилпирролидоне.

Экспериментальная зависимость интенсивности рассеянного света от угла θ при поляризованном падающем свете использована для расчета параметров надмолекулярного порядка и размеров рассеивающих элементов различных систем. Метод основан на статистической теории рассеяния света. Теория [1] позволяет получать статистические параметры структуры растворов из экспериментально определенных рэлеевских отношений для анизотропной R_{H_v} и изотропной R_{V_v} — $-\frac{4}{3}R_{H_v}$ компонент рассеяния: средний квадрат средней флуктуации поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$, радиус корреляции флуктуации поляризуемости a_{V_v} , средний квадрат плотности оптической анизотропии рассеивающего элемента объема δ^2 и радиус корреляции ориентации a_{H_v} , которые связаны следующими соотношениями:

$$R_{H_v} = \frac{4}{15} \pi k_0^4 \delta^2 \int_0^\infty f(r) \frac{\sin 2krs}{2krs} r^2 dr$$
$$R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v} = 4\pi k_0^4 \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin 2krs}{2krs} r^2 dr$$

Здесь $k = k_0 n$, n — показатель преломления среды, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 — длина волны падающего света в вакууме, $s = \sin \theta/2$ и $f(r)$ и $\gamma(r)$ — корреляционные функции флуктуаций ориентации и флуктуаций поляризуемости соответственно. Эти функции могут иметь разный вид для различных рассеивающих сред [2, 3]. Среды со случайными флуктуациями поляризуемости обычно характеризуются экспонентами $f(r) = e^{-r/a_{H_v}}$ и $\gamma(r) = e^{-r/a_{V_v}}$. Экспери-

ментальные зависимости $(R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v})^{-1/2}$ и $(R_{H_v})^{-1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ в таком случае должны быть линейными.

При обработке данных по рассеянию растворами метилцеллюлозы используется гауссова форма корреляционных функций $f(r) = e^{-r^2/a_{H_v}^2}$ и $\gamma(r) = e^{-r^2/a_{V_v}^2}$. В этом случае зависимости $\ln(R_{V_v} - \frac{4}{3}R_{H_v})$ и $\ln(R_{H_v})$ от $\sin^2 \theta/2$ линейны.

Величины a_{V_v} и a_{H_v} определяются экспериментально из угловых зависимостей изотропной и анизотропной компонент рассеяния.

Для экспоненциальной функции корреляции $\gamma(r) = e^{-r/a_{V_v}}$ существует соотношение, связывающее корреляционный параметр a_{V_v} со структурой рассеивающей среды [4]

$$a_{V_v} = \sqrt{R_g^2}/\sqrt{6}$$

(R_g — радиус инерции сгустка рассеивающей массы). Приведенное выражение находится в хорошем согласии с экспериментом [5]. Для гауссовой функции $\gamma(r) = e^{-r^2/a_{V_v}^2}$ получено аналогичное соотношение

$$a_{V_v} = 2\sqrt{R_g^2}/\sqrt{3}$$

В соответствии с теорией корреляционная функция $f(r)$ может быть связана с углом θ_{ij} между оптическими осями двух произвольно взятых элементов i и j : $f(r) = \langle (3\cos^2 \theta_{ij} - 1)/2 \rangle$, где r — расстояние между этими элементами. Если оси параллельны, т.е. $\theta_{ij} = 0$, функция $f(r)$ равна единице,

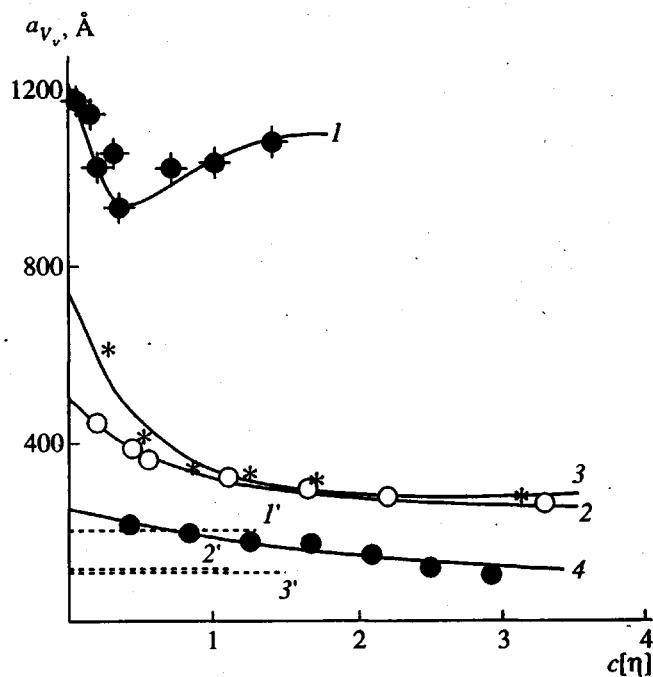


Рис. 1. Зависимость α_{V_v} от $c[\eta]$ для систем МЦ-вода (1), ПАИ-N-метилпирролидон (2), ГОПЦ-трифторуксусная кислота (3), ПММА-МЭК (4). Штриховые линии I' - $3'$ показывают значения α_{V_v} , соответствующие R_g из таблицы.

тогда как для случайной ориентации $\cos^2 \theta_{ij} = 1/3$ и $f(r) = 0$. Полагая, что функция корреляции является экспонентой и рассчитывая $(\cos^2 \theta_{ij})_{\alpha_{V_v}}$ на расстоянии $r = \alpha_{V_v}$, получим

$$F_V = (\overline{\cos^2 \theta_{ij}})_{\alpha_{V_v}} = \frac{1}{3} (1 + 2e^{-\alpha_{V_v}/R_g})$$

(F_V – фактор локальной ориентации). Для гауссовой функции корреляции

$$F_V = (\overline{\cos^2 \theta_{ij}})_{\alpha_{V_v}} = \frac{1}{3} (1 + 2e^{-\alpha_{V_v}^2/R_g^2})$$

В данной работе дается описание структуры рассеивающей среды при помощи двух параметров. Один из них α_{V_v} связан с размерами макромолекулы или надмолекулярных образований.

Другой $F_V = \cos^2 \theta_{ij}$ характеризует взаимную ориентацию рассеивающих элементов внутри макромолекулярного ансамбля.

Молекулярные характеристики изучаемых систем (метилцеллюлоза (МЦ) в воде, гидроксипропилцеллюлоза (ГОПЦ) в трифторуксусной кислоте, полиамидоимид (ПАИ) в N-метилпирролидоне) приведены в таблице. Заметим, что использованные растворители являются самоассо-

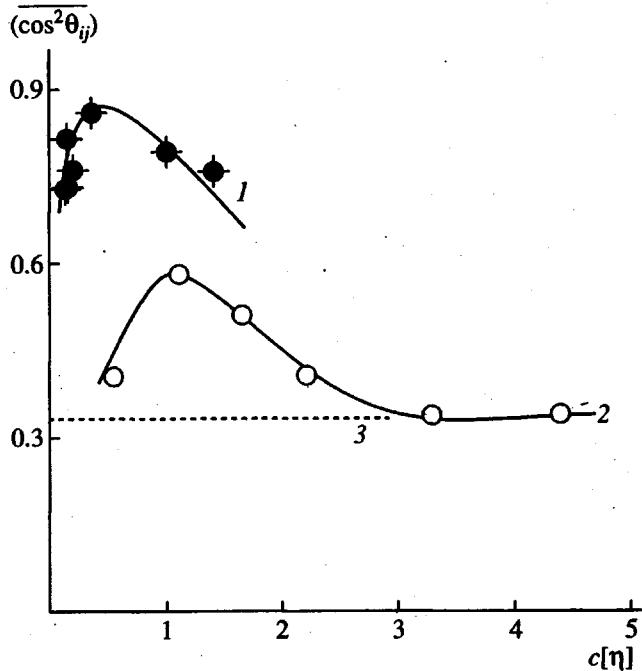


Рис. 2. Зависимость $\overline{\cos^2 \theta_{ij}}$ от $c[\eta]$ для систем МЦ-вода (1), ПАИ-N-метилпирролидон (2) и ГОПЦ-трифторуксусная кислота (3).

цирующими жидкостями, а растворенные вещества содержат в макромолекулярной цепи функциональные группы, способные вступать в специфические межмолекулярные взаимодействия.

На рис. 1 и 2 представлены концентрационные зависимости параметров структуры для исследованных систем. Из рис. 1 видно, что средний радиус корреляции флуктуации поляризуемости α_{V_v} уменьшается с ростом концентрации полимера c . В области разбавленных растворов ($c[\eta] < 1$) α_{V_v} понижается, причем величины $(\alpha_{V_v})_{c \rightarrow 0}$ значительно превышают аналогичные величины для изолированной макроцепи.

Подобная концентрационная зависимость α_{V_v} наблюдалась для высокомолекулярной фракции

Молекулярные характеристики исследованных систем

Поли- мер	$M_\eta \times 10^{-5}$	Радиус инерции $(R_g^2)^{1/2}$, Å	Растворитель
МЦ	1.54	208	Вода
ПАИ	3.0	299	N-Метилпирролидон
ГОПЦ	1.6	280	Трифторуксусная кислота

ПММА в МЭК, который не является самоассоциирующей жидкостью. Для этой системы полимер-растворитель, значения a_{V_v} при $c \rightarrow 0$ соответствовали размерам изолированной макромолекулы.

Как показано на рис. 2, степень ориентации рассеивающих элементов достигает максимума в области $c[\eta] \ll 1$. При увеличении концентрации, в интервале $c[\eta]$ от 1 до 3, величины F_V стремятся к $1/3$, что отражает тенденцию к хаотической ориентации. Для растворов ГОПЦ можно предположить, что хаотическая ориентация рассеивающих элементов имеет место во всей области исследованных концентраций.

Минимальные значения параметра a_{V_v} и максимальные значения параметра F_V достигаются в области перехода к умеренным концентрациям, где процессы ассоциации происходят более активно.

Таким образом, впервые ярко выраженная надмолекулярная структура обнаружена в очищенных разбавленных растворах полимеров. Она наблюдается в случае, если в состав макромолекулярных цепей входят специфические функциональные группы, провоцирующие межмолекулярные взаимодействия, а растворители являются самоассоциирующими жидкостями. Размеры надмолекулярных образований, характеризуе-

мые параметром a_{V_v} , уменьшаются с ростом концентрации c , но их величина намного превышает соответствующие молекулярные размеры.

Структурные элементы изученных систем оптически анизотропны. Степень их взаимной ориентации в растворах МЦ и ПАИ, характеризуемая величиной F_V , максимальна при $c[\eta] \approx 1$ и уменьшается с ростом концентрации. При $c[\eta] > 1$ все исследованные системы (включая ГОПЦ) содержат хаотически распределенные, оптически анизотропные рассеивающие элементы.

Авторы выражают благодарность О.В. Каллистову за ценные замечания, высказанные при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Stein R.S., Wilson P.R. // Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. P. 1914.
- Ross G. // Optica Acta. 1969. V. 16. № 1. P. 95.
- Каллистов О.В., Кривобоков В.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Кутузов Ю.И., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
- Стейн Р.С. // Полимерные смеси. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 437.
- Каллистов О.В., Кузнецова Г.Б., Светлов Ю.Е., Калинина Н.А., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 358.

Polarized Light Scattering and Supramolecular Order in Dilute Polymer Solutions

N. V. Sabaneeva, N. A. Kalinina, and I. G. Silinskaya

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Supramolecular structure of dilute solutions of polymers containing strongly interacting groups in their chains was studied using polarized light scattering. Liquids with a strong tendency to molecular association were used as solvents. Two structural parameters of the scattering medium were calculated using the Debye–Bueche–Stein theory. The size of scattering elements was shown to be larger than the molecular dimensions, and it increased as the concentration decreased. The scattering elements were found to be aligned rather perfectly in dilute solutions of methylcellulose in water and polyamidoimide in N-methylpyrrolidone.