

541.6+535.32/.36

## СВЕТОРАССЕЯНИЕ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В. Е. Эскин

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	649
1. Основные положения теории рассеяния света растворами полимеров . .	650
2. Рассеяние в растворах малых частиц . . . . .	655
3. Рассеяние в растворах больших частиц . . . . .	657
4. Интерпретация экспериментальных данных . . . . .	660
5. Размеры и гибкость макромолекул . . . . .	666
6. Изучение полидисперсности . . . . .	675
7. Изучение разветвленности цепных макромолекул . . . . .	678
8. Индикатриса рассеяния и объемные эффекты в полимерных цепях . . .	681
9. Изучение макромолекул с жесткой цепью . . . . .	684
10. Изучение стереоспецифических макромолекул . . . . .	690
11. Изучение сополимеров . . . . .	691
12. Изучение межмолекулярного взаимодействия (второй вириальный коэффициент) . . . . .	696
Заключение . . . . .	702
Цитированная литература . . . . .	702

## ВВЕДЕНИЕ

Явление рассеяния света хорошо известно. Начиная с классических работ Рэлея <sup>1</sup> в конце прошлого столетия, теория его интенсивно разрабатывалась как один из разделов физической оптики и молекулярной физики. Рассмотрение рассеяния света однородной («оптически пустой») среды, не содержащей посторонних частиц, показывает, что свет в такой среде может распространяться лишь в направлениях, предписываемых законами геометрической оптики. Во всех других направлениях световые волны, излучаемые электронами молекул (атомов) под действием поля падающей световой волны, будучи строго когерентными, интерферируя, гасят друг друга. Смолуховскому <sup>2</sup> принадлежит важная идея о том, что полная однородность среды никогда не имеет места, а рассеяние света происходит на микронеоднородностях среды — флуктуациях плотности, возникающих в объемах, малых сравнительно с кубом длины световой волны, в результате хаотического теплового движения молекул. На основе этой идеи Эйнштейн <sup>3</sup> развил количественную термодинамическую теорию рассеяния света в жидкостях и растворах. В последних основную роль играют флуктуации концентраций в объемах того же порядка величины. В применении к газам теория Эйнштейна дает тот же результат, что и первоначальная теория Рэлея. Полученная в этих теориях основная закономерность — обратная пропорциональность интенсивности рассеяния четвертой степени длины световой волны — согласуется с рядом повседневно наблюдаемых явлений светорассеяния, таких как голубой цвет неба и морской воды, красный цвет зари и т. д.

Дальнейшее экспериментальное и теоретическое исследование молекулярного рассеяния света (особенно работы Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга, Рамана и Кришнана, Кабанна и другие) позволило связать измеряемые свойства рассеянного света с физическими параметрами молекул рассеивающего свет вещества. Таким образом, изучение интенсивности и состояния поляризации рассеянного света стало методом исследования деталей структуры молекул. В применении к молекулам низкомолекулярных веществ эти вопросы подробно изложены в ряде монографий<sup>4-7</sup>. Сравнительно недавно, за последние два десятилетия, светорассеяние стало также одним из важнейших физических методов изучения структуры и свойств макромолекул — молекул полимеров. Применение его не ограничивается в настоящее время определением молекулярных весов (что, само по себе, для полимеров с  $M \approx 10^6 - 10^7$  представляет достаточно сложную задачу), но включает определение таких важнейших характеристик полимера, как размеры и структура его макромолекул, полидисперсность образцов, композиционная дисперсия сополимеров, термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия в растворах и др. Сравнительная экспериментальная простота способствовала внедрению метода светорассеяния в практику многих лабораторий, занимающихся физикой и физико-химией полимеров. Накопленный в этой области обширный экспериментальный материал весьма мало систематизирован. На русском языке, в частности, по этому вопросу отсутствует не только монографическая, но даже обзорная литература. Данный обзор имеет целью в какой-то степени восполнить этот пробел. Основное место в нем уделено важнейшим теоретическим и экспериментальным работам, выполненным за последние 8—10 лет, а также вопросам, требующим дальнейшей разработки. Обзор посвящен рассеянию света молекулярными растворами полимеров. Мы не касаемся здесь таких явлений, как светорассеяние коллоидных растворов, латексов и гелей, а также — рассеяния света полимерными пленками, имея в виду лишь применение светорассеяния к изучению структуры отдельных макромолекул. Объем данного обзора не позволяет нам остановиться на особенностях необходимой аппаратуры и некоторых важных методических вопросах, которые читатель может частично найти в специальной литературе<sup>8,9</sup>.

## § 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

### а) Общие соотношения

Здесь не будет дано систематического изложения теории рассеяния света жидкостями и растворами. Соответствующий материал можно найти в монографиях<sup>4-7</sup>. Мы приведем сводку основных формул и соотношений, относящихся к рассеянию света растворами полимеров и необходимых для дальнейшего рассмотрения теоретических и экспериментальных работ.

Для интенсивности  $I$  рассеяния молекулярно-дисперсных растворов Эйнштейном<sup>3</sup> было получено соотношение

$$I = \frac{Hc}{\frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{\Pi}{RT} \right)}, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация раствора,  $\Pi$  — осмотическое давление,  $H$  — оптическая постоянная раствора, которая будет определена ниже;  $R$  и  $T$  имеют обычное значение.

Поскольку осмотическое давление раствора определяется рядом

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M} + A_2 c^2 + \dots, \quad (2)$$

в котором  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества,  $A_2$  — второй вириальный коэффициент, из (1) и (2) следует

$$I = \frac{Hc}{\frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots}. \quad (3)$$

или

$$\frac{Hc}{I} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \quad (3a)$$

Из общего соотношения (3a) непосредственно вытекает возможность определения молекулярного веса полимера  $M$  по измерениям интенсивности рассеяния  $I$ , если известны концентрация  $c$  и постоянная  $H$  растворов, путем графической экстраполяции величины  $Hc/I$  к  $c = 0$ .

Обратимся к рассмотрению конкретных случаев измерений светорассеяния, причем ограничимся пока растворами идентичных не взаимодействующих частиц. Будем полагать, что раствор является идеальным ( $A_2 = 0$ ) и рассеяние происходит с сохранением частоты падающего света, т. е. флуоресценция не имеет места.

В том случае, когда рассеянный свет наблюдается в точке  $A$  плоскости, содержащей первичный (падающий) и рассеянный пучки (рис. 1) на расстоянии  $r$  от рассеивающего объема  $\Omega$  раствора, соотношение между интенсивностями рассеянного света (поток энергии через единицу поверхности в точке  $A$ )  $I(\theta)$  и первичного пучка  $I_0$  имеет вид

$$I(\theta) = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \frac{I_0 \Omega}{r^2} N_0 (\bar{\alpha})^2 P(\theta), \quad (4)$$

где  $N_0$  — число растворенных частиц в  $1 \text{ см}^3$  раствора,  $P(\theta)$  — некоторая функция угла рассеяния  $\theta$ , зависящая от состояния поляризации света (в падающем и рассеянном пучках) и свойств (размеры, структура и анизотропия) рассеивающих частиц,  $\bar{\alpha}$  — средняя избыточная поляризуемость рассеивающих частиц;  $\lambda_0$  — длина световой волны (в пустоте). Так как в обычной практике производятся не абсолютные измерения интенсивностей  $I(\theta)$  и  $I_0$ , а относительные, то важнейшей величиной является приведенная интенсивность избыточного рассеяния \*)  $I_\theta$ , равная

$$I_\theta = \frac{I(\theta) r^2}{I_0 \Omega} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} N_0 (\bar{\alpha})^2 P(\theta). \quad (5)$$

Средняя избыточная поляризуемость частиц растворенного вещества  $\bar{\alpha}$  связана с показателями преломления раствора  $n$  и растворителя  $n_0$

\*) В зарубежной литературе приведенную интенсивность часто называют рэлеевским отношением и обозначают  $R_\theta$ .

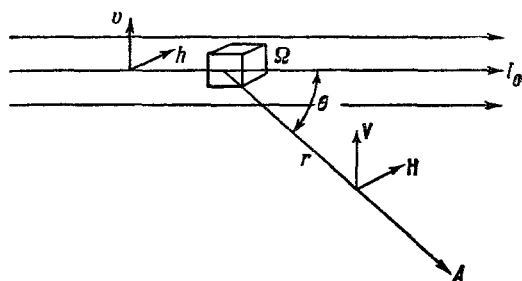


Рис. 1. К выводу общих соотношений: компоненты электрического вектора световой волны в первичном ( $v, h$ ) и рассеянном ( $v, h, \theta$ ) пучках, соответствующие интенсивностям рассеянного света  $I_\theta, I_h, v, h, \theta$ .

(при малых концентрациях) известным соотношением \*)

$$n^2 - n_0^2 = 4\pi N_0 \bar{\alpha}. \quad (6)$$

Так как в весьма разбавленных растворах  $\Delta n = n - n_0 \ll n_0$ , то (с учетом  $c = N_0 \frac{M}{N_A}$ ,  $N_A$  — число Авогадро)

$$\bar{\alpha} = \frac{M n_0}{2\pi N_A} \frac{dn}{dc}, \quad (7)$$

где

$$\frac{dn}{dc} = \frac{\Delta n}{c}.$$

— инкремент показателя преломления раствора. Используя (5) и (7), можно получить

$$I_0 = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 cMP(\theta). \quad (8)$$

Состоящий в (8) перед  $cMP(\theta)$  множитель

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (9)$$

для данной системы полимер — растворитель есть постоянная, характеризующая оптические свойства раствора. Поэтому для приведенной избыточной интенсивности можно написать следующее общее соотношение:

$$I_\theta = H cMP(\theta). \quad (10)$$

#### б) Поляризационные соотношения для растворов частиц различного типа

Будем, далее, считать, что рассеяние наблюдается под углом  $\theta$  к падающему свету, а плоскость, содержащая падающий и рассеянный пучки, горизонтальна (как это обычно имеет место в эксперименте). Обозначим часть приведенной интенсивности рассеянного света, соответствующую световым колебаниям с вертикальным направлением электрического вектора, через  $\mathcal{H}$ , а с горизонтальным направлением электрического вектора —  $\mathcal{H}_v$  (рис. 1). Индекс  $v$ ,  $h$  или  $u$  при этих величинах будет указывать состояние поляризации света в падающем пучке:  $v$  и  $h$  — падающий свет поляризован и направление колебаний в нем соответственно вертикальное или горизонтальное,  $u$  — падающий свет естественный (неполяризованный)\*\*).

Шесть величин  $\mathcal{H}_u$ ,  $\mathcal{H}_v$ ,  $\mathcal{H}_h$ ,  $\mathcal{V}_u$ ,  $\mathcal{V}_v$  и  $\mathcal{V}_h$  связаны четырьмя очевидными соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_u &= \frac{1}{2} (\mathcal{H}_v + \mathcal{H}_h), \\ \mathcal{V}_u &= \frac{1}{2} (\mathcal{V}_v + \mathcal{V}_h), \\ \mathcal{H}_h &= (\mathcal{V}_v \cos^2 \theta + \mathcal{H}_v \sin^2 \theta), \\ \mathcal{H}_v &= \mathcal{V}_h. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

\*) См. 7, т. I, стр. 376.

\*\*) Под направлением поляризации света будем в дальнейшем понимать направление, параллельное электрическому вектору световой волны.

Независимыми являются, таким образом, любые две из этих шести величин \*).

Полная интенсивность рассеяния  $I_{90^\circ u}$  при естественном падающем свете выражается через величины  $\mathcal{V}_v$ ,  $\mathcal{H}_h$  и  $\mathcal{V}_h$  следующим образом:

$$I_{90^\circ u} = \frac{1}{2} (\mathcal{V}_v + \mathcal{H}_h + 2\mathcal{V}_h).$$

Деполаризация рассеянного света состоит в появлении в рассеянном свете компоненты  $\mathcal{H}$ , которая в случае изотропного рассеяния отсутствует независимо от состояния поляризации падающего света (при  $\theta = 90^\circ$ ) в силу поперечности колебаний в световом луче. Если деполаризация имеет место, она измеряется величиной  $\Delta$  отношения компонент  $\mathcal{H}$  и  $\mathcal{V}$  рассеянного света. Соответственно состоянию поляризации падающего света различают три величины  $\Delta_v$ ,  $\Delta_h$  и  $\Delta_u$ :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_v &= \mathcal{H}_v / \mathcal{V}_v, \\ \Delta_h &= \mathcal{H}_h / \mathcal{V}_h, \\ \Delta_u &= \frac{\mathcal{H}_v + \mathcal{H}_h}{\mathcal{V}_v + \mathcal{V}_h} = \frac{1 + \Delta_h}{1 + \Delta_v^{-1}}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Оптическая анизотропия частицы состоит в том, что величина ее поляризуемости неодинакова вдоль различных осей частицы. В отличие от изотропных частиц, анизотропные частицы в растворе дают деполаризованное рассеяние. В отношении картины углового распределения (индикатрисы) рассеянного света и его поляризации принципиально различны случаи рассеяния в растворах изотропных и анизотропных, малых и больших частиц. Ниже мы остановимся отдельно на этих случаях.

Соотношения (12) показывают, что из трех величин,  $\Delta_v$ ,  $\Delta_h$  и  $\Delta_u$ , независимыми являются только две. Это обстоятельство позволяет определять трудно измеримую величину  $\Delta_h$  по измеренным значениям  $\Delta_v$  и  $\Delta_u$ , пользуясь последним из соотношений (12).

Анализ состояния поляризации света, рассеянного системой частиц, может быть полезен для установления типа этих частиц. Следует иметь в виду, что под  $\Delta_v$ ,  $\Delta_h$  и  $\Delta_u$  подразумеваются величины степени деполаризации избыточного рассеяния раствора, получаемые в результате экстраполяции к бесконечному разбавлению ( $c \rightarrow 0$ ) и измеряемые под углом  $90^\circ$  к направлению первичного светового пучка \*\*).

Малые изотропные частицы. В этом случае индуцируемый полем световой волны дипольный момент частицы совпадает с направлением поля. Поэтому (см. рис. 1) при естественном ( $u$ ) и вертикально поляризованном ( $v$ ) падающем свете  $\mathcal{H}_u = \mathcal{H}_v = 0$  и  $\mathcal{V}_v > 0$ , а при горизонтально поляризованном ( $h$ )  $\mathcal{H}_h = \mathcal{V}_h = 0$ . Отсюда следует

$$\Delta_v = 0, \quad \Delta_u = 0, \quad \Delta_h = \frac{0}{0}.$$

Малые анизотропные частицы. Индуцированный полем световой волны дипольный момент частиц составляет в этом случае угол с направлением поля (см. <sup>4,5</sup> или <sup>7</sup>, т. I). Вследствие этого деполаризованные компоненты  $\mathcal{H}_v$ ,  $\mathcal{V}_h$  и  $\mathcal{H}_h$  уже не равны нулю. Так как, по сооб-

\*) Последнее из соотношений (11) справедливо для частиц любых размеров формы и анизотропии (см. ниже) при условии, что они оптически не активны, а оси их распределены неупорядоченно по отношению к плоскости, в которой наблюдается рассеяние <sup>7</sup>.

\*\*) Величина  $\Delta$ , экстраполированная к нулевому углу рассеяния, будет в дальнейшем обозначаться через  $\Delta(0^\circ)$ , например  $\Delta_v(0^\circ)$ .

ражениям симметрии  $\mathcal{V}_h = \mathcal{H}_h$ , то (с учетом последнего из соотношений (11)) все три деполяризованные компоненты равны между собой. Из (12) поэтому следует

$$\Delta_h = 1, \quad \Delta_u = \frac{2\Delta_v}{1 + \Delta_v}.$$

**Большие изотропные частицы.** В том случае, когда размеры частицы сопоставимы с длиной световой волны  $\lambda$ , последняя индуцирует в них квадрупольный момент, как это показано на рис. 2, расположенном в плоскости наблюдения рассеяния. В каждый данный момент

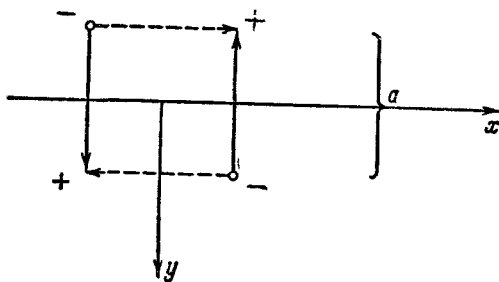


Рис. 2. Квадрупольный момент, индуцируемый в большой частице под действием поля световой волны.

$x$  — направление первичного пучка,  $y$  — направление наблюдения рассеяния,  $a$  — поперечные размеры частицы.

в двух сечениях частицы образуются два противоположно направленных диполя (сплошные стрелки). Их можно заменить двумя диполями (пунктирные стрелки), излучающими в направлении  $y$  (угол  $90^\circ$  к направлению светового пучка  $x$ ). Разность хода для рассеяния последних диполей  $\left(\frac{\lambda}{2} + a\right)$ . Так как  $a \approx \lambda$ , в направлении  $y$  уже нет полного гашения излучения этих диполей и остается конечная деполяризованная компонента  $\mathcal{H}_h > 0$ . Квадруполь не излучает перпендикулярно к своей плоскости, по-

этому  $\mathcal{V}_h = 0$ . По той же причине отсутствует квадрупольное излучение в направлении  $y$  при вертикально поляризованном ( $v$ ) падающем свете, т. е.  $\mathcal{H}_v = 0$ , а компонента рассеянного света  $\mathcal{V}_v$  содержит только дипольное излучение.

Из соотношений (12) при этом вытекает, что

$$\Delta_v = 0, \quad \Delta_h = \infty, \quad \Delta_u = \frac{\mathcal{H}_h}{\mathcal{V}_v} > 0.$$

С размерами частицы возрастают  $\mathcal{H}_h$  и  $\Delta_u$ , но если ее размеры не превышают  $0,2\lambda$ , деполяризация  $\Delta_u$  остается еще весьма малой.

**Большие анизотропные частицы.** Так же как и в случае малых анизотропных частиц, существуют все три деполяризованные компоненты. Однако вследствие квадрупольного рассеяния компонента  $\mathcal{H}_h$  больше, чем равные друг другу  $\mathcal{H}_v$  и  $\mathcal{V}_h$ , поэтому фактор деполяризации  $\Delta_h > 1$  и монотонно возрастает с размерами частицы.

Сопоставим теперь факторы деполяризации для четырех типов частиц:

	$\Delta_v$	$\Delta_h$	$\Delta_u$
малые изотропные:	0	0/0	0
малые анизотропные:	$>0$ $<1$	1	$>0$ $<1$
большие изотропные:	0	$\infty$	$>0$ $<1$
большие анизотропные	$>0$ $<1$	$>1$	$>0$ $<1$

Таким образом, измеряя факторы деполяризации рассеяния для вертикально поляризованного и естественного падающего света  $\Delta_v$  и  $\Delta_u$  и вычисляя по ним  $\Delta_h$ , можно составить суждение о том, к какому из четы-

рех типов принадлежат рассеивающие частицы. Заметим, что сведения о собственной анизотропии частиц (анизотропия вещества) содержит лишь фактор  $\Delta_v$ , тогда как фактор деполяризации  $\Delta_u$  в значительной степени обусловлен размерами частиц (через определяемую квадрупольным излучением компоненту рассеяния  $\mathcal{H}_h$ ).

## § 2. РАССЕЯНИЕ В РАСТВОРАХ МАЛЫХ ЧАСТИЦ

### а) М а л ы е   и з о т р о п н ы е   ч а с т и ц ы

Малыми следует считать частицы, размеры которых в растворе не превышают  $\lambda/20$ . При этом условии рассеяние всеми элементарными центрами (осцилляторами) частицы можно считать происходящим в одной и той же фазе, а интенсивность рассеяния частицы будет суммой рассеяния всех ее осцилляторов.

Изотропными, строго говоря, являются лишь сферические частицы из изотропного материала.

В случае малых изотропных частиц деполяризация рассеяния, как указано в § 1, б, не имеет места и  $\mathcal{H}_v = \mathcal{H}_h = \mathcal{H}_u = 0$ .

Если функции  $P(\theta)$  приписывать индексы  $v$ ,  $h$  и  $u$  соответственно состоянию поляризации падающего света \*), то для растворов таких частиц

$$P_v(\theta) = 1, P_h(\theta) = \cos^2 \theta, P_u(\theta) = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta). \quad (13)$$

Таким образом, рассеяние в этом случае определяется соотношениями

$$I_{\theta v} = HcM \quad (14)$$

для падающего света с вертикальными колебаниями и

$$I_{\theta u} = \frac{1}{2} HcM (1 + \cos^2 \theta) \quad (15)$$

— для неполяризованного падающего света. В частности, в наиболее практически важном случае рассеяния под углом  $\theta = 90^\circ$  в неполяризованном свете

$$I_{90^\circ u} = \frac{1}{2} HcM. \quad (16)$$

Рассеяние ослабляет первичный световой пучок, прошедший расстояние  $l$  в рассеивающей среде, по экспоненциальному закону:

$$I(l) = I_0 e^{-\tau l}, \quad (17)$$

где  $\tau$  — величина, называемая мутностью среды и имеющая размерность (как и  $I_\theta$ )  $\text{см}^{-1}$ . Мутность  $\tau$  вычисляется путем интегрирования рассеяния  $I_\theta$  раствора по всем направлениям (по сфере). При этом получается

$$\tau = \frac{8\pi}{3} HcM, \quad (18)$$

откуда, при сопоставлении с (16), следует

$$\tau = \frac{16\pi}{3} I_{90^\circ u} \quad (19)$$

\*) Функции  $P_v(\theta)$ ,  $P_h(\theta)$  и  $P_u(\theta)$  соответствуют измерениям полной интенсивности рассеянного света. В тех немногих случаях, когда речь будет идти об измерении одной лишь вертикальной компоненты рассеяния ( $\mathcal{V}^\circ$ ) или горизонтальной ( $\mathcal{H}^\circ$ ), функция  $P(\theta)$  будет иметь необходимый индекс сверху (например,  $P_v^{\mathcal{V}^\circ}(\theta)$ ).

(здесь предполагается, что мутность чистого растворителя  $\tau_0$  пренебрежимо мала сравнительно с мутностью раствора  $\tau$ , в противном случае в (18) и (19) под  $\tau$  следует подразумевать избыточную мутность раствора  $\tau_{изб} = \tau - \tau_0$ ). Из (18) следует, что  $M$  можно определить, измеряя мутность (поглощение) растворов по интенсивности проходящего через раствор света <sup>10, 19</sup>.

### б) М а л ы е а н и з о т р о п н ы е ч а с т и ц ы

В этом случае имеет место деполяризация рассеяния и  $\mathcal{H}_{v,h,u} \neq 0$ .

Если главные поляризуемости частицы в трех взаимно перпендикулярных направлениях обозначить через  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , то ее оптическая анизотропия

$$\delta^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2} \quad (20)$$

связана со степенью деполяризации  $\Delta_u$  соотношением

$$\delta^2 = \frac{10\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}. \quad (21)$$

Для раствора малых анизотропных частиц

$$P_u(\theta) = \frac{1}{2} \frac{6 + 6\Delta_u}{6 - 7\Delta_u} \left[ 1 + \frac{1 - \Delta_u}{1 + \Delta_u} \cos^2 \theta \right]. \quad (22)$$

В направлении первичного пучка  $\theta = 0$  и

$$P_u(0^\circ) = \frac{1}{2} [P_v(0^\circ) + P_h(0^\circ)] = \frac{6}{6 - 7\Delta_u} = 1 + \frac{7}{10} \delta^2, \quad (23)$$

причем

$$\left. \begin{aligned} P_v(\theta) &= 1 + \frac{7}{10} \delta^2, & P_v^{\mathcal{V}}(\theta) &= 1 + \frac{4}{10} \delta^2, \\ P_h(\theta) &= \frac{6}{10} \delta^2 + \left( 1 + \frac{\delta^2}{10} \right) \cos^2 \theta, & P_h^{\mathcal{V}}(\theta) &= \frac{3}{10} \delta^2. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Так как с растворами малых частиц измерения рассеяния ведутся, как правило, под углом  $\theta = 90^\circ$ , то важное значение имеет  $P(90^\circ)$ . Если падающий свет имеет вертикальное направление колебаний, то

$$\left. \begin{aligned} P_v(90^\circ) &= \frac{3 + 3\Delta_v}{3 - 4\Delta_v}, \\ I_{90^\circ v} &= HcM \frac{3 + 3\Delta_v}{3 - 4\Delta_v}, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

а при измерениях в неполяризованном свете

$$\left. \begin{aligned} P_u(90^\circ) &= \frac{1}{2} \frac{6 + 6\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}, \\ I_{90^\circ u} &= \frac{1}{2} HcM \frac{6 + 6\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Таким образом, по сравнению со случаем рассеяния малых изотропных частиц (см. (16)) в (26) появляется множитель  $\frac{6 + 6\Delta_u}{6 - 7\Delta_u}$ , называемый фактором деполяризации (фактор Кабанна <sup>11</sup>).



Соотношение, аналогичное (18), для раствора анизотропных частиц имеет вид

$$\tau = \frac{8\pi}{3} HcM \frac{6+3\Delta_u}{6-7\Delta_u}, \quad (27)$$

откуда видно, что коэффициент, связывающий  $\tau$  и  $I_{90^\circ u}$ , уже не будет равен  $\frac{16\pi}{3}$ , как в случае изотропных частиц, а будет зависеть от анизотропии частиц. В этом случае

$$\tau = \frac{8\pi}{3} \frac{2+\Delta_u}{1+\Delta_u} I_{90^\circ u}. \quad (28)$$

### § 3. РАССЕЯНИЕ В РАСТВОРАХ БОЛЬШИХ ЧАСТИЦ

#### а) Большие изотропные частицы

Если размеры частиц в растворе достигают  $\lambda/20$  и более, осцилляторы, находящиеся в разных точках частицы, колеблются уже не в одной фазе и рассеянные ими волны интерферируют, что приводит к уменьшению суммарной интенсивности рассеяния. Понятно, что разность фаз рассеянных лучей, отсутствующая в направлении  $\theta = 0$ , возрастает с увеличением угла рассеяния  $\theta$ . При таких обстоятельствах вид функции  $P(\theta)$ , определяющей угловое распределение интенсивности рассеяния частицы (и раствора), должен существенно зависеть от распределения осцилляторов внутри частицы, т. е. от ее внутренней структуры.

Расчет функции  $P(\theta)$  для больших частиц представляет весьма сложную задачу, решенную Ми<sup>12</sup> для случая изотропных проводящих сфер и Блюмером<sup>13</sup> для диэлектрических. Задача существенно упрощается, когда средний показатель преломления частицы  $n'$  близок к показателю преломления растворителя  $n_0$ , так что

$$4\pi(n' - n_0) \frac{D}{\lambda} \ll 1 \quad (29)$$

(здесь  $D$  — максимальные размеры частицы,  $\lambda = \lambda_0/n_0$  — длина волны в жидкости).

Неравенство (29) обычно имеет место для растворов полимеров \*). Это позволяет рассчитать  $P_v(\theta)$  для некоторых конкретных структур, из которых для нас представляют наибольший интерес сфера, палочка и гауссов клубок.

Функция  $P_v(\theta) = I_{\theta v}/I_0$ , совершенно аналогично относительной интенсивности рассеяния рентгеновых лучей электронами в атомах<sup>14,15</sup>, вычисляется как<sup>16</sup>

$$P_v(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_{p=1}^N \sum_{t=1}^N \overline{\left( \frac{\sin^2 \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}} \right)}, \quad (30)$$

где  $\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$ ,  $r_{pt}$  — расстояние между парой излучателей  $p$  и  $t$  в частице, а двойное суммирование производится по всем возможным парам излучателей, число которых в частице есть  $N$ . Для гибких частиц необходимо усреднение величины под знаком суммы по всем конформациям с учетом вероятности конформации с той или иной величиной расстояния  $r_{pt}$ . Множитель  $1/N^2$  требуется для нормировки, так как  $P_v(0^\circ) \equiv 1$ , а при  $\theta \rightarrow 0$  двойная сумма равна  $N^2$ . Вычисление суммы в (30) проведено

\*) Объем набухшей в растворителе полимерной молекулы намного превышает ее «сухой» объем, поэтому  $(n' - n_0) \ll 1$ .

для частиц различной структуры. Результаты, полученные для интересующих нас структур, приводятся ниже.

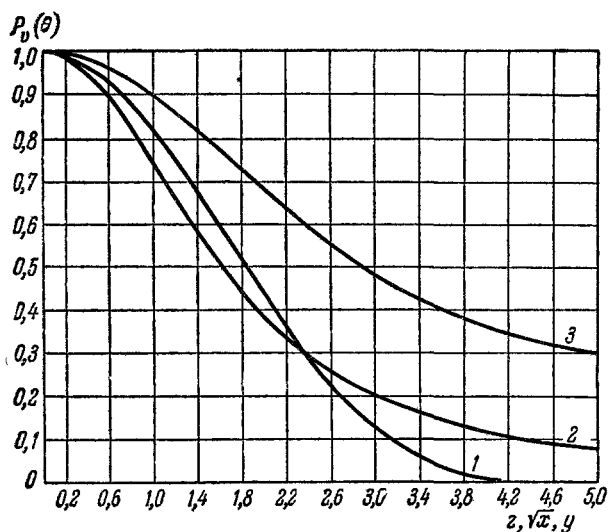


Рис. 3. Зависимость функции внутримолекулярной интерференции рассеяния  $P_v(\theta)$  от аргумента  $z$ ,  $\sqrt{x}$  и  $y$  для частиц различной структуры: 1 — сфер ( $z = \frac{2\pi D}{\lambda} \sin \theta/2$ ); 2 — клубков ( $x = 16\pi^2 \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta/2$ ); 3 — палочек ( $y = 2\pi \frac{L}{\lambda} \sin \theta/2$ ).

**С ф е р и ч е с к а я ч а с т и ц а** (глобулярные белки). Для сферы диаметром  $D$  функция  $P_v(\theta)$  имеет вид <sup>17</sup>

$$P_v(\theta) = \left[ \frac{3}{z^3} (\sin z - z \cos z) \right]^2, \quad z = \frac{2\pi D}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (31)$$

**П а л о ч к о о б р а з н а я ч а с т и ц а** (например, вирус табачной мозаики). Для палочки, длина которой  $L$  много больше ее поперечного сечения <sup>18</sup>,

$$\left. \begin{aligned} P_v(\theta) &= \frac{1}{y} \text{Si}(2y) - \left( \frac{\sin y}{y} \right)^2, \\ \text{Si}(2y) &= \int_0^{2y} \frac{\sin t}{t} dt, \quad y = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

**Г а у с с о в к л у б о к.** Для статистически свернутой линейной (неразветвленной) макромолекулы <sup>14, 15</sup>

$$\left. \begin{aligned} P_v(\theta) &= \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x), \\ x &= 16\pi^2 \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

где  $\bar{R}^2$  — средний квадрат радиуса инерции клубка \*).

\*) Здесь подразумевается усреднение по всевозможным конформациям макромолекул при равенстве их полной длины  $L$  (вытянутая без нарушения валентных углов цепочка).

Функции рассеяния вычислены также для эллипсоидов вращения<sup>20, 21</sup>, цилиндров<sup>22</sup> и тонких дисков<sup>23</sup>.

Общим свойством функции  $P_v(\theta)$  во всех случаях является обращение ее в 1 при  $\theta = 0$ , т. е.  $P_v(0^\circ) \equiv 1$ . Это очевидное свойство функции  $P_v(\theta)$  есть следствие упоминавшегося выше обстоятельства — в направлении первичного пучка разности фаз нет, интерференция отсутствует и ослабления рассеяния не происходит. Понятно, что простое соотношение (19) для растворов больших частиц не имеет места. Соотношение между  $\tau$  и  $I_{90^\circ}$  должно вычисляться с учетом функции  $P(\theta)$  для растворов частиц данного типа.

Ход функции  $P_v(\theta)$  для частиц различной формы изображен на рис. 3. Укажем, что для больших изотропных частиц любой формы

$$P_h(\theta) = P_v(\theta) \cos^2 \theta$$

и, следовательно,

$$P_u(\theta) = \frac{1}{2} P_v(\theta) (1 + \cos^2 \theta). \quad (34)$$

#### б) Большие анизотропные частицы

Задача вычисления функции  $P(\theta)$  в этом случае весьма сложна. Для простейших случаев палочкообразной частицы и гауссового клубка ее решение имеет следующий вид.

Палочкообразная частица<sup>24</sup>:

$$P_v^{\mathcal{V}}(\theta) = \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{2}}\right)^2 \left[ \frac{\text{Si}(2y)}{y} - \frac{\sin^2 y}{y^2} \right] + \frac{3\delta}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{2}}\right) \left[ \frac{\cos 2y}{2y^2} + \frac{\sin 2y}{4y^3} - \frac{1}{y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] + \frac{27}{16} \delta^2 \left[ \frac{\sin 2y}{8y^5} - \frac{\cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{4}{3y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right], \quad (35)$$

$$P_h^{\mathcal{V}}(\theta) = \frac{9}{8} \delta^2 \left\{ \frac{\cos 2y}{2y^2} + \frac{\sin 2y}{4y^3} - \frac{1}{y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} - \frac{3}{4} \left[ \frac{\sin 2y}{8y^5} - \frac{\cos 2y}{4y^4} + \frac{\sin 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{1}{3y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] - \frac{\cos \theta}{4} \left[ \frac{5 \sin 2y}{8y^5} - \frac{5 \cos 2y}{4y^3} + \frac{\cos 2y}{2y^2} - \frac{8}{3y^2} + \frac{\text{Si}(2y)}{y} \right] \right\}, \quad (36)$$

где  $y$  и  $\text{Si}(2y)$  имеют прежний смысл (см. (32)).

В<sup>24</sup> можно найти также более громоздкое выражение для  $P_h^{\mathcal{V}}(\theta)$ .

Поляризуемость всех осцилляторов, расположенных вдоль оси палочкообразной частицы, аппроксимируется при этом эллипсоидом вращения ( $\alpha_2 = \alpha_3$ ), большая ось которого ( $\alpha_1$ ) совпадает с осью всей частицы. Оптическая анизотропия всей частицы подобна, таким образом, анизотропии составляющих ее осцилляторов.

Весьма существенно, что при  $\theta = 0$   $P_v(0^\circ)$  уже не равно 1, как в случае большой изотропной частицы. В этом случае

$$P_v^{\mathcal{V}}(0^\circ) = 1 + \frac{2}{5} \delta^2, \quad P_h^{\mathcal{V}}(0^\circ) = \frac{3}{10} \delta^2, \quad P_u(0^\circ) = 1 + \frac{7}{10} \delta^2. \quad (37)$$

Таким образом, при  $\theta = 0$ , когда влияния интерференции нет, анизотропия сказывается на рассеянии больших палочкообразных частиц так же, как в случае малых частиц (см. (23) — (24)).

**Гауссов клубок.** Если поляризуемость каждого звена цепи аппроксимировать эллипсоидом вращения с большой осью ( $a_1$ ) вдоль направления звена, то можно получить<sup>25</sup>

$$\left. \begin{aligned} P_v^{\mathcal{V}}(\theta) &= \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) + \frac{2\delta_0^2}{5N}, \\ P_h^{\mathcal{V}}(\theta) &= \frac{3\delta_0^2}{10N}, \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

где  $N$  — число звеньев в цепи, а  $\delta_0^2$  — анизотропия звена. Так как число звеньев  $N$  обычно достаточно велико,  $P_v^{\mathcal{V}}(\theta)$  заметно не отличается от той же величины для клубка с изотропными звеньями (см. (33)). Второе из соотношений (38) дает для приведенной интенсивности вертикальной компоненты рассеяния (при горизонтальных колебаниях в падающем свете)

$$\mathcal{V}_{\theta h} = Hc \frac{M}{N} \cdot \frac{3\delta_0^2}{10} = HcM_0 \cdot \frac{3\delta_0^2}{10}. \quad (39)$$

Величина  $\mathcal{V}_{\theta h}$  не зависит, таким образом, от степени полимеризации ( $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена), а определяется анизотропией звена (мономера).

При  $\theta = 0$  для раствора гауссовых клубков имеем

$$P_u(0^\circ) = 1 + \frac{7}{10} \frac{\delta_0^2}{N}. \quad (40)$$

#### § 4. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Обычно, приступая к измерениям светорассеяния, экспериментатор уже имеет представление о порядке величины полимерных молекул (молекулярном весе) по значению характеристической вязкости исследуемых растворов. Соответственно выбирается и методика измерений светорассеяния. Однако то, что уже известно о свойствах функции  $P(\theta)$ , позволяет определять последовательность и объем измерений в пределах одного лишь метода светорассеяния.

Из соотношений (13) и (22) явствует, что в случае растворов малых частиц функция  $P_u(\theta)$  симметрична по отношению к направлению  $\theta = 90^\circ$ :

$$P_u(\theta) = P_u(180^\circ - \theta) \quad (41)$$

(то же относится и к функции  $P_v(\theta)$ ).

Поэтому симметрия рассеяния свидетельствует прежде всего о малой величине растворенных частиц. Дальнейший анализ существенно различен для малых и больших частиц.

##### а) Растворы малых частиц

В этом случае классический метод светорассеяния разбавленных растворов не может дать никаких сведений о размерах полимерных молекул \*). Для определения молекулярного веса измеряют для нескольких концентраций интенсивность  $I_{90^\circ u}$  (или  $I_{90^\circ v}$ ) и графической экстраполяцией к  $c = 0$  определяют

$$M = \left( \frac{Hc}{I_{90^\circ}} \right)_{c=0}^{-1}$$

\*) Некоторые возможности открываются здесь в связи с явлением критической опалесценции (см. 8).

### б) Растворы больших частиц. Метод асимметрии

Существуют два основных метода интерпретации результатов измерений для растворов больших частиц — метод асимметрии и метод двойной экстраполяции. Рассмотрим их последовательно в применении сначала к растворам изотропных частиц.

Знание вида функции  $P_v(\theta)$  позволяет вычислить величину асимметрии рассеяния

$$|z| = \left( \frac{I_{45^\circ}}{I_{135^\circ}} \right)_{c=0}$$

для частиц различной формы (структуры) в зависимости от их относительных размеров  $D/\lambda$ . На рис. 4 представлена величина  $|z|$  для сферических, палочкообразных и клубкообразных частиц<sup>19, 26</sup>. Как видно из рис. 4, по величине характеристической асимметрии  $|z|$  можно в некоторых случаях судить о форме рассеивающих частиц. Так, асимметрия  $|z| > 2,2$  исключает палочкообразную форму частиц,  $|z| > 4,5$  исключает клубкообразную структуру. Суждения такого рода могут иметь, однако, лишь качественный характер и должны быть подтверждены

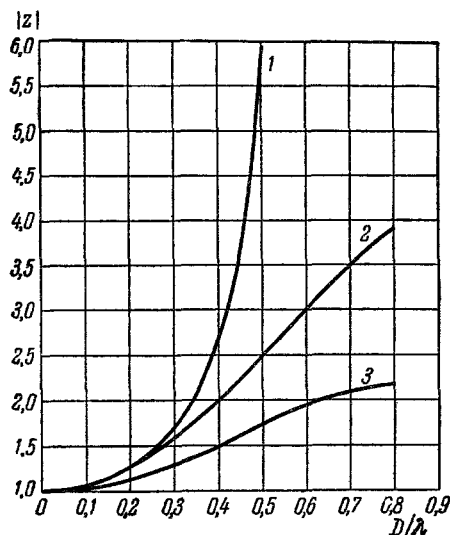


Рис. 4. Зависимость характеристической асимметрии рассеяния от относительных размеров  $D/\lambda$  для частиц различной структуры: сферы (1), клубка (2) и палочки (3).

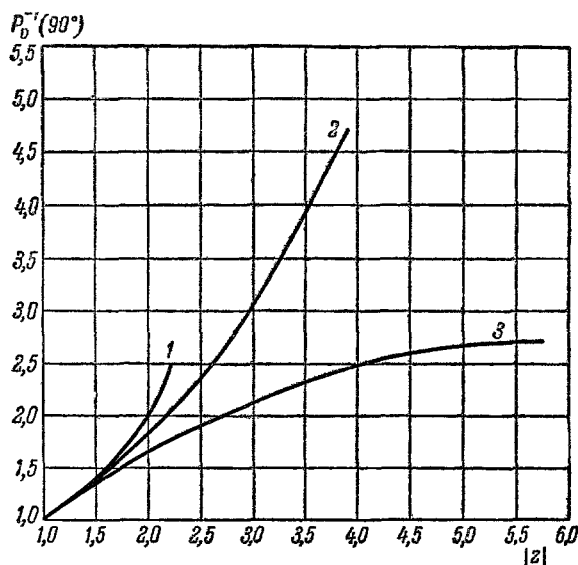


Рис. 5. Фактор  $P_v^{-1}(90^\circ)$  для частиц различной формы: палочек (1), клубков (2) и сфер (3) — как функция величины характеристической асимметрии  $|z|$ .

дополнительными данными. Характеристическое значение асимметрии

избыточного рассеяния

$$|z| = \left( \frac{I_{45^\circ}}{I_{135^\circ}} \right)_{c=0}$$

обычно определяют графически экстраполяцией к  $c = 0$  величины  $\frac{1}{z-1}$  по измерениям растворов 5—8 убывающих концентраций \*). По величине  $|z|$ , пользуясь соответствующей таблицей или графиком, можно определить относительные размеры частиц в растворе, а также фактор  $P_v^{-1}(90^\circ)$ , необходимый для вычисления молекулярного веса (26, рис. 5, табл.). Последний вычисляется из соотношения (10) путем умножения обратной величины начальной ординаты зависимости  $Hc/I_{90^\circ}$  от  $c$  на фактор  $P_v^{-1}(90^\circ)$ :

$$M = \left( \frac{Hc}{I_{90^\circ}} \right)_{c=0}^{-1} P_v^{-1}(90^\circ).$$

Укажем, что для  $|z| < 2$  относительные размеры клубкообразных молекул можно определять <sup>27</sup> из достаточно точного в этой области соотношения

$$|z| = 1 + 6,565 \left( \frac{6\bar{R}^2}{\lambda^2} \right).$$

#### в) Метод двойной экстраполяции

П. Дебаем впервые было указано <sup>15</sup> на важнейшее свойство функции внутримолекулярной интерференции светорассеяния  $P_v(\theta)$ . Свойство это состоит в том, что при разложении  $P_v(\theta)$  или  $P_v^{-1}(\theta)$  в ряд по степеням аргумента

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

вблизи  $\mu = 0$

$$P_v(\theta) = 1 - a_1\mu^2 + a_2\mu^4 - \dots, \quad (42)$$

$$P_v^{-1}(\theta) = 1 + a_1'\mu^2 - a_2'\mu^4 + \dots \quad (42a)$$

коэффициент  $a_1$  второго члена ряда характеризует средние размеры частицы независимо от ее формы.

Действительно, разложение в общем выражении для  $P_v(\theta)$  (30)  $\sin \mu r_{pt}$  в ряд по степеням величины  $(\mu r_{pt})$  дает

$$P_v(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_{p,t=1}^N \left[ \frac{1}{\mu r_{pt}} \left( \mu r_{pt}' - \frac{\mu^3 r_{pt}^3}{6} + \dots \right) \right] = 1 - \frac{\mu^2}{6N^2} \sum_{p,t=1}^N (\bar{r}_{pt}^2 + \dots). \quad (43)$$

Величину  $r_{pt}$  можно представить как векторную разность расстояний  $r_{ic}$  от соответствующих излучателей до центра инерции частицы; тогда

$$\bar{r}_{pt}^2 = (\mathbf{r}_{pc} - \mathbf{r}_{tc})^2 = \bar{r}_{pc}^2 - 2(\mathbf{r}_{pc}\mathbf{r}_{tc}) + \bar{r}_{tc}^2. \quad (44)$$

Средний квадратичный радиус инерции частицы  $\bar{R}^2$  определяется выражением

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_{ic}^2. \quad (45)$$

\*) В работе <sup>28</sup> показано, что экстраполяция величины  $1/(z-1)$  имеет то преимущество перед экстраполяцией величины  $z$ , что зависимость  $1/(z-1)$  от концентрации  $c$  линейна в области малых  $c$ .

Если учесть, что в силу симметрии для палочек, сфер, дисков, эллипсоидов и тому подобных структур скалярное произведение  $(\mathbf{r}_{pc}\mathbf{r}_{tc})$  в среднем равно нулю, то двойная сумма в (43) дает  $2N^2\overline{R^2}$  и

$$P_v(\theta) = 1 - \frac{1}{3}\mu^2\overline{R^2} + \dots \quad (46)$$

Для гауссовых цепей

$$\overline{r_{pt}^2} = |t - p|b^2 \text{ и } \overline{R^2} = \frac{1}{6}Nb^2,$$

где  $b$  — длина звена цепи<sup>8</sup>. Двойное суммирование величины  $|t - p|$  приводит к  $N^3/3$ , и для клубкообразных молекул мы получаем

$$P_v(\theta) = 1 - \frac{\mu^2}{3} \frac{Nb^2}{6} + \dots = 1 - \frac{1}{3}\mu^2\overline{R^2} + \dots$$

Таким образом, коэффициент второго члена ряда разложения  $P_v(\theta)$  или  $P_v^{-1}(\theta)$  по степеням  $\mu^2$  не зависит от структуры частицы и равен  $\frac{1}{3}\overline{R^2}$ .

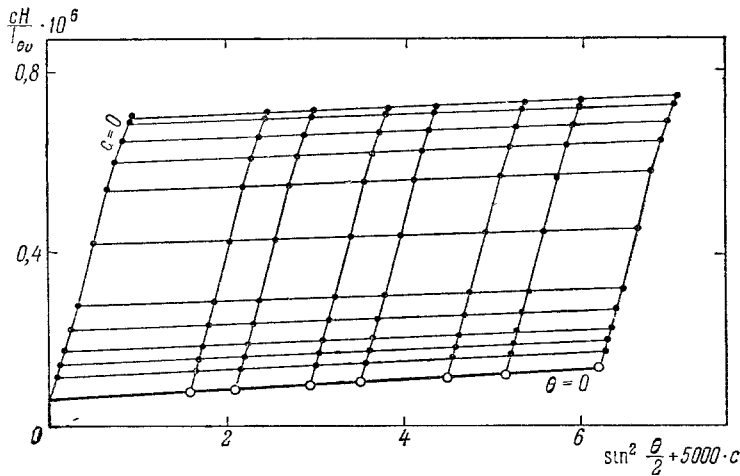


Рис. 6. График двойной экстраполяции для растворов фракции поли-2,5-дихлорстирола в диоксане<sup>38</sup> ( $M = 16,7 \cdot 10^6$ ).

Это фундаментальное свойство функции  $P_v(\theta)$  чрезвычайно важно и дает методу светорассеяния следующую принципиальную возможность. Если построить зависимость  $P_v^{-1}(\theta)$  от  $\sin^2 \theta/2$ , то при достаточно малых значениях углов  $\theta$  получим прямую, наклон которой дает радиус инерции частицы независимо от каких-либо модельных представлений о ее структуре.

На указанном свойстве функции  $P_v(\theta)$  (вместе с упоминавшимся выше ее свойством  $P_v(0^\circ) \equiv 1$ ) основан предложенный Зиммом<sup>28,29</sup> метод интерпретации данных светорассеяния, получивший название метода двойной экстраполяции. Следуя этому методу, измеряют  $I_{\theta v}$  для ряда концентраций и различных углов рассеяния  $\theta$ , а затем строят график зависимости величины  $Hc/I_{\theta v}$  от сложного аргумента  $\sin^2 \theta/2 + kc$ . Постоянная  $k$  выбирается такой, чтобы  $kc_{\max}$  имело порядок нескольких единиц. Затем производят экстраполяцию к  $c = 0$  для всех измерений при каждом из углов  $\theta$  и экстраполяцию к  $\theta = 0$  для всех измерений при каждой из концентраций  $c$ . Получающаяся сетка изображена на рис. 6. Начальная

ордината

$$A_0 = \left( \frac{Hc}{I_{\theta v}} \right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0}}$$

получается как точка пересечения двух экстраполяционных кривых ( $c = 0$  и  $\theta = 0$ ) и определяет истинное значение молекулярного веса

$$M = \left( \frac{Hc}{I_{\theta v}} \right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0}}^{-1} = \frac{1}{A_0}. \quad (47)$$

Точность определения величины  $M$ , таким образом, значительно повышается. При измерениях в естественном свете согласно (34)

$$M = \left( \frac{Hc(1 + \cos^2 \theta)}{2I_{\theta u}} \right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0}}^{-1}.$$

Начальный наклон  $s_0$  кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  графика двойной экстраполяции определяет согласно (46) радиус инерции частиц  $\bar{R}^2$ :

$$\frac{s_0}{A_0} = \frac{1}{3} \bar{R}^2 \frac{16\pi^2}{\lambda^2}. \quad (48)$$

Для гауссовых клубков  $\bar{R}^2 = \bar{h}^2/6$ , и из (48) вытекает для среднего расстояния между концами клубка  $(\bar{h}^2)^{1/2}$

$$\frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} = \frac{9}{8\pi^2} \frac{s_0}{A_0}. \quad (49)$$

Зависимость обратной дебаевской функции рассеяния  $P_v^{-1}(\theta)$  для гауссовых клубков от ее аргумента

$$x = 16\pi^2 \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

(см. (33)) представлена на рис. 7. Монотонная кривая

Рис. 7. График обратной дебаевской функции рассеяния для гауссовых клубков  $P_v^{-1}(\theta)$ ,

$$x = 16\pi^2 \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta/2.$$

1 — Функция  $P_v^{-1}(\theta)$ ; 2 — начальная касательная; 3 — асимптота.

функции  $P_v^{-1}(\theta)$  состоит из начальной и асимптотической ветвей<sup>29</sup>. Начальная касательная отвечает уравнению  $(1 + x/3)$ , а уравнение асимптоты  $(0,5 + x/2)$ .

Интересно сопоставить асимптотическое поведение функций рассеяния  $P_v^{-1}(\theta)$  (при больших значениях аргументов) для частиц различной формы. Из уравнений (31)–(33) можно получить: для сферической частицы

$$P_v^{-1}(\theta) \approx \frac{2}{9} \left( 4\pi \frac{D}{\lambda} \right)^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}, \quad (50)$$

для палочкообразной частицы

$$P_v^{-1}(\theta) \approx \frac{1}{\pi} \left( 4\pi \frac{L}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2} \quad (51)$$

и для гауссовых клубков

$$P_v^{-1}(\theta) \approx \frac{1}{3} \left( 4\pi^2 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \right) \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (52)$$



Асимптотическое поведение функций  $P_i(\theta)$  реализуется при достаточно больших размерах частиц и не слишком малых углах рассеяния ( $\theta \approx 180^\circ$ ). Из сопоставления (50)–(52) видно, что экспериментальное изучение асимптотического поведения величины  $\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0}$  в зависимости от аргумента  $\sin \theta/2$  может способствовать решению вопроса о форме частицы, так как в указанных трех случаях  $P_v^{-1}(\theta)$  пропорциональна соответственно  $\sin^4 \theta/2$ ,  $\sin \theta/2$  и  $\sin^2 \theta/2$ .

### г) Растворы больших анизотропных частиц

Этот случай значительно сложнее для интерпретации. Как уже отмечалось выше, для больших анизотропных частиц  $P_v(0^\circ) \neq 1$ , и метод двойной экстраполяции в принципе не дает правильного значения молекулярного веса. Согласно (20) крайние значения оптической анизотропии частицы  $\delta^2$  есть 2 (при  $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ ) и  $1/2$  (при  $\alpha_1 = 0$  и  $\alpha_2 = \alpha_3$ ). При этом функция  $P_v^{7/2}(0^\circ)$  для палочкообразной частицы имеет величину соответственно 1,8 и 1,2 (см. (37)). Таким образом, пренебрежение анизотропией может привести к ошибке от 20 до 80% в определении молекулярного веса палочкообразных частиц. Необходимое для правильного вычисления  $M$  значение  $\delta^2$  можно получить, измеряя величину деполяризации избыточного рассеяния  $\Delta_v$  с двойной экстраполяцией:  $\theta \rightarrow 0$  и  $c \rightarrow 0$  (раздельно для величин  $\mathcal{H}_v$  и  $\mathcal{T}_v$ ; подробнее см. <sup>30</sup>). С помощью соотношений (37) легко получить

$$\Delta_v(0^\circ) = \frac{3\delta^2}{10 + 4\delta^2}, \quad (53)$$

откуда

$$\delta^2 = \frac{10\Delta_v(0^\circ)}{3 - 4\Delta_v(0^\circ)}. \quad (54)$$

Соотношения (53) и (54) справедливы для частиц любых размеров и формы.

Определив по деполяризации  $\Delta_v(0^\circ)$  величину  $\delta^2$ , можно вычислить молекулярный вес палочкообразных частиц, применяя обычный метод двойной экстраполяции:

$$M = \left(\frac{Hc}{\mathcal{T}_v^{7/2}}\right)_{c=0}^{-1} \left(1 + \frac{2}{5}\delta^2\right)^{-1} = \frac{1}{A_0} \left(1 + \frac{2}{5}\delta^2\right)^{-1}. \quad (55)$$

При измерениях в естественном свете

$$M = \left(\frac{cH(1 + \cos^2 \theta)}{2I_{\theta u}}\right)_{c=0}^{-1} \left(1 + \frac{7}{10}\delta^2\right)^{-1} = \frac{1}{A_0} \left(1 + \frac{7}{10}\delta^2\right)^{-1},$$

а  $\delta^2$  вычисляется из  $\Delta_v(0^\circ)$  по соотношению (53).

На рис. 8 изображена зависимость асимметрии рассеяния

$$|z| = \left(\frac{I_{45^\circ u}}{I_{135^\circ u}}\right)_{c=0}$$

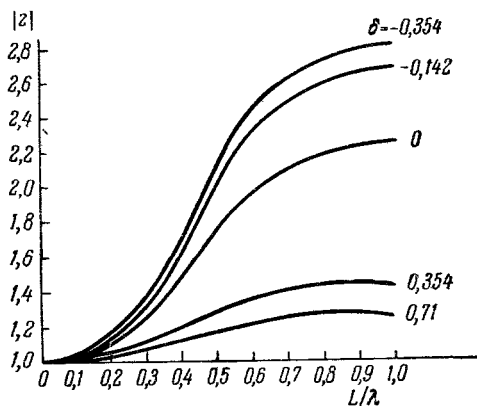


Рис. 8. Зависимость характеристической асимметрии рассеяния  $|z|$  растворов палочкообразных частиц от их относительной длины  $L/\lambda$  при различных значениях анизотропии  $\delta^2$ .

для палочкообразных частиц от их относительной длины  $L/\lambda$  для различных  $\delta$  ( $\alpha_2 = \alpha_3$ ). Определив  $\delta$ , можно с помощью этого графика найти размеры частиц по измеренной асимметрии рассеяния (см. также <sup>30</sup>).

В случае гауссовых клубков достаточно большого молекулярного веса  $P_v^{70}(0^\circ)$  близка к 1 (см. (38)) и метод двойной экстраполяции приводит к правильным значениям  $M$  и  $\bar{h}^2/\lambda^2$ .

### § 5. РАЗМЕРЫ И ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Рассеяние света, наряду с рассеянием рентгеновых лучей под малыми углами, является одним из прямых методов определения размеров макромолекул в растворах.

Систематические измерения размеров макромолекул в растворах преследуют в настоящее время следующие основные цели: выяснение харак-

тера зависимости размеров от молекулярного веса, влияния на размеры термодинамического взаимодействия полимера с растворителем, влияния на размеры температуры. Если по первому вопросу имеется довольно много экспериментальных данных, то исследования по второму и третьему вопросам до сих пор остаются весьма немногочисленными. Между тем именно эти вопросы являются наиболее сложными.

На рис. 9 представлена зависимость размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от второго вириального коэффициента растворов  $A_2$  для четырех фракций полиметилметакрилата ( $M$  от  $0,5 \cdot 10^6$  до  $6,6 \cdot 10^6$ ), полученная в работе <sup>31</sup>. Корреляция между  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $A_2$  очевидна. При увеличении

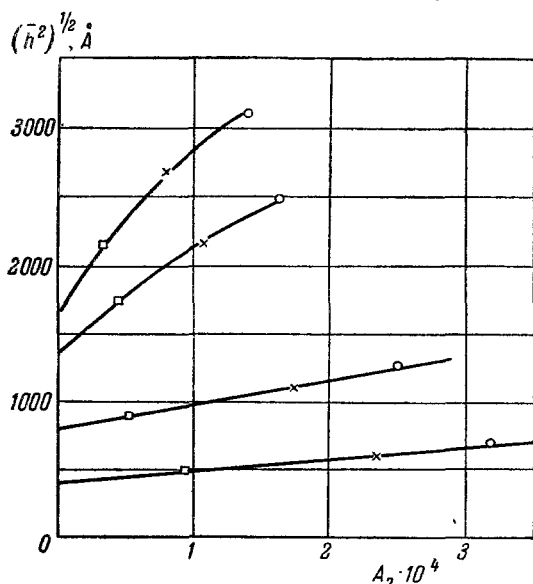


Рис. 9. Зависимость размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для четырех фракций полиметилметакрилата от второго вириального коэффициента растворов  $A_2$  <sup>31</sup> ( $M$  от  $0,5 \cdot 10^6$  до  $6,6 \cdot 10^6$ ).

$A_2$  размеры клубков могут возрасти в два (и более) раза сравнительно с их величиной при  $A_2 = 0$ .

В основе корреляции между  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $A_2$  лежат осмотические эффекты — увеличение коэффициента набухания клубка

$$\alpha = \left( \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2}$$

при усилении термодинамического взаимодействия сегментов (звеньев) клубка с растворителем ( $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  — размеры клубка в идеальном растворителе, где  $A_2 = 0$ ).

Изменение температуры по-разному сказывается на размерах клубков в хороших и плохих растворителях. Термодинамическое взаимодействие полимера с растворителем весьма незначительно меняется с температурой для хороших растворителей. Поэтому основное значение имеет здесь изме-

нение близкодействия в цепи <sup>32</sup>. Следствием этого изменения является уменьшение размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  при повышении температуры в хороших растворителях. Такое уменьшение неоднократно наблюдалось на опыте (см., например, <sup>33</sup>). В плохих растворителях изменение близкодействия также имеет место, однако превалирующим является усиление взаимодействия полимер — растворитель. Резкое увеличение набухания клубка приводит вначале к росту размеров клубков с температурой <sup>33, 34</sup>. При дальнейшем повышении температуры такой рост  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  должен замедляться, сменяясь уменьшением, когда преобладающим становится изменение близкодействия в цепи.

Измерения светорассеяния, проводившиеся в небольших температурных интервалах (не превышавших, как правило, 30—40°), обычно подтверждали приведенные выше простые соображения о характере изменения размеров клубков в хороших и плохих растворителях.

Проведенный недавно эксперимент Рейсса и Бенуа <sup>35</sup> показал, что изменение размеров клубков в широком интервале температур не укладывается в сравнительно простую схему, изложенную выше. На рис. 10 изображены результаты измерения  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  молекул полистирола ( $M = 2,5 \cdot 10^6$ ) в декалине от 31° С ( $\Theta$ -точка) до 120° С. Наличие второго участка увеличения размеров (от 90 до 120° С) объяснить довольно трудно, хотя изменение  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  и соответствует ходу  $A_2$  в том же температурном интервале. Аналогичное изменение  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  было установлено также в толуоле и ксилоле — хороших растворителях.

Авторы работы <sup>35</sup> предполагают, что для полистирола сложный ход размеров клубков с температурой связан с частичной упорядоченностью в расположении бензольных циклов, приводящей к локальной спирализации цепи и исчезающей при высокой температуре. Результат работы <sup>35</sup> был воспроизведен в менее отчетливой форме <sup>36</sup>, но не согласуется с плавным возрастанием характеристической вязкости  $[\eta]$  в том же температурном интервале. Данные работ <sup>35, 36</sup> показывают, что изменение размеров клубков в растворе с температурой имеет, по-видимому, более сложный характер, чем предполагалось ранее.

Весьма вероятно, что приведенные выше общие соображения должны существенно видоизменяться для конкретных полимеров в зависимости от их химического строения, в частности от состава боковых групп цепи. Этот интересный вопрос требует дальнейших специальных исследований.

Зависимость размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от молекулярного веса изучалась во многих работах (см., например, <sup>33, 34, 37, 38</sup>). Одним из важнейших результатов такого изучения явилось установление того факта, что предсказываемая статистической теорией пропорциональность  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{1/2}$  не выполняется в неидеальных (хороших) растворителях,  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  растёт

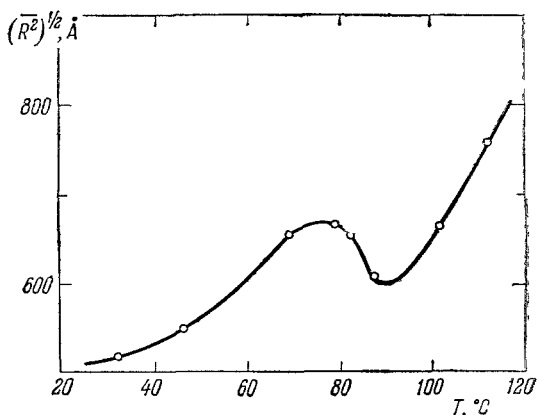


Рис. 10. Изменение среднего радиуса инерции  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  для клубков полистирола ( $M = 2,5 \cdot 10^6$ ) в декалине с температурой <sup>35</sup>.

быстрее, чем  $M^{1/2}$ . Это — прямое доказательство того, что коэффициент набухания клубков  $\alpha$  растет с молекулярным весом, поэтому

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2}\right)^{1/2} = \alpha(M),$$

в соответствии с предсказаниями термодинамической теории растворов полимеров <sup>32</sup>. Цитированные (и другие) работы показывают, что экспонента  $a$  в соотношении

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = KM^a$$

заклучена для хороших растворителей в пределах  $0,5 < a \leq 0,6$ . Таким образом, если  $N$  — степень полимеризации, то

$$\bar{h}^2 = K' N^{1+\varepsilon}, \quad (56)$$

причем  $0 < \varepsilon < 0,20$  <sup>32</sup>.

В идеальных растворителях (где  $A_2 = 0$ )  $a = 0,5$  <sup>34, 39-46</sup>.

Теория Флори <sup>32</sup> предусматривала универсальность коэффициента  $\Phi$  в известном соотношении Флори — Фокса

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (57)$$

между характеристической вязкостью  $[\eta]$ ,  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $M$ . Последующие измерения <sup>47</sup> обнаружили в ряде случаев значительные отклонения  $\Phi$  от установленного первоначально Флори среднего из различных измерений значения  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ . В то же время теоретическое рассмотрение <sup>48</sup> показало, что взаимодействие макромолекулы с растворителем, влияя на характер распределения звеньев в клубке, может значительно изменять  $\Phi$ : от  $2,8 \cdot 10^{32}$  в идеальном растворителе до  $1,6 \cdot 10^{23}$  в хорошем растворителе. К настоящему времени известно, что, кроме взаимодействия с растворителем (набухание), также и другие факторы, изменяющие гидродинамическое взаимодействие звеньев в клубке, в частности повышенная жесткость цепи <sup>49</sup>, приводят к изменению коэффициента  $\Phi$ . Поэтому получение из измерений вязкости  $[\eta]$  и светорассеяния  $(\bar{h}^2)$  и  $M$  аномальных значений  $\Phi$  служит указанием на особые свойства цепей, приводящие к несоответствию (сравнительно с обычным соотношением) между оптическими  $(\bar{h}^2)$  и гидродинамическими  $([\eta])$  размерами клубков. С подобной ситуацией мы встречаемся, например, при исследовании светорассеяния поливинилнафталина, производных целлюлозы, ДНК.

Значительный интерес представляет характер зависимости  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от  $M$  в области, переходной от коротких жестких цепочек (олигомеры) к гауссовым клубкам ( $M \approx 10^4$ ). Область эта, однако, недоступна для классического метода светорассеяния вследствие малости рассеивающих частиц. Некоторые исследователи определяли  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  в этой области по измерениям  $[\eta]$  с помощью соотношения (57) <sup>50</sup>. Уязвимым пунктом таких работ является использование при этом величины  $\Phi$ , полученной в области больших значений  $M$ . Известно, что для коротких (жестких) цепей коэффициент  $\Phi$  отличен от этой величины <sup>51, 52, 49</sup>. Так как возможное отклонение  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  в области малых  $M$  от закономерности  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^a$ , справедливой при больших  $M$ , по-видимому, невелико, оно может маскироваться указанным изменением  $\Phi$ .

В неидеальных растворителях, как уже указывалось, с ростом  $T$  происходит изменение как ближнедействия, так и дальнедействия в цепях, что усложняет интерпретацию получаемых результатов. Измерение  $(\bar{h}^2)^{1/2}$

в нескольких  $\Theta$ -растворителях \*) при различных  $T$  дает возможность выделить лишь изменение близкодействия с температурой. Соответствующий эксперимент был проведен Шульцем и Кирсте <sup>53</sup> с фракцией полиметилметакрилата ( $M = 2,1 \cdot 10^5$ ) в девяти  $\Theta$ -растворителях в интервале температур от  $-40$  до  $+60^\circ \text{C}$ . При этом  $\Theta$ -точка определялась в каждом случае светорассеянием (интерполяцией  $A_2$ ), а изменение размеров фиксировалось по величине  $[\eta]_\Theta$ , которая согласно (57) более чувствительна к изменению размеров клубков, чем асимметрия рассеяния, пропорциональная  $\bar{h}^2$ . Результат, изображенный на рис. 11, указывает на возрастание  $[\eta]$ , а следовательно, и  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  с температурой. Это несколько неожиданно, так как можно было полагать, что уменьшение заторможенности вращения звеньев цепи с ростом  $T$  приведет к увеличению гибкости цепи и уменьшению ее размеров  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ . Авторы работы <sup>53</sup> указывают на две возможные причины обнаруженного ими возрастания  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  с  $T$ : асимметрия потенциала внутреннего вращения и конкуренция между увеличением свободы вращения боковых групп и основных звеньев цепи. Во всяком случае, результат этой работы (как и обсуждавшейся выше работы Рейсса и Бенуа <sup>35</sup> с полистиролом) указывает, что изменение размеров клубков с температурой — явление весьма сложное и требующее дальнейшего изучения.

В плавном ходе кривой рис. 11 авторы работы <sup>53</sup> усматривают доказательство отсутствия специфического влияния растворителя на размеры полимерных клубков. Этот вывод не может иметь общего значения. В ряде работ <sup>54, 55</sup> рассматривается возможность такого влияния. В работе <sup>56</sup> установлено, что различие  $[\eta]$  в  $\Theta$ -растворителях разного химического состава при одной и той же  $\Theta$ -температуре может достигать для полистирола 20%. Аналогичный результат был получен для клубков гексен-1-полисульфона путем определения  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$  непосредственно методом светорассеяния <sup>57</sup>. Величина  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$  была измерена методом двойной экстраполяции в трех  $\Theta$ -растворителях:  $n$ -гексилхлориде и двух смесях бутанона с изопропанолом \*\*). Для образца с  $M = 7 \cdot 10^5$  в первом растворителе было получено  $(\bar{R}_0^2)^{1/2} = 600 \text{ \AA}$ , в двух других растворителях  $500 \text{ \AA}$  (соответственно отличались и  $[\eta]_\Theta$ ). Этот важный и интересный вопрос также требует тщательного исследования, причем определение  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  в разных  $\Theta$ -растворителях, естественно, следует проводить методом светорассеяния (а не вязкости) для исключения альтернативной возможности —

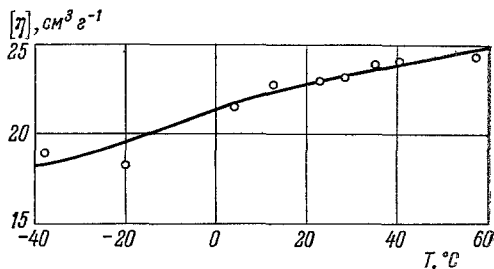


Рис. 11. Зависимость характеристической вязкости в идеальном растворителе  $[\eta]_\Theta$  от температуры для фракции  $M = 2,1 \cdot 10^5$  полиметилметакрилата <sup>53</sup>.

\*) Мы употребляем термин « $\Theta$ -растворитель», наряду с термином «идеальный растворитель», для растворителей, в которых  $A_2 = 0$ .



\*\*) Правильное определение величины  $M$  в смеси растворителей с показателями преломления  $n'_0$  и  $n''_0$  требует соблюдения условия

$$\frac{dn}{dc} \gg (n'_0 - n''_0)$$

Определение размеров клубков не требует такого ограничения в выборе компонент смешанного растворителя <sup>196</sup> (см. также <sup>8</sup>, гл. III, § 5).

Таблица I

Относительные невозмущенные размеры  $(\overline{h_0^2}/\overline{h_{св}^2})^{1/2}$  клубков различных полимеров в растворе ( $A$ —длина статистического сегмента цепи,  $S$ —число мономерных единиц в сегменте  $A$ ). Методы определения  $(\overline{h_0^2}/\overline{h_{св}^2})^{1/2}$ :  $C$ —светорассеяние в  $\Theta$ -растворителе,  $B$ —вязкость в  $\Theta$ -растворителе,  $CA_2$ —светорассеяние в хорошем растворителе и второй вириальный коэффициент,  $BA_2$ —вязкость в хорошем растворителе и второй вириальный коэффициент

Полимер	Мономерное звено	$(\overline{h_0^2}/\overline{h_{св}^2})^{1/2}$	$A \cdot 10^8, \text{ см}$	$S$	Метод
1. Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2,3—2,4	20,8	8,3	$BA_2^{59}, CA_2^{60}$
2. Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	2,4	21,7	8,6	$CA_2^{61}$
3. Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	2,2	18,3	7,3	$C^{62}, B^{63-65}$
4. Полибромвинил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-$	1,9	13,6	5,4	$C^{66}$
5. Полихлорвинил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	2,8	29,6	11,7	$CA_2^{67}$
6. Поливинилбензоат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C=O}}{\text{CH}}-$ 	2,65	26,5	10,5	$C^{68}$
7. Поли-4-винилпиридин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{N}}{\text{CH}}-$ 	2,4	21,7	8,6	$B^{69}$
8. Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	2,2—2,4	20,0	7,9	$C^{33, 47, 62, 34, 39, 40, 70}, B^{64}$
9. Поли-2,5-дихлорстирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2}{\text{CH}}-$	2,45	22,7	9,0	$C^{40}$
10. Поли-3,4-дихлорстирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2}{\text{CH}}-$	2,9	31,7	12,6	$C^{42}$
11. Поли- $\beta$ -винилнафталин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_{10}\text{H}_7}{\text{CH}}-$	3,2	38,7	15,4	$C^{41}$
12. Полиакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}-\text{C=O}}{\text{CH}}-$	1,8	12,2	4,9	$CA_2^{71}, BA_2^{59}$

Продолжение табл. I

Полимер	Мономерное звено	$(\overline{h_0^2/h_{св}^2})^{1/2}$	$A \cdot 10^8, \text{ см}$	$S$	Метод
13 Полиакрилнитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	3,2—2,6	31,7	12,6	$CA_2^{71}$ $BA_2^{59}$
14 Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	2,1—2,3	17,4	6,9	$C^{72}, B^{73}$
15 Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1,8—2,0— 2,2	15,1	6,0	$C^{43}, 75, 76$
16 Полиэтилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1,9	13,6	5,4	$C^{44}$
17 Полибутилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	2,1	16,6	6,6	$C^{45}$
18. Полигексилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	2,4	21,7	8,6	$C^{46}$
19. Полиоктилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	2,3	20,0	7,9	$C^{77}$
20. Полилаурилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	2,85	30,7	12,2	$C^{78}$
21 Полициклогексилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	2,2	18,3	7,3	$CA_2^{79}$
22 Поли- <i>n</i> -третичный бутилфенилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,8	29,6	11,7	$CA_2^{80}$
23 Полифенилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	2,3	20,0	7,9	$BA_2^{81}$
24 Поли- <i>n</i> -карбоэтоксифенилметакриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	2,0	25,5	10,1	$BA_2^{82}$
25 [6,6] Найлон	—	2,1	16,6	6,6	$BA_2^{59}$

Продолжение табл. I

Полимер	Мономерное звено	$(\overline{h_0^2}/\overline{h_{CB}^2})^{1/2}$	$A \cdot 10^8$ , см	S	Метод
26. Полидиметилсилоксан		1,4—1,6	14,0	4,9	В <sup>83</sup> СA <sub>2</sub> <sup>84</sup>
27. Полиметилфенилсилоксан		1,5	14,0	4,9	СA <sub>2</sub> <sup>84</sup>
28. Полибутадиен		1,7			С <sup>85</sup>
29. Натуральный каучук (цис)		1,7			В <sup>86</sup>
30. Гуттаперча (транс)		1,45			В <sup>86</sup>
31. Этилцеллюлоза		4,0	200	20	С <sup>87</sup>
32. Тринитроцеллюлоза		4,2	200	20	СA <sub>2</sub> <sup>59, 88, 89</sup>

зависимости от специфического взаимодействия полимер — растворитель не величины  $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ , а коэффициента  $\Phi$  в соотношении (57).

В идеальных растворителях, где  $A_2 = 0$ , силы дальнего действия в макромолекуле (отталкивание случайно сближившихся удаленных по цепи сегментов) скомпенсированы взаимодействием с растворителем, в результате чего устанавливаются невозмущенные размеры клубков  $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ . Последние определяются лишь «скелетными» эффектами в цепи (близкое действие), ограничивающими ее гибкость. Поэтому отношение  $(\overline{h_0^2}/\overline{h_{CB}^2})^{1/2}$  невозмущенных размеров  $(\overline{h_0^2})^{1/2}$  к размерам  $(\overline{h_{CB}^2})^{1/2}$ , которые имел бы клубок при вполне свободном вращении звеньев в цепи, может служить мерой термодинамической (равновесной) гибкости цепей при сравнении свойств полимеров разной химической структуры.

В табл. I сведены результаты определения относительных невозмущенных размеров клубков  $(\overline{h_0^2}/\overline{h_{CB}^2})^{1/2}$  для полимеров различного химического строения. Часть этих результатов получена путем измерений  $(\overline{h_0^2})^{1/2}$  или  $[\eta]$  непосредственно в  $\Theta$ -растворителях. Для ряда полимеров измерена величина  $(\overline{h^2})^{1/2}$  или  $[\eta]$  в хороших растворителях, а затем, с использованием измеренных  $M$  и  $A_2$ , в соответствии с существующей теорией<sup>58</sup>, вычислялись  $\alpha$ ,  $(\overline{h_0^2})^{1/2}$  и  $(\overline{h_0^2}/\overline{h_{CB}^2})^{1/2}$ . Значительный интерес представляет сравнение гибкости полимерных цепей при последовательном изменении



состава боковых привесков. Систематические исследования в этом направлении проводились с производными полиметакриловой кислоты и полистирола. В первом случае сравнение гибкости можно провести для двух рядов — с алифатическими привесками в боковой группе (№ 15—20 в табл. I) и с циклосодержащими привесками (№ 21—24). В том и другом ряду при удлинении (усложнении) бокового привеска отмечается постепенное увеличение  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{св}^2)^{1/2}$ , соответствующее уменьшению гибкости цепей.

Целесообразно сравнить гибкость цепей полистирола, поли- $\beta$ -винилнафталина и хлорзамещенных полистирола. Замена бензольного цикла в боковых группах полистирола нафталиновым бициклом приводит (вследствие резкого возрастания стерических помех вращению звеньев) к существенному уменьшению термодинамической гибкости цепи. Цепь поли- $\beta$ -винилнафталина, однако, еще не настолько жесткая, чтобы это сказалось на виде кривой  $(Hc/I_0)_{c=0}$  рассеяния в его растворах. Коэффициент  $\Phi$  для поли- $\beta$ -винилнафталина аномально мал, что указывает на несоответствие его «оптических размеров» гидродинамическим и дало основание авторам работы <sup>41</sup> охарактеризовать его как полимер с «полужесткой» цепью.

Сравнение относительных невозмущенных размеров полистирола и его двуххлорпроизводных <sup>40, 42</sup> позволяет сделать важное заключение о влиянии электростатического (дипольного) взаимодействия боковых групп на равновесную гибкость полимерных цепей. Невозмущенные размеры клубков поли-2,5-дихлорстирола и полистирола — равной степени полимеризации — почти совпадают, а размеры клубков поли-3,4-дихлорстирола оказываются на 25% большими. Различие структуры состоит в том, что при 2,5-положении атомов хлора в циклах дипольный момент скомпенсирован, а при 3—4-положении в боковых группах цепи имеется результирующий дипольный момент  $\approx 2,3$  дебая. Подробное обсуждение этого вопроса можно найти в работе <sup>42</sup>.

Можно сделать некоторые общие выводы о сравнительной термодинамической гибкости цепных макромолекул. Наиболее гибкими являются полисилоксаны, далее идут полимеры с сопряженными связями — полибутадиен, каучук и гуттаперча. Большая гибкость последних сравнительно с полимерами винилового ряда связана, по-видимому, с большей свободой вращения вокруг связей, соседних с двойными. Можно полагать, что жесткость цепей полиакрилонитрила связана с сильным электростатическим взаимодействием соседних боковых групп  $C \equiv N$  его цепи, обладающих большим дипольным моментом ( $\approx 4$  дебая). Наконец, наибольшую жесткость обнаруживают макромолекулы производных целлюлозы. Таким образом, состав основной цепи макромолекулы сильнее влияет на ее термодинамическую гибкость, чем состав боковых групп. Однако в некоторых случаях влияние последних также достаточно велико (поливинилнафталин, полиакрилонитрил).

Можно считать установленным, что макромолекулы всех полимеров, входящих в табл. I, представляют собой в растворе гауссовы клубки. Исключение составляют цепи производных целлюлозы, в отношении которых данные противоречивы. Экспонента  $a$  в уравнении Куна — Марка — Хаувинка

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (58)$$

близка для производных целлюлозы к единице, что принято относить за счет частичной протеканности растворителем ее жестких и (как следствие) рыхлых клубков. Характер зависимости размеров ее клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от молекулярного веса (степени полимеризации) является в настоящее время

спорным. На рис. 12 (из работы <sup>90</sup>) изображена зависимость величины  $\bar{R}_z^2/M_z$  от  $M_z$  для нитроцеллюлозы в ацетоне и этилацетате по данным работ <sup>88-91</sup>. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, совокупность их указывает, что жесткие при малых  $M$  (когда  $\bar{R}^2/M$  растет с  $M$ ) цепи нитроцеллюлозы при  $M \approx 5 \cdot 10^5$  достигают гауссова поведения (когда  $\bar{R}^2 \sim M$  и  $\bar{R}^2/M$  от  $M$  не зависит).

С другой стороны, Мейерхоф <sup>92</sup>, анализируя данные по размерам клубков нитроцеллюлозы в ацетоне, приходит к выводу о возрастании длины статистического сегмента  $A = \bar{h}^2/L$  с  $M^*$ ), более резко выраженном в области больших  $M$ , что противоречит ходу величины  $\bar{R}^2/M$ , изображенному на рис. 12. Данные о размерах клубков трикапроата целлюлозы <sup>93</sup>

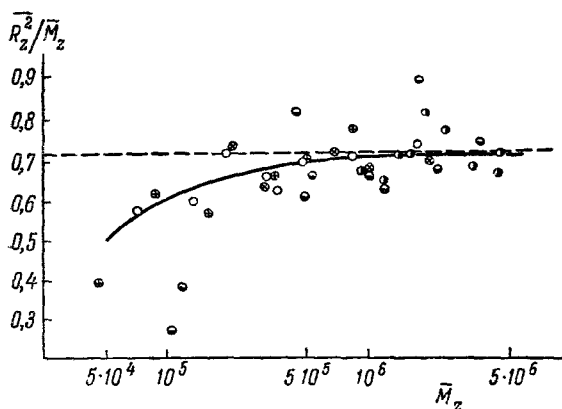


Рис. 12. Зависимость величины  $\bar{R}_z^2/M_z$  от  $M_z$  для макромолекул нитроцеллюлозы в ацетоне и этилацетате (по данным работ <sup>88-91</sup>).

и этилцеллюлозы <sup>87</sup> в растворе указывают на убывание отношения  $\bar{R}^2/M$  с ростом  $M$  и приближение к асимптотическому поведению (гауссовы клубки,  $\bar{R}^2 \sim M$ ) не снизу, как на рис. 12, а сверху. Такой характер зависимости  $\bar{R}^2$  от  $M$  вообще не имеет пока какого-либо объяснения.

В то же время характер изменения гидродинамических свойств клубков с ростом молекулярного веса, проявляющийся в изменении коэффициента  $\Phi$  в соотношении Флори — Фокса (57), один и тот же для производных целлюлозы с разной за-

висимостью  $\bar{R}^2$  от  $M$ . Для нитроцеллюлозы в ацетоне <sup>91</sup> и этилацетате <sup>89</sup>, для трикапроата в 1-хлорнафталине <sup>93</sup>, для этилцеллюлозы в метаноле <sup>87</sup> коэффициент  $\Phi$  возрастает с молекулярным весом. Сопоставление величин  $[\eta]$  и  $A_2$  в разных растворителях обнаруживает в ряде случаев отсутствие обычной корреляции между ними: по данным <sup>93</sup> вязкость  $[\eta]$  трикапроата целлюлозы в хорошем растворителе — 1-хлорнафталине — меньше, чем в  $\Theta$ -растворителе — диметилформамиде. Вопреки обычному представлению о больших размерах целлюлозных клубков, измерения  $[\eta]$  в работе <sup>94</sup> показали, что относительные невозмущенные размеры клубков  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{св}^2)^{1/2}$  трикаприлата и трибутирата целлюлозы имеют в некоторых  $\Theta$ -растворителях величину  $\approx 2,0$ , как и для гибких полимерных цепей.

Подобные противоречия и аномалии привели некоторых авторов <sup>90, 95</sup> к выводу, что специфическое взаимодействие производных целлюлозы с определенными растворителями (особенно полярными) может иметь преобладающее влияние на высоту потенциальных барьеров, ограничивающих свободу вращения звеньев в цепи, а следовательно, на размеры клубков и величину  $[\eta]$ . Таким образом, требуются дальнейшие исследования для выяснения истинных свойств молекул производных целлюлозы в растворе. Исследования эти актуальны также в качестве необходимой ступени к пониманию подлинных свойств и структуры других жестких макромолекул, в частности ДНК.

\*) См. примечание на стр. 658.

## § 6. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ

До сих пор предполагалось, что частицы в растворе идентичны как по своей форме, так и по массе ( $M$ ). Однако в растворах полимеров последнее условие практически никогда не бывает полностью соблюдено и набор частиц характеризуется некоторым распределением их по массе. Как впервые было показано Зиммом<sup>29</sup>, характер этого распределения непосредственно влияет на угловую зависимость светорассеяния растворов, а определяемые значения  $M$  и  $(\overline{R^2})^{1/2}$  представляют собой усредненные величины. При этом существенно, что средние  $M$  и  $(\overline{R^2})^{1/2}$ , получаемые методом светорассеяния, соответствуют различным типам усреднения.

Для выяснения физических причин различного усреднения молекулярного веса и размеров частиц обратимся к общему соотношению для интенсивности рассеяния (10), записав его в следующем виде:

$$\frac{I_{\theta v}}{c} = HMP_v(\theta). \quad (59)$$

Предположим теперь, что полимер — полидисперсный, причем дисперсия его характеризуется нормированной функцией распределения  $f(N)$ , так что  $f(N)dN$  есть весовая доля частиц со степенью полимеризации  $N$ , лежащей в интервале от  $N$  до  $N + dN$ . При «бесконечном разбавлении» полное рассеяние раствора есть сумма интенсивностей рассеяния отдельных частиц и тогда

$$\left(\frac{I_{\theta v}}{c}\right)_{c=0} = H \int Mf(N)P_v(\theta)dN, \quad (60)$$

где интегрирование производится по всем возможным  $N$ . Для малых углов рассеяния согласно (46) можно записать

$$\left(\frac{I_{\theta v}}{c}\right)_{c=0} = H \int Mf(N) \left[1 - \frac{1}{3}\overline{R^2}\mu^2\right]dN. \quad (61)$$

Если изучаемые частицы — статистически свернутые гауссовы клубки, для которых<sup>8</sup>  $\overline{R^2} = KM = KNM_0$  (где  $M_0$  — вес мономерного звена), то

$$\left(\frac{I_{\theta v}}{c}\right)_{c=0} = HM_0 \int Nf(N)dN - \frac{1}{3}HKM_0^2\mu^2 \int N^2f(N)dN. \quad (62)$$

С помощью функции  $f(N)$  средние степени полимеризации различного типа усреднения определяются следующим образом<sup>8</sup>:

среднечисленная

$$N_n = \left[ \int \frac{f(N)}{N} dN \right]^{-1}, \quad (63)$$

средневесовая

$$N_w = \int Nf(N)dN, \quad (64)$$

и z-средняя

$$N_z = \frac{1}{N_w} \int N^2f(N)dN. \quad (65)$$

Соответственно молекулярные веса:

$$M_n = M_0N_n, \quad M_w = M_0N_w \quad \text{и} \quad M_z = M_0N_z.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3}KM^2M_z\right). \quad (66)$$

Из (66) следует, что начальная ордината графика зависимости  $Hc/I_{\theta v}$  от  $\sin^2 \theta/2$  (или, что то же самое, от  $\mu^2$ ) есть величина, обратная средневесовому молекулярному весу  $M_w$ . Начальный же наклон графика определяется размерами клубков  $\bar{R}_z^2 = KM_z$ , соответствующими  $z$ -среднему молекулярному весу. Из рассмотрения соотношения (62) видно, что явление рассеяния в полидисперсном растворе происходит таким образом, что «рассеянию вперед» ( $\theta = 0$ ), определяющему измеряемую величину молекулярного веса  $M_w$ , соответствует усреднение 1-й степени молекулярного веса (первый член), а ослаблению рассеяния с ростом угла  $\theta$ , определяющему измеряемую величину размеров клубков  $\bar{R}_z^2$ , соответствует усреднение 2-й степени  $M$  (второй член).

Зиммом впервые было установлено также <sup>29</sup> асимптотическое поведение функции  $P_v^{-1}(\theta)$  при больших значениях аргумента (как для клубков, так и для палочек) и указано, что форма графика функции  $P_v^{-1}(\theta)$  от  $\sin^2 \theta/2$  зависит от типа полидисперсности.

Простейшая оценка полидисперсности основана на сопоставлении средних молекулярных весов образца  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$ ;  $M_w$  определяется светорассеянием. Методами осмометрии и седиментационного равновесия могут быть определены  $M_n$  и  $M_z$ . Изучение полидисперсности в рамках одного лишь метода светорассеяния требует измерения угловой зависимости рассеяния растворов.

Вопрос о влиянии полидисперсности на индикатрису рассеяния растворов полимеров после Зимма <sup>29</sup> был рассмотрен подробно Бенуа <sup>96</sup>. Полидисперсность сказывается на асимптотическом поведении функции  $P_v^{-1}(\theta)$ . Как показано в работах <sup>29, 96</sup>, ход функции  $P_v^{-1}(\theta)$  при больших значениях аргумента  $x$  описывается уравнением

$$P_{v\infty}^{-1}(\theta) = \frac{1}{2} \frac{M_w}{M_n} + \frac{x_w}{2} \quad (67)$$

(здесь  $x_w$  означает, что в соотношение (33) для  $x$  входит средневесовое значение размеров клубков  $\bar{R}_w^2$ ). Для начальной ординаты  $A_\infty$  асимптоты  $P_{v\infty}^{-1}(\theta)$  это дает

$$\frac{A_\infty}{A_0} = \frac{1}{2} \frac{M_w}{M_n}$$

и, учитывая  $A_0 = 1/M_w$ ,

$$A_\infty = \frac{1}{2M_n}. \quad (68)$$

Уравнение функции  $P_v^{-1}(\theta)$  для малых  $x$

$$\frac{P_v^{-1}}{x \ll 1}(\theta) = 1 + \frac{x_z}{3}. \quad (69)$$

Из (67) и (69) можно получить для отношения наклонов асимптоты  $s_\infty$  и начальной касательной  $s_0$  графика функции  $P_v^{-1}(\theta)$  или кривой  $\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0}$

$$\frac{s_\infty}{s_0} = \frac{3}{2} \frac{x_w}{x_z} = \frac{3}{2} \frac{M_w}{M_z}. \quad (70)$$

Так как в любом случае  $M_w \leq M_z$ , полидисперсность уменьшает наклон асимптоты и  $s_\infty/s_0 \leq \frac{3}{2}$ . В специальном случае распределения в образце,

когда  $M_z:M_w:M_n = 3:2:1$ , отношение  $s_\infty/s_0$  равно единице и кривая  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  вырождается в прямую<sup>29</sup>. Согласно (67) можно также получить

$$\frac{s_\infty}{A_\infty} = \frac{1}{2} \left( \frac{8\pi^2}{3} \frac{\bar{h}_w^2}{\lambda^2} \right) : \frac{1}{2} \frac{M_w}{M_n} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{\bar{h}_n^2}{\lambda^2},$$

откуда

$$\frac{\bar{h}_n^2}{\lambda^2} = \frac{3}{8\pi^2} \frac{s_\infty}{A_\infty}. \quad (71)$$

Итак, изучая особенности индикатрисы рассеяния, можно определить для полидисперсной системы гауссовых клубков  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$  и соответствующие средние их размеры (рис. 13).

Приведенные выше теоретические соотношения использовались в ряде работ<sup>97, 98</sup>. В работе<sup>99</sup> они были проверены на образцах с заданной полидисперсностью (полученной путем смешения в определенной пропорции узких фракций полистирола). Согласие вычисленных и измеренных значений  $M_w$  и  $M_z$  было вполне удовлетворительным. Заметим, что для  $M_n$  согласие значительно хуже (то же отмечается и в<sup>98</sup>).

Причина состоит, по-видимому, в трудностях экстраполяции асимптоты кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  для определения ее начальной ординаты.

Влияние полидисперсности на светорассеяние растворов палочкообразных частиц было рассмотрено в работе<sup>100</sup>, где показано, что асимптота кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$ , как функции  $\sin \theta/2$  (вместо  $\sin^2 \theta/2$  для клубков), позволяет получить

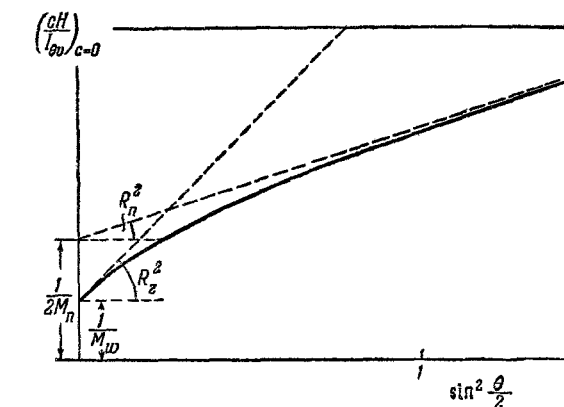


Рис. 13. Определение среднего квадрата радиуса инерции клубков  $\bar{R}^2$  и молекулярного веса  $M$  из графика зависимости  $\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0}$  от  $\sin^2 \theta/2$  для полидисперсного образца.

$$\left. \begin{aligned} M_n &= \frac{2}{\pi^2 A_\infty} \\ \frac{L_n}{\lambda} &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{s_\infty}{A_\infty} \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

В сочетании с  $M_w$  и  $\bar{R}_{z+1}^2$ , определяемыми из обычных кривых двойной экстраполяции  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0} \sim \sin^2 \theta/2$ , (72) дает достаточную информацию о полидисперсности. В работе<sup>101</sup> рассмотрен более сложный случай светорассеяния системы палочкообразных частиц, полидисперсных как по длинам, так и по толщине.

Следует иметь в виду, что количественные заключения о полидисперсности по форме кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  возможны тогда, когда исключены все другие факторы, влияющие на ход функции  $P_v^{-1}(\theta)$ : разветвленность или жесткость цепей, объемные эффекты (см. ниже). Для обычных (гибких) неразветвленных полимеров измерения полидисперсности следует

по этой причине проводить в плохих растворителях, особенно при больших молекулярных весах.

Укажем, что рядом авторов <sup>102-106</sup> предложена оценка полидисперсности образцов по величине второго вириального коэффициента их растворов  $A_2$ .

### § 7. ИЗУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Как известно, разветвленность приводит к существенному уменьшению средних размеров клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  сравнительно с размерами линейных макромолекул той же степени полимеризации <sup>107, 108</sup>. Большая степень набухания разветвленных макромолекул лишь незначительно сглаживает это явление <sup>109</sup>.

Изучение разветвленности может основываться в принципе на сопоставлении  $\bar{R}^2/M$  для линейных и разветвленных образцов данного полимера. Уменьшение отношения  $\bar{R}^2/M$  служит при этом мерой разветвленности. Ряд авторов исследовал таким способом разветвленность полистирола <sup>110, 111</sup> и полиэтилена <sup>112, 113</sup>. Такой метод связан, однако, с существенной трудностью, обусловленной весьма сильной полидисперсностью разветвленных образцов. Так как метод светорассеяния дает величины  $\bar{R}^2$  и  $M$  разного усреднения, требуется поправка на полидисперсность. Эта поправка никогда не бывает достаточно точной для уверенного сопоставления  $\bar{R}^2/M$  разветвленных и линейных образцов.

Более надежной является поэтому оценка разветвленности по величине  $[\eta]$  (с определением  $M$  методом светорассеяния). Некоторая

полидисперсность образцов не смещает точки на графике  $\lg[\eta] \sim \lg M$  вследствие близости (особенно в хороших растворителях) усреднений, вносимых измерением вязкости и светорассеяния. Данная степень разветвленности приводит к соответствующему отклонению точки вниз от прямой такого графика, как это было показано в работе Турмонда и Зимма <sup>114</sup> с модельными разветвленными сополимерами (рис. 14). После работы <sup>114</sup> подобная методика получила довольно широкое распространение. В частности, в работе <sup>115</sup> измерялись характеристическая вязкость и светорассеяние линейного полистирола и графтполимера стирол — стирол. Было установлено, что  $[\eta]$ ,  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  и  $A_2$  для разветвленных образцов (графтполимер) ниже, чем для линейных равного молекулярного веса. Коэффициент Ф в соотношении Флори — Фокса (57) оказался значительно выше для разветвленных образцов, чем для линейных.

Мейерхоф и Кантов <sup>116</sup> пришли к выводу, что обычно используемые образцы «линейного» полистирола в действительности всегда несколько

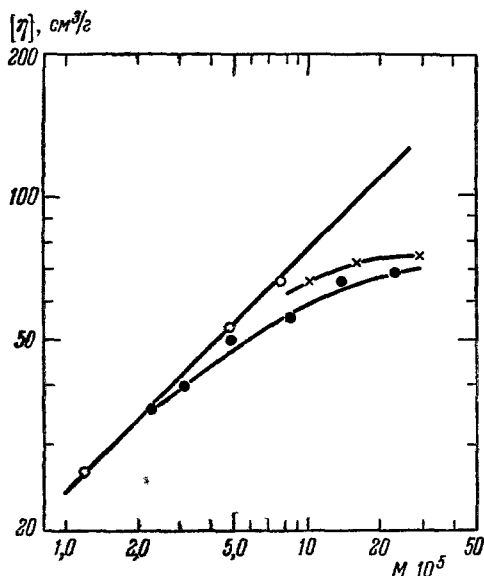


Рис. 14. График зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса для линейных (светлые кружки) и разветвленных (черные кружки, кресты) фракций полистирола в смеси бутанол — пропанол <sup>114</sup>.

Масштаб — логарифмический. Наклону прямой соответствует  $[\eta] \sim M^{0,5}$

разветвлены (порядка одного ветвления на  $(3-4) \cdot 10^3$  мономерных единиц цепи). Из результатов, полученных в работе <sup>116</sup>, следует отметить еще два. При общем росте разветвленности (характеризуемой уменьшением  $\bar{R}^2/M$ ) с молекулярным весом отношение числа ветвлений в молекуле к  $M$  убывает с ростом  $M$ . Это соответствует тому, что разветвленная структура макромолекул становится более «равномерной» с ростом  $M$  (более редкие, но более длинные ветви). Макромолекулы изотактического полистирола, в отличие от атактического, оказались вовсе не разветвленными.

Как выяснилось недавно, все количественные оценки разветвленности по величине характеристической вязкости  $[\eta]$  в работах до 1959 г. нуждаются в серьезных коррективах. Предполагалось <sup>32</sup>, что соотношение (57) справедливо и для разветвленных цепей и, следовательно,

$$\frac{[\eta]_g}{[\eta]_l} \sim \frac{(\bar{R}^2)_g^{3/2}}{(\bar{R}^2)_l^{3/2}},$$

где индексы  $g$  и  $l$  относятся к разветвленному и линейному образцам равного молекулярного веса. Зимм и Килб <sup>117</sup>, рассмотревшие гидродинамическое взаимодействие звеньев в разветвленной цепи, установили, что  $[\eta]_g/[\eta]_l$  пропорционально отношению  $(\bar{R}^2)_g^{1/2}/(\bar{R}^2)_l^{1/2}$ , а не  $(\bar{R}^2)_g^{3/2}/(\bar{R}^2)_l^{3/2}$ , как полагали ранее. Согласно Бюхе <sup>118</sup> физический смысл такой закономерности состоит в том, что гидродинамические размеры разветвленных клубков определяются не их средним радиусом инерции  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , а тем расстоянием от центра клубка, на котором плотность сегментов (звеньев) достигает определенного значения.

Дальнейшая разработка этого вопроса содержится в работах <sup>119, 120</sup>. В работе <sup>119</sup> показано, в частности, что при наличии полидисперсности из сравнения размеров  $(\bar{R}^2)_g^{1/2}$  и  $(\bar{R}^2)_l^{1/2}$ , соответствующих равным  $M_w$  (имеется в виду, что  $\bar{R}^2$  и  $M$  определяются по светорассеянию), нельзя получить данные о степени разветвленности (спивки) макромолекул. Они могут быть получены сравнением характеристических вязкостей  $[\eta]_g$  и  $[\eta]_l$  (при равном  $M_w$ ). Указанная ситуация иллюстрируется рис. 15 из <sup>119</sup>, на котором представлены величины  $(\bar{R}^2)_g/(\bar{R}^2)_l$  и  $[\eta]_g/[\eta]_l$  (соответственно при равных  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$ ) при различных факторах разветвленности  $\gamma$  (от  $\gamma = 0$  для линейного полимера до  $\gamma = 1$ , соответствующего началу гелеобразования).

Влияние разветвленности на угловое распределение рассеянного света было рассмотрено в общей форме Бенуа <sup>121</sup>. Им показано, что такое

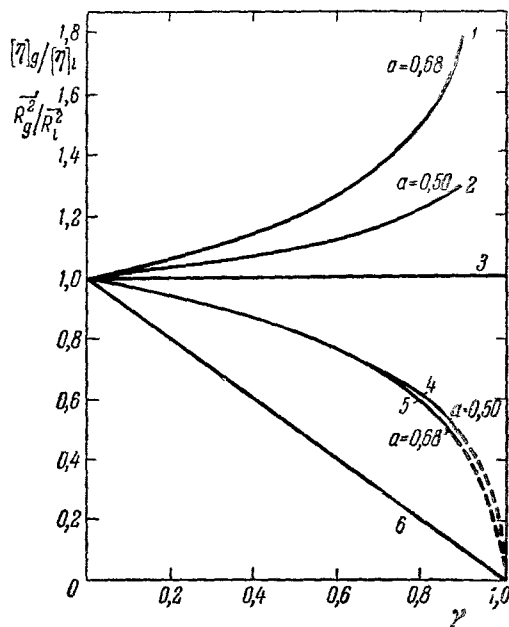


Рис. 15. Зависимость отношения вязкостей  $[\eta]_g/[\eta]_l$  (кривые 1, 2, 4 и 5) и средних квадратов радиусов инерции  $\bar{R}_g^2/\bar{R}_l^2$  (прямые 3, 6) разветвленных и неразветвленных макромолекул при равном молекулярном весе:  $M_n$  (1, 2),  $M_w$  (3, 4, 5) и  $M_z$  (6) <sup>119</sup> ( $a$  — экспонента в уравнении (58)).

влияние должно заключаться в изменении отношения  $s_\infty/s_0$  графика  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  так, что

$$\left(\frac{s_\infty}{s_0}\right)_g = \frac{3}{2} \frac{\bar{R}_l^2}{\bar{R}_g^2}. \quad (73)$$

Так как  $\bar{R}_g^2 < \bar{R}_l^2$ , то  $\left(\frac{s_\infty}{s_0}\right)_g > \frac{3}{2}$  и разветвленность должна деформировать индикатрису рассеяния в направлении, противоположном действию полидисперсности. В работе <sup>121</sup> выводится уравнение асимптоты графика функции  $P_v^{-1}(\theta)$  для раствора разветвленных макромолекул. В простейшем случае монодисперсных по массе разветвленных макромолекул уравнение асимптоты имеет вид

$$P_v^{-1}(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{x}{2} - \sum_m \frac{(m-1)(m-2)}{4} z_m, \quad (74)$$

где  $z_m$  — число точек ветвления с функциональностью  $m$  в макромолекуле\*). Третий член уравнения характерен для разветвленных цепей. Если функциональность  $m$  всех точек ветвления в молекуле одинакова, то по начальной ординате асимптоты в принципе можно определить число ветвлений. В более близком к практике случае полидисперсности как по массе, так и по разветвленности уравнение асимптоты усложняется и включает функцию распределения частиц по массе. Определение параметров разветвленности по асимптоте кривой  $\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0}$  становится возможным при ветвлениях только одной функциональности  $m$  во всей макромолекуле или в том случае, когда полидисперсность по массе (отношение  $M_w/M_n$ ) определена другим, независимым способом.

Так как наклон асимптоты  $s_\infty$  кривой  $P_v^{-1}(\theta)$  определяется средневесовыми размерами клубков (соотношение (67)), а ее начальный наклон  $s_0$  —  $z$  — средними размерами (соотношение (69)), при одновременном наличии разветвленности и полидисперсности согласно (73), (67) и (69)

$$\frac{s_0}{s_\infty} = \frac{2}{3} \frac{\langle \bar{R}_g^2 \rangle_z}{\langle \bar{R}_l^2 \rangle_w}. \quad (75)$$

Учитывая, что  $\langle \bar{R}_l^2 \rangle_z / \langle \bar{R}_l^2 \rangle_w = M_z/M_w$ , получаем из (75)]

$$\frac{s_0}{s_\infty} = \frac{2}{3} \frac{M_z}{M_w} \frac{\langle \bar{R}_g^2 \rangle_z}{\langle \bar{R}_l^2 \rangle_z}. \quad (76)$$

Из (76) следует, что по начальному и асимптотическому наклонам индикатрисы светорассеяния нельзя разделить эффекты полидисперсности и разветвленности и (в согласии с работой Килба <sup>119</sup>) необходимо привлечение дополнительных данных. Таковыми могут являться данные о полидисперсности ( $M_z/M_w$ ), полученные из седиментации, — в этом случае может быть определена мера разветвленности

$$g_z = \frac{\langle \bar{R}_g^2 \rangle_z}{\langle \bar{R}_l^2 \rangle_z}$$

— или данные по характеристической вязкости. В последнем случае, согласно <sup>119</sup>, по отношению  $[\eta]_g/[\eta]_l$  (при соответственно равных  $M_w$ ) может быть определена величина

$$g_z = \frac{\langle \bar{R}_g^2 \rangle_z}{\langle \bar{R}_l^2 \rangle_z} = 1 - \gamma. \quad (77)$$

\*) Под функциональностью точки ветвления понимается число ветвей, исходящих из данной точки.



В таком случае полидисперсность можно вычислить путем подстановки (77) в (76):

$$\frac{M_z}{M_w} = \frac{3}{2} \frac{s_0}{s_\infty} \frac{1}{1-\gamma}. \quad (78)$$

Определение степени разветвленности по отношению  $s_0/s_\infty$  применяется в практике чрезвычайно редко, так как при этом следует полностью исключить все другие факторы, влияющие на форму индикатрисы рассеяния — полидисперсность, объемные эффекты (особенно существенные для разветвленных молекул) и т. д. В качестве довольно редкого примера определения разветвленности по форме кривой  $(Hc/I_{90})_{c \rightarrow 0}$  можно сослаться на работу <sup>122</sup>, в которой исследовался сильно разветвленный нативный декстран.

Была сделана попытка использовать для оценки разветвленности величину второго вириального коэффициента растворов <sup>123</sup>.

### § 8. ИНДИКАТРИСА РАССЕЯНИЯ И ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

В работе <sup>99</sup> было экспериментально установлено, что индикатриса рассеяния (график зависимости  $(Hc/I_{90})_{c \rightarrow 0}$  от  $\sin^2 \theta/2$ ) одной и той же полимерной фракции меняет свою форму при переходе от плохого к хорошему растворителю. Теоретически этот вопрос был рассмотрен О. Б. Птицыным <sup>124</sup>, позднее — Бенуа <sup>125</sup> и Хайдом с сотр. <sup>126</sup>, а также другими авторами <sup>127</sup>. Согласно цитируемым работам индикатриса рассеяния, соответствующая в идеальном растворителе дебаевской функции рассеяния  $P_v^{-1}(\theta)$ , изменяется в хороших растворителях вследствие искажения гауссовой структуры клубков. Причиной такого искажения являются «объемные эффекты» — отталкивание случайно сблизившихся звеньев полимерного клубка и взаимодействие их с молекулами растворителя.

Указанные выше теории <sup>124-126</sup> базируются на допущении, что средний квадрат  $\bar{r}_{pt}^2$  расстояния между парой звеньев в цепи  $p$  и  $t$  растет быстрее чем пропорционально числу звеньев между ними  $|t - p|$ , а именно

$$\bar{r}_{pt}^2 \sim |t - p|^{1+\varepsilon},$$

где  $\varepsilon$  — параметр, входящий в соотношение (56). В то же время функция распределения звеньев (сегментов) в цепи полагается по-прежнему гауссовой. Исходя из идентичных предположений, эти теории, естественно, приводят к совпадающим результатам. Эти результаты представлены в виде некоторой функции рассеяния  $P_v(\theta, \varepsilon)$  в работах О. Б. Птицына и Бенуа, протабулированной в работе Хайда и др. Функция  $P_v(\theta, \varepsilon)$ , учитывающая объемные эффекты, имеет вид <sup>124</sup>

$$P_v(\theta, \varepsilon) = \frac{2}{1+\varepsilon} \left\{ \kappa^{-\frac{1}{1+\varepsilon}} \left( -\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}, \kappa \right)! - \kappa^{-\frac{2}{1+\varepsilon}} \left( \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \kappa \right)! \right\}, \quad (79)$$

где

$$\kappa = x \left( 1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6} \right),$$

а  $x$  — аргумент дебаевской функции рассеяния  $P_v(\theta)$ , определяемый соотношением (33), и

$$(q, \kappa)! = \int_0^\infty e^{-\tau} \tau^q d\tau$$

— неполная Г-функция.

На рис. 16 изображен ход функции рассеяния  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  в зависимости от  $x$  для различных значений параметра  $\varepsilon$  в пределах от 0,05 до 0,30. Кривая  $\varepsilon = 0$  соответствует дебаевской функции рассеяния  $P_v^{-1}(\theta)$ , так как  $P_v(\theta, 0) \equiv P_v(\theta)$ . Из рис. 16 видно также, что влияние объемных эффектов сказывается в уменьшении асимптотического наклона кривой  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  при больших  $x$  сравнительно с поведением функции  $P_v^{-1}(\theta)$ , подобно эффекту полидисперсности. Именно такая деформация индикатрисы рассеяния и наблюдалась на опыте<sup>99</sup>. Величина отношения  $s_0/s_\infty$  начального и асимптотического наклонов функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  в зависимости от  $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2}$  и  $\varepsilon$  вычислена в работе О. Б. Птицына<sup>124</sup>. Мы приведем здесь лишь выражение для  $P_{v\infty}^{-1}(\theta, \varepsilon)$  в области больших значений аргумента  $x$ :

$$P_{v\infty}^{-1}(\theta, \varepsilon) = \frac{x^{\frac{1}{1+\varepsilon}}}{2\Gamma\left(1 + \frac{1}{1+\varepsilon}\right) - \frac{\Gamma\left(1 + \frac{2}{1+\varepsilon}\right)}{x^{\frac{1}{1+\varepsilon}}}}, \quad (80)$$

или

$$P_{v\infty}^{-1}(\theta, \varepsilon) = \frac{1+\varepsilon}{2} \frac{\left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right)^{\frac{1}{1+\varepsilon}} x^{\frac{1}{1+\varepsilon}}}{\Gamma\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)} + \frac{1+\varepsilon}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{1+\varepsilon}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)}. \quad (80a)$$

В результате указанных работ выяснилось, что безоговорочное применение метода асимметрии, игнорирующее реальную форму угловой зависимости рассеяния, недопустимо в хороших растворителях и при изучении весьма высокомолекулярных образцов. Учет деформации индикатрисы рассеяния имеет существенное значение не только для получения истинных величин  $M$  и  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , но и для правильного определения полидисперсности методом светорассеяния. Напомним, что данные о полидисперсности получаются по отклонению измеряемого отношения наклонов  $s_0/s_\infty$  от величины  $2/3$ . Принципиальная возможность получения данных о полидисперсности в хороших растворителях показана в работе Люше, Вейля и Бенуа<sup>128</sup>, выяснивших, что асимптотическое поведение функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  в области больших значений  $x$  не меняется при наличии полидисперсности. Интерпретация результатов измерений в этом случае довольно сложна. В весьма кратком изложении она сводится к следующей

процедуре. Так как согласно (80a)  $P_{v\infty}^{-1}(\theta, \varepsilon)$  линейно зависит от  $(\sin^2 \theta/2)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}$ , авторы<sup>128</sup> находят  $\varepsilon$  по наклону графика  $\lg(1/I_{\theta v})$  от  $\lg \sin^2 \theta/2$ . Молекулярный вес и размеры клубков определяются затем путем построения графика  $\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c \rightarrow 0}$  от  $(\sin^2 \theta/2)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}$  и обычного графика двойной экстраполяции  $(Hc/I_{\theta v})$  от  $(\sin^2 \theta/2 + kc)$ . Из первого графика берется начальная ордината и наклон асимптоты, из второго — начальные наклон и ордината кривой. Тщательное экспериментальное изучение показывает, что индикатриса рассеяния полимера в хорошем растворителе, отклоняясь от дебаевской функции  $P_v^{-1}(\theta)$ , в то же время не соответствует в точности и функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$ . В работе<sup>129</sup> такое исследование выполнено с весьма узкой («монодисперсной») фракцией полистирола ( $M = 20 \cdot 10^6$ ) в идеальном (циклогексан) и хорошем (толуол) растворителях (рис. 17). Определение размеров клубков в толуоле по характеристической асимметрии  $|z|$  с помощью функции  $P_v^{-1}(\theta)$  приводило к  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 5000 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 2,0$ . Для

вычисления  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  с помощью функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  применялся следующий прием. Отношение  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)/P_v^{-1}(\theta)$  было вычислено как функция  $\alpha$ , для нескольких значений коэффициента набухания вблизи  $\alpha = 2,0$ . Затем методом минимальной суммы квадратов было найдено значение  $\alpha$ , при котором функция  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные точки. Таким значением оказалось  $\alpha = 2,4$ , чему соответствуют размеры клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 6000 \text{ \AA}$ .

Таким образом, различие в определении размеров клубков весьма высокомолекулярного полистирола в толуоле при учете влияния объемных

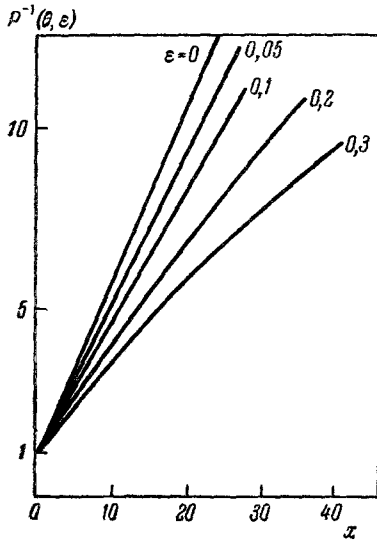


Рис. 16. Зависимость функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  от аргумента  $x = 16\pi^2 \times \left(\frac{R^2}{\lambda^2}\right) \sin^2 \theta/2$  при различных значениях параметра  $\varepsilon$  <sup>126</sup>.

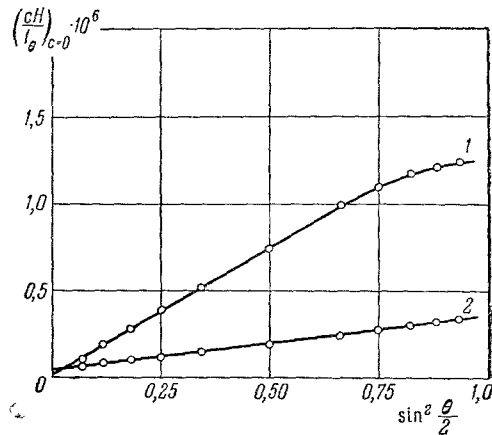


Рис. 17. Форма кривой зависимости величины  $\left(\frac{Hc}{I_\theta}\right)_{c=0}$  от  $\sin^2 \theta/2$  для фракции полистирола с  $M = 20 \cdot 10^6$  в толуоле (1) и циклогексане (2) <sup>129</sup>.

эффектов и без такого учета составило 20%. Различие весьма существенное, но значительно меньше того, какое следовало ожидать, исходя (при данном  $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2}$ ) из теоретической функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  <sup>126</sup>. Аналогичный метод определения размеров  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  с помощью функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  был применен в работе <sup>38</sup> для ряда высокомолекулярных фракций поли-2,5-дихлорстирола в диоксане.

Следует отметить, что во всех случаях точки на графиках  $\lg(1/I_{\theta v})$  от  $\lg \sin^2 \theta/2$  не укладывались на прямую линию <sup>129, 38</sup>. Это обстоятельство является проявлением того факта, что измеряемая индикатриса рассеяния не соответствует в точности ходу теоретической функции  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$ . Сказанное можно иллюстрировать рис. 18, где изображено отношение  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)/P_v^{-1}(\theta)$  в зависимости от  $\sin^2 \theta/2$  для фракций полистирола ( $M = 20 \cdot 10^6$ ) в толуоле и циклогексане. Кружки соответствуют измеренным интенсивностям рассеяния, а кривая вычислена по теоретическим функциям  $P_v^{-1}(\theta, \varepsilon)$  и  $P_v^{-1}(\theta)$ . Нам представляется, что обнаруженное расхождение может быть обусловлено использованием в теории одного параметра  $\varepsilon$  при учете влияния объемных эффектов на взаимное расстояние как далеких (по цепи), так и близких пар элементов цепи. Между тем объемные эффекты практически не влияют (или мало влияют) на расстояние между близкими парами элементов цепи. Таким образом, описание явления с помощью одного параметра  $\varepsilon$  должно, по-видимому, быть связано

с некоторым искажением. Вопрос этот требует дальнейшей теоретической разработки. Желательно также проведение дополнительных тщательных опытов, так как имеющийся экспериментальный материал все еще крайне ограничен.

Метод светорассеяния был использован Лэнгом и Бенуа<sup>130</sup> для прямого экспериментального доказательства влияния объемных эффектов на размеры полимерных клубков в растворе. Эти авторы использовали блок-полимеры типа *АВА*, у которых к концам длинных цепей *В* полистирола (ПС) с молекулярным весом от  $3 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^6$  были привиты короткие це-

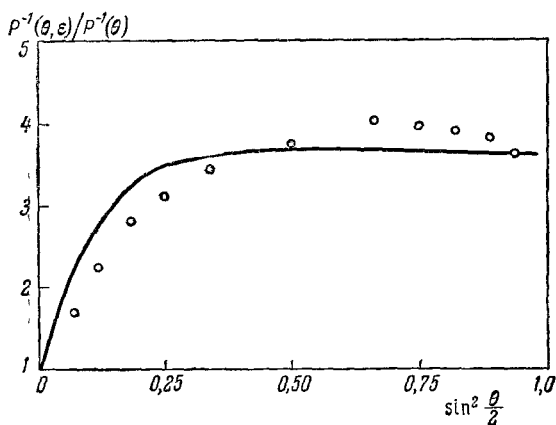


Рис. 18. Отношение величин  $P_v^{-1}(\theta, \epsilon)$  и  $P_v^{-1}(\theta)$  как функция  $\sin^2 \theta / 2$ .

Кривая — теория<sup>124-126</sup>, кружки — эксперимент<sup>130</sup>.

золе. Таким образом, можно было сравнить размеры клубков ПС в бензоле с размерами тех же клубков, когда к их концам привиты блоки ПММА, увеличивающие объемные эффекты для клубков блокполимеров. Многократно повторенные опыты показали (с погрешностью, не превышавшей 4%), что во всех случаях имеет место увеличение  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  клубков ПС в блокполимерах на 12—15% по сравнению с размерами клубков исходного ПС.

## § 9. ИЗУЧЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЖЕСТКОЙ ЦЕПЬЮ

Тот факт, что индикатриса рассеяния растворов некоторых цепных полимерных молекул, в частности дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), не соответствует дебаевской функции рассеяния  $P_v^{-1}(\theta)$ <sup>131</sup>, вызвал необходимость теоретического рассмотрения вопроса о рассеянии в растворах частиц более жестких, чем гауссов клубок. Так, А. Петерлин<sup>132, 133</sup> вычислил функцию рассеяния  $P(\theta)$  для червеобразных цепных молекул с различной жесткостью (персистентной длиной<sup>134 а</sup>).

Функция рассеяния  $P(\theta)$  для червеобразных цепей рассматривалась также в работе Бенуа и Доти<sup>135</sup> и Германса с соавторами<sup>136, 137</sup>. В последней работе рассмотрено также рассеяние растворов зигзагообразных цепей.

Следует отметить, что применение метода светорассеяния к изучению молекул нативной ДНК встречает определенные трудности, связанные с большими размерами этих макромолекул. Последнее обстоятельство не позволяет при наименьших углах рассеяния  $\theta$  (25—30°), достижимых при существующей экспериментальной технике, получить истин-

ные  $\bar{R}^2$  клубков исходных образцов ПС и блокполимеров в бензоле, который является хорошим растворителем для обеих компонент блокполимера. Этот растворитель был выбран с целью использования весьма эффективного метода «невидимок» в светорассеянии. Действительно, так как инкремент  $dn/dc$  ПММА в бензоле близок к нулю, блоки этого полимера ничего не вносят в интенсивность рассеяния блокполимеров в бен-

ный начальный наклон кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$ . В связи с этим, как подчеркнул Садрон<sup>138</sup>, полученные методом светорассеяния данные по молекулярным весам и (особенно) размерам молекул ДНК нельзя считать достаточно точными. Садрон указал<sup>138, 139</sup>, что асимптотическая ветвь графика зависимости  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  для растворов ДНК прямолинейна, что теоретически соответствует случаю палочкообразных частиц (в отличие от гауссовых клубков). В то же время асимптота отсекает на оси ординат отрицательный отрезок, тогда как для палочкообразных частиц он положителен. По мнению Садрона, опиравшегося на расчеты Лузати и Бенуа<sup>140</sup>, такой характер зависимости  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  свидетельствует о зигзагообразной структуре молекул нативной ДНК. Лузати и Бенуа показали, что для асимптоты кривой рассеяния растворов частиц, состоящих из  $N$  прямолинейных свободно-сочлененных отрезков длиной  $l$  каждый, справедливо соотношение

$$\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0} = A \sin \theta/2 + B = \frac{4}{\lambda} \frac{Nl}{M} \sin \theta/2 + \frac{N}{\pi^2 M} \left(2 - \frac{\pi^2}{2} \frac{N-1}{N}\right). \quad (81)$$

Отличие от гауссовой свободно-сочлененной цепи состоит в том, что в данном случае  $l$  не может считаться много меньшим  $\lambda$ . При  $N=1$  соотношение (81) переходит в известную формулу для асимптоты кривой рассеяния палочкообразных частиц<sup>100</sup>

$$\left(\frac{Hc}{I_{\theta v}}\right)_{c=0} = \frac{4}{\lambda} \frac{L}{M} \sin \frac{\theta}{2} + \frac{2}{\pi^2 M}. \quad (82)$$

Легко видеть, что при  $N \geq 2$  второй член  $B$  соотношения (81) отрицателен.

Недавно Птицын и Федоров установили<sup>141</sup>, что зигзагообразная модель макромолекулы не является единственной, обеспечивающей отрицательную начальную ординату асимптоты кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$ . Как показано этими авторами, для растворов червеобразных молекул, жесткость которых характеризуется величиной персистентной длины  $a$ , второй член  $B$  соотношения (81) для асимптоты кривой рассеяния  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  принимает вид

$$B = \frac{2}{\pi^2 M_n} - \frac{2}{3\pi^2 m a}, \quad (83)$$

где  $m = M/L$  — масса (молярная) на единицу длины частицы, полная длина которой  $L$ . Для молекул ДНК  $L \gg a$ , откуда следует  $B < 0$ . Первый член  $A$  для растворов червеобразных цепей равен  $\left(\frac{4}{\lambda m} \sin \frac{\theta}{2}\right)$  и совпадает с соответствующим членом в соотношении (81), если учесть, что  $Nl = L$  и  $Nl/M = m^{-1}$ . Птицын и Федоров показали, таким образом, что отрицательная ордината асимптоты графика  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  не решает вопроса о предпочтительности зигзагообразной или червеобразной модели молекулы ДНК. Для той и другой модели по наклону асимптоты можно определить величину  $m = M/L$ . Так как для молекул нативной ДНК первое слагаемое в (83) много меньше второго, по начальной ординате асимптоты можно вычислить также персистентную длину цепи  $a$ . Дальнейшему обсуждению вопрос об интерпретации данных по светорассеянию растворов ДНК подвергся в работе<sup>142</sup>, где было отмечено, что в случае гауссовых клубков достаточно больших размеров весьма трудно установить на опыте подлинный характер зависимости функции  $P_v^{-1}(\theta)$  от угла  $\theta$  в ее асимптотической части. Откладывая  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  для растворов больших гауссовых клубков как функцию  $\sin \theta/2$ , можно

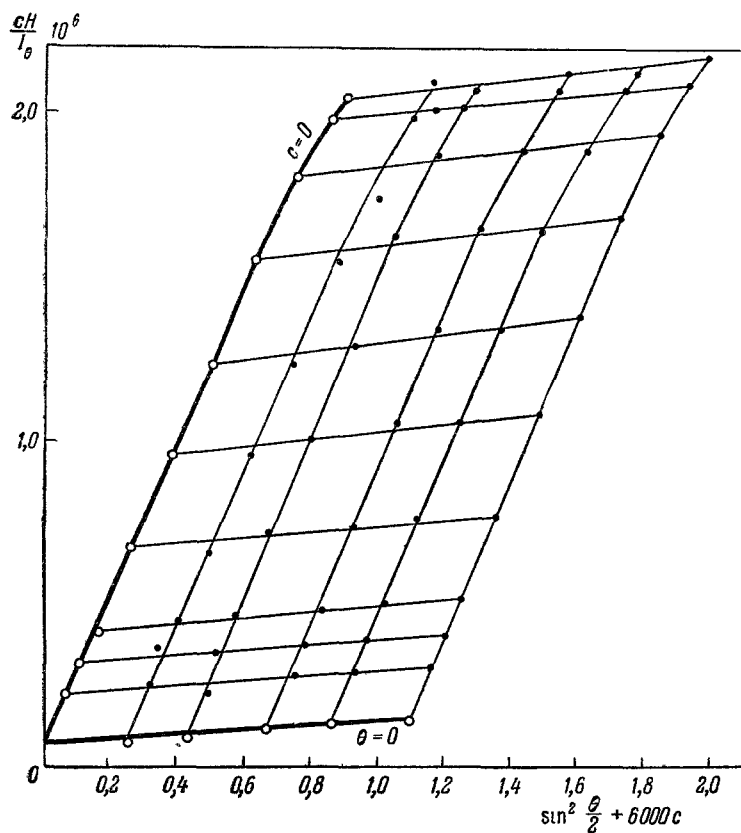


Рис. 19. График двойной экстраполяции светорассеяния растворов ДНК из тимуса теленка <sup>142</sup>,  $M_w = 15,5 \cdot 10^6$ .

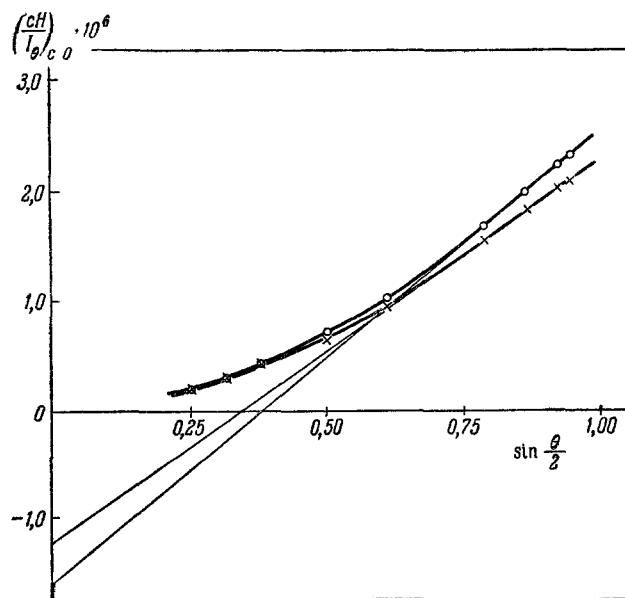


Рис. 20. График зависимости  $(Hc/I_\theta)_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  для растворов ДНК из тимуса теленка <sup>142</sup>.  
Прямые — асимптоты кривых

(даже при не слишком большом разбросе экспериментальных точек) получить прямую с отрицательной начальной ординатой для точек с  $\theta \geq 90^\circ$ . Особенно легко получить асимптотическую ветвь кривой  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0} \sim \sin \theta/2$  для растворов полидисперсных клубков.

Таким образом, отрицательная начальная ордината асимптотической прямой графика  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0} \sim \sin \theta/2$  может быть получена как для растворов зигзагообразных или червеобразных макромолекул, так и для достаточно больших гауссовых клубков (особенно ополдисперсных, а образцы ДНК явно полидисперсны<sup>138</sup>).

Более определенные указания может дать наклон асимптотической прямой: получаемую из наклона величину  $m = M/L$  можно сопоставить с данными, получаемыми другими методами.

В работе<sup>142</sup> было измерено светорассеяние растворов нативной ДНК из тимуса теленка. Молекулярный вес  $M_w$  находился из графиков двойной экстраполяции и оказался равным в двух опытах  $16,6 \cdot 10^6$  и  $14,3 \cdot 10^6$ . Один из графиков приводится на рис. 19. По наклону асимптотической прямой графиков зависимости  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  (рис. 20) определялась величина  $m = M/L$ , которая оказалась равной соответственно  $240$  и  $290 \text{ \AA}^{-1}$ . Такая величина  $m$  согласуется с  $m = 200 \text{ \AA}^{-1}$ , соответствующей известной модели Крика — Уотсона. По начальной ординате асимптоты  $B$  вычислялась персистентная длина  $a$ , оказавшаяся равной в двух опытах  $180$  и  $200 \text{ \AA}$ . Экспериментальные данные других авторов, обработанные в статье<sup>141</sup>, дают  $a \approx 220\text{--}320 \text{ \AA}$ . Величина  $a \approx 200\text{--}300 \text{ \AA}$  согласуется с оценкой ( $\sim 360 \text{ \AA}$ ), производимой на основе седиментационных данных.

Близкая величина  $m \approx 220\text{--}250 \text{ \AA}^{-1}$  была получена ранее Садроном<sup>139</sup>, интерпретировавшим свои данные на основе модели зигзагообразной цепи. На рис. 21 приведен график зависимости  $(Hc/I_{\theta v})_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  для исходной (нативной) ДНК и продуктов ее энзимной деструкции<sup>139</sup>. Постоянство наклона прямых на рис. 21 указывает, что плотность  $M/L$  не меняется при деструкции ДНК. Для молекулярного веса прямолинейных стержней зигзага приводится<sup>139</sup> величина порядка  $(5\div 6) \cdot 10^5$ .

Вопрос об интерпретации данных по светорассеянию растворов ДНК находится, как мы видим, в дискуссионном состоянии. Перспективность метода светорассеяния для проблемы структуры ДНК тем не менее не подлежит сомнению. Проблема эта, однако, достаточно сложна и требует

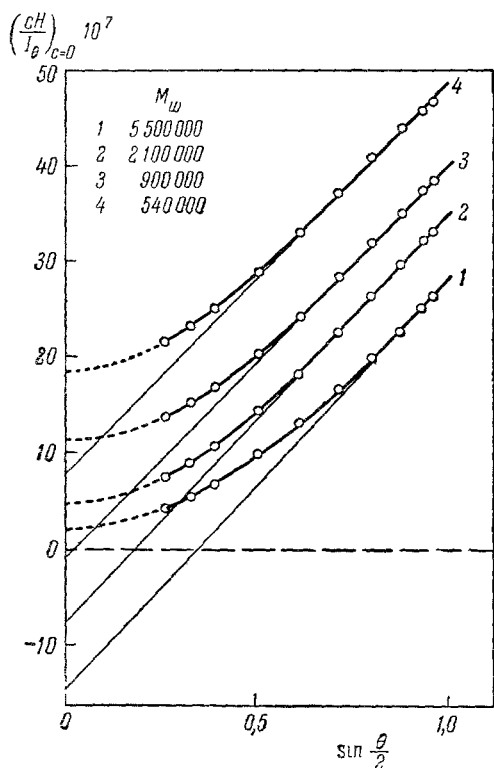


Рис. 21. Асимптотическая зависимость величины  $(\frac{Hc}{I_{\theta v}})_{c=0}$  от  $\sin \theta/2$  для образца нативной ДНК и ее фрагментов по данным работы<sup>139</sup>.

для своего решения применения всей совокупности физических и физико-химических методов.

В качестве примера исследования полимера с цепью еще более жесткой можно привести измерения светорассеяния растворов поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в смеси хлороформ—формамид<sup>143</sup>. В табл. II

Таблица II  
Молекулярные веса и размеры частиц ПБГ в смеси  
хлороформ—формамид<sup>143</sup>

$M \cdot 10^{-3}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}/M$	$M \cdot 10^{-3}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}/M$
130	263	910	2,02	262	528	1825	2,01
208	408	1410	1,96	358	587	2030	1,64

приводятся величины  $M$  и  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , определенные по начальной ординате и начальному наклону графиков двойной экстраполяции для четырех наиболее высокомолекулярных образцов ПБГ. Отношение  $(\bar{R}^2)^{1/2}/M$ , оставаясь постоянным для первых трех образцов, несколько уменьшается для последнего. Постоянство этой величины в ряду полимер-гомологов указывает на линейную (спиральную) структуру молекул этого синтетического полипептида, ибо только в таком случае их размеры могут быть пропорциональными молекулярному весу.

Рассеянию жестких анизотропных макромолекул посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ<sup>24, 144-146</sup>. Основные соотношения для рассеяния растворов анизотропных палочкообразных частиц были получены в теоретической работе Орна, Бенуа и Остера<sup>24</sup>. Эти соотношения применялись в дальнейшем для исследования суспензий вируса табачной мозаики (ВТМ)<sup>144, 145</sup> и других частиц. В работе<sup>144</sup> для суспензий ВТМ путем экстраполяции к нулевому углу рассеяния измерялись компоненты рассеяния  $(\mathcal{H}_v)_{\theta=0}$  и  $(\mathcal{V}_v)_{\theta=0}$  и находилась деполяризация рассеяния при нулевом угле  $\Delta_v(0^\circ) = \left(\frac{\mathcal{H}_v}{\mathcal{V}_v}\right)_{\theta=0}$ . По  $\Delta_v(0^\circ)$  согласно (53) и (54) вычислялась оптическая анизотропия  $\delta^2$ , оказавшаяся равной 0,184. Затем сопоставлением теоретического хода функции  $P_v^{\mathcal{V}_v}(\theta)$  (соотношение (35)), соответствующего  $\delta^2 = 0,184$  и различным относительным длинам палочек  $L/\lambda$ , с экспериментальными точками (рис. 22) было установлено, что  $L/\lambda = 0,7$ . Это приводит для ВТМ к  $L = (2300 \pm 200) \text{ \AA}$ . Согласно<sup>146</sup> для определения размеров палочкообразных анизотропных частиц непосредственно по начальному наклону графика двойной экстраполяции в равной степени требуется предварительное знание анизотропии  $\delta^2$ , так как в этом случае начальный наклон определяет не средний радиус инерции, а величину

$$\bar{R}^2 \left( 1 - \frac{2\sqrt{2}\delta}{5} + \frac{10\delta^2}{35} \right).$$

Определение длины частиц ВТМ из графиков двойной экстраполяции приводит тем не менее к  $L = 3200 \text{ \AA}$ <sup>195</sup>, т. е. к величине, большей чем полученная в<sup>144</sup> с учетом анизотропии. Величина  $L = 3200 \text{ \AA}$  лучше согласуется с данными, полученными с помощью гидродинамических методов (седиментация, вязкость) и электронной микроскопии. Заметим также, что если большая величина фактора деполяризации  $\Delta_h$  массивных



частиц ВТМ ( $M \approx 40 \cdot 10^6$ ), полученная в работе <sup>144</sup>, может быть связана с их квадрупольным излучением, то величина  $\Delta_v(0^\circ) = 0,05$  <sup>144</sup> отвечает собственной анизотропии частиц ВТМ, не согласующейся с другими данными. Действительно, анизотропии  $\delta^2 = 0,184$  соответствует разность главных поляризуемостей частицы  $(\alpha_1 - \alpha_2) \approx 3,5 \cdot 10^{-18}$ . Непосредственный метод определения анизотропии — двойное лучепреломление в потоке — приводит к величине  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , на порядок меньшей <sup>147</sup> (см. также <sup>8</sup>, гл. VIII, § 2). Причины этих расхождений пока не ясны.

В работе <sup>148</sup> измерение деполаризованной компоненты рассеяния  $\mathcal{H}_v$  используется для изучения постепенного уменьшения жесткости коротких цепных молекул по мере возрастания их молекулярного веса. Если  $\delta_0^2$  — анизотропия звена цепной молекулы, состоящей из  $N$  звеньев, то согласно <sup>148</sup>

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{V}_v &= \mathcal{V}_{v0} \left[ 1 + \frac{2}{5} \frac{\delta_0^2}{N^2} \sum_{i,j} \frac{3\bar{a}_{ij}^2 - 1}{2} \right], \\ \mathcal{H}_v &= \mathcal{V}_h = \mathcal{V}_{v0} \frac{3}{10} \frac{\delta_0^2}{N^2} \sum_{i,j} \frac{3\bar{a}_{ij}^2 - 1}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

где  $\mathcal{V}_{v0}$  — интенсивность света, рассеянного цепочкой из  $N$  изотропных звеньев, равной средней поляризуемости,  $\bar{a}_{ij}^2$  — среднее значение квадрата косинуса угла между главными осями поляризуемости звеньев  $i$  и  $j$  цепочки. Суммирование производится по всем возможным парам звеньев. Для палочкообразных частиц  $|a_{ij}| = 1$  и двойная сумма дает  $N^2$ . Для достаточно длинных цепочек, приближающихся к гауссовым клубкам, двойная сумма дает  $N(1 + \phi)$ , причем постоянная  $\phi$  определяется характером близкого действия в цепи. Согласно общему соотношению (5)  $\mathcal{V}_{v0}/c \sim N$ . Если откладывать величину  $\mathcal{H}_v/c$  в зависимости от  $N$  (или, что то же, от  $M$ ), то в области, переходной от палочек к гауссовым клубкам,  $\mathcal{H}_v/c$  должна убывать, приближаясь к постоянному значению. Рис. 23 (из работы <sup>148</sup>) показывает, что такой ход деполаризованной компоненты рассеяния действительно наблюдается для растворов низкомолекулярных фракций полистирола.

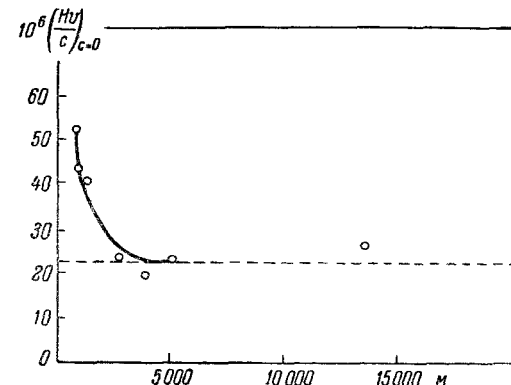


Рис. 23. Асимптотический ход величины  $\left(\frac{Hv}{c}\right)_{c=0}$  с ростом молекулярного веса для деполаризованной компоненты рассеяния растворов низкомолекулярного полистирола <sup>148</sup>.

Рис. 23 (из работы <sup>148</sup>) показывает, что такой ход деполаризованной компоненты рассеяния действительно наблюдается для растворов низкомолекулярных фракций полистирола. Постоянное значение

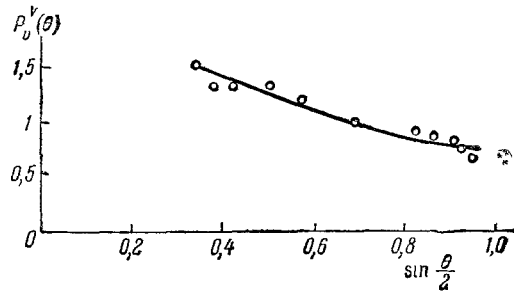


Рис. 22. Сопоставление теоретической кривой  $\rho_v^\infty(\theta)$  и экспериментальных точек  $(\mathcal{V}_{\partial v}^\infty / \mathcal{V}_{v0}^\infty)_{c=0}$  (значения  $\delta^2 = 0,184$  и  $L/\lambda = 0,7$ ) для растворов вируса габачной мозаики <sup>144</sup>

ние величины  $H_p/c$  достигается при молекулярном весе  $\approx 5000$ , что соответствует сравнительно небольшой степени полимеризации  $N \approx 50$ . Измерение деполаризации рассеяния может, таким образом, быть использовано для изучения жесткости сравнительно коротких цепей.

## § 10. ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Исследование стереорегулярных полимеров затрудняется, как известно, их значительно худшей растворимостью сравнительно с атактическими гомологами. Кроме того, растворы изотактиков часто бывают загрязнены примесями коллоидного характера — остатками металлоорганических катализаторов, а также нерастворимыми микрокристаллитами. Это

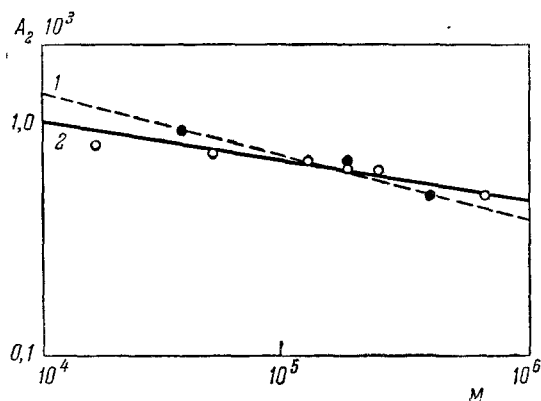


Рис. 24. Зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  растворов изотактического (2) и атактического (1) полипропилена в 1-хлорнафталине от молекулярного веса  $M$  (по данным работы <sup>154</sup>).

в хороших растворителях соотношение между  $[\eta]$  и  $M$  не отличается для изо- и атактического изомеров <sup>150-152, 154, 156</sup>. Это свидетельствует о том, что гидродинамические свойства макромолекул стереоизомеров, определяющие величину вязкости  $[\eta]$ , совпадают.

Можно также считать установленным, что зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  от  $M$  имеет в хороших растворителях различный характер для изо- и атактического изомеров. Прямая  $\lg A_2 \sim \lg M$  имеет для изотактика меньший наклон, чем для атактика <sup>150, 151, 154</sup>. Иллюстрацией может служить рис. 24, полученный для полипропилена в работе <sup>154</sup>. Такой же результат получен для полистирола и поли-*n*-бутена осмотическим методом <sup>156, 157</sup>.

Надежные определения размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для стереорегулярных полимеров крайне редки. Размеры клубков изотактических полистирола и полипропилена, измеренные в работах <sup>150</sup> и <sup>154</sup>, не отличаются в хороших растворителях от  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  атактических изомеров, равного  $M$ .

Современные термодинамические теории растворов полимеров устанавливают связь между величинами  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ ,  $M$ ,  $A_2$  и  $\alpha$  (или  $[\eta]$ ,  $M$ ,  $A_2$  и  $\alpha$ ) и допускают, таким образом, вычисление невозмущенных размеров клубков  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  из измерений в хороших растворителях <sup>58</sup>. В работах <sup>150, 156</sup> указывается, что меньшие величины  $A_2$  (при равных  $[\eta]$  и  $M$ ) для изотактических полимеров приводят к меньшим значениям  $\alpha$ , а следовательно, к  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ , на 15—20 % большему, чем для атактиков.

требует особо тщательной очистки растворов. Вследствие этих дополнительных трудностей объем экспериментального материала, полученного для изотактиков, остается весьма ограниченным. Немногочисленными авторами измерялось светорассеяние изотактических стереоизомеров полистирола <sup>149-151</sup>, полиметилметакрилата <sup>152</sup>, полипропилена <sup>153-155</sup> и поли-*n*-бутена <sup>156</sup>. Все эти измерения выполнены в хороших растворителях. Из полученных результатов наиболее существенными являются следующие. Можно считать надежно установленным, что

Экспериментальное подтверждение такого вывода означало бы установление зависимости гибкости полимерных цепей от их стереоизомерии. Это имело бы важное значение для уточнения характера близкого действия в цепях. Прямая проверка указанного вывода путем непосредственного измерения  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  в идеальном растворителе практически исключена. Можно, однако, надеяться, что для некоторых изотактиков окажется возможным измерение характеристической вязкости в идеальном растворителе  $[\eta]_0$ , предъявляющее значительно меньшие требования к очистке растворов. Ввиду непосредственной связи между  $[\eta]_0$  и  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  важный вопрос о влиянии стереоизомерии на гибкость цепей можно было бы, вероятно, решить таким образом.

## § 11. ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ

Интерес к теоретической разработке вопроса о светорассеянии сополимеров возник в связи с экспериментальным фактом аномально интенсивного рассеяния их растворов с весьма малым инкрементом показателя преломления<sup>158</sup>. С целью его объяснения была выдвинута идея о том, что эта аномалия связана с композиционной неоднородностью сополимера<sup>159</sup> (композиционной неоднородностью или композиционной дисперсией, будем называть неоднородность сополимера в отношении химического состава его макромолекул).

На основе исходного положения о том, что инкремент показателя преломления раствора сополимера есть линейная функция его состава, Штокмайер и др.<sup>160</sup>, а позднее Бушук и Бенуа<sup>161, 162</sup> развили теорию рассеяния света растворами сополимеров. В работе<sup>161, 162</sup> эта теория впервые была применена для количественного изучения композиционной дисперсии сополимеров.

Введем следующие обозначения. Пусть имеется сополимер с весовой концентрацией  $c_A$  и  $c_B$  компонент  $A$  и  $B$ . Если инкременты показателя преломления сополимера и гомополимеров в данном растворителе обозначить соответственно  $v$ ,  $v_A$  и  $v_B$ , то для разбавленных растворов имеет место<sup>160</sup>

$$v = xv_A + (1 - x)v_B, \quad (85)$$

где  $x = \frac{c_A}{c_A + c_B}$  — весовая доля компоненты  $A$ .

Обозначим  $M_{\text{каж}}$  — кажущийся молекулярный вес сополимера, получаемый обычной экстраполяцией к нулевой концентрации по общему соотношению (10),  $M_w$  — истинный (средневесовой) молекулярный вес сополимера,  $M_A$  и  $M_B$  — средневесовые молекулярные веса компонент  $A$  и  $B$  в сополимере. Несложным путем можно получить следующие уравнения:

$$M_{\text{каж}} = \left( \frac{v_A v_B}{v^2} \right) M_w + \left[ \frac{v_A (v_A - v_B)}{v^2} \right] x M_A + \left[ \frac{v_B (v_B - v_A)}{v^2} \right] (1 - x) M_B, \quad (86)$$

или

$$M_{\text{каж}} = M_w + 2 \frac{v_A - v_B}{v} P + \left( \frac{v_A - v_B}{v} \right)^2 Q, \quad (87)$$

где  $P$  и  $Q$  — параметры композиционной неоднородности сополимера, равные

$$P = \sum_{i,j} \gamma_i M_{ij} \delta x_i = \frac{1}{2} [(1 - x)(M_w - M_B) - x(M_w - M_A)] \quad (88)$$

и

$$Q = \sum_{i,j} \gamma_i M_{ij} \delta x_i^2 = x(1 - x)(M_A + M_B - M_w); \quad (89)$$

здесь  $\delta x_i = x_i - x$  — отклонение в композиции  $i$ -й частицы от средней композиции  $x$ , а  $\gamma_i$  — относительная концентрация (доля) частиц с композицией  $x_i$ . В выражениях для  $P$  (88) и  $Q$  (89) суммирование производится дважды — по различным композициям молекул ( $i$ ) и по различным молекулярным весам ( $j$ ).

На основе соотношения (87) можно, в принципе, по измерениям  $M_{\text{каж}}$  в трех растворителях вычислить все три неизвестные величины  $M_w$ ,  $P$  и  $Q$  (или  $M_w$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ ). Если затем отложить эту величину (или  $\frac{M_{\text{каж}}}{M_w}$ ) в зависимости от аргумента  $\frac{v_A - v_B}{v}$  (т. е. от  $n_0$ ), то точки должны лечь на параболу.

Параметры  $P$  и  $Q$  лежат в пределах

$$-xM_w \leq P \leq (1-x)M_w, \quad 0 \leq Q \leq M_w[x(1-x)].$$

Параметр  $P$  характеризует тенденцию изменения состава цепей с ростом молекулярного веса сополимера. Он может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какая из компонент ( $A$  или  $B$ ) преобладает в высокомолекулярной части сополимера.

Параметр  $Q$  (или, более удобный,  $Q/M_w$ ) характеризует среднюю композиционную дисперсию сополимера. Этот параметр всегда положителен, и максимально возможное значение  $Q/M_w$  есть  $x(1-x)$ .

В качестве меры композиционной дисперсии сополимеров Бушук и Бенуа вводят величину  $Q/Q_{\text{max}}$ .

Рассмотрим некоторые частные случаи.

Сополимер с однородной композицией цепей. В этом случае  $\delta x_i \equiv 0$ , следовательно,  $P = Q \equiv 0$  и из (87) вытекает  $M_{\text{каж}} = M_w$ . Соотношения (88) и (89) дают для этого специального случая  $M_A = xM_w$  и  $M_B = (1-x)M_w$ .

Смесь двух гомополимеров  $A$  и  $B$  с молекулярными весами  $M_A$  и  $M_B$  и относительной концентрацией  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$ . В этом случае

$$\left. \begin{aligned} P &= x(1-x)(M_A - M_B), \\ Q &= x(1-x)[(1-x)M_A + xM_B]. \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

Соотношение (87) приводит к

$$M_{\text{каж}} = \frac{1}{v^2} (v_A^2 \gamma_A M_A + v_B^2 \gamma_B M_B). \quad (91)$$

Если  $n_0$ ,  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  подобрать так, что  $v \approx 0$ , то при этом  $M_{\text{каж}} \approx \infty$ . Если подобрать растворитель, в котором  $v_A = 0$  (или  $v_B = 0$ ), то по (91) можно вычислить средневесовой молекулярный вес второго гомополимера  $M_B$  (или  $M_A$ ). Как видно из (90), при  $M_A = M_B$  параметр  $P$  обращается в нуль (заметим, что в случае монодисперсного по массе сополимера также  $P = 0$ ). Параметр  $Q/M_w$  достигает для смеси гомополимеров (с  $M_A = M_B = M_w$ ) максимального значения  $x(1-x)$  — такая смесь представляет предельный случай композиционной неоднородности сополимера.

Изложенная теория была апробирована Бушуком и Бенуа<sup>161, 162</sup> на трех объектах: смеси полистирола с полиметилметакрилатом, статистическом и блоксополимерах С-ММА. Результаты соответствовали теории. Композиционная дисперсия оказалась близкой к максимальной ( $Q/Q_{\text{max}} = 0,72$ ) для статистического сополимера и весьма малой для блоксополимера ( $Q/Q_{\text{max}} = 0,05$ ), что соответствовало условиям синтеза последнего.

В работе<sup>163</sup> исследовалась композиционная дисперсия статистического сополимера С-ММА и ряда его фракций, полученных в двух системах растворитель — осадитель, одна из которых ( $I$ ) чувствительна к составу

макромолекул, другая (II) — мало чувствительна к составу<sup>164</sup>. В соответствии с теорией фракционирования сополимеров в таких системах<sup>165</sup>, изучение композиционной дисперсии фракций, проведенное в работе<sup>163</sup>, показало, что первые фракции из системы I имеют дисперсию меньшую ( $Q/Q_{\max} \approx 0,30$ ), а последние фракции — несколько большую, чем исходный образец ( $Q/Q_{\max} \approx 0,60$ ). Для фракций из системы II такого различия в дисперсии не обнаружено. На рис. 25 изображена зависимость

$M_{\text{каж}}/M_w$  от  $\frac{v_A - v_B}{v}$ , полученная в работе<sup>163</sup> при исследовании исходного сополимера в пяти растворителях с  $n_0$  от 1,380 до 1,601.

Теория рассеяния света растворами сополимеров относится как к случаю малых, так и к случаю больших макромолекул при условии (для последних) экстраполяции результатов к нулевому углу рассеяния. Она справедлива для сополимеров любой структуры: статистических сополимеров, блок-полимеров и графтполимеров.

Вопрос об угловой зависимости светорассеяния растворов сополимеров рассмотрен Бенуа и Випплером<sup>166</sup>. В работах<sup>166, 167</sup> выводятся соотношения, необходимые для определения размеров клубков сополимеров светорассеянием.

Если обозначить через  $R_{\text{каж}}^2$  средний квадрат радиуса инерции молекул сополимера, определяемый по начальному наклону кривой  $(Hc/I_{90})_{c=0}$ , то для этой величины справедливо следующее выражение:

$$R_{\text{каж}}^2 = \frac{1}{v^2} [x^2 v_A^2 R_A^2 + (1-x)^2 v_B^2 R_B^2 + 2x(1-x) v_A v_B R_{AB}^2], \quad (92)$$

где  $x$ ,  $v$ ,  $v_A$  и  $v_B$  имеют прежние значения,  $R_A^2$  — средний квадрат радиуса инерции компоненты A в молекулах сополимера,  $R_B^2$  — та же величина для компоненты B,

$$R_{AB}^2 = \frac{1}{2} (R_A^2 + R_B^2 + l^2), \quad (93)$$

а  $l^2$  — средний квадрат расстояния между центрами тяжести компонент A и B в молекулах сополимера.

Если ввести переменную  $y = xv_A/v$ , то (92) можно записать в виде

$$R_{\text{каж}}^2 = y R_A^2 + (1-y) R_B^2 + y(1-y) l^2, \quad (94)$$

откуда следует, что в общем случае  $R_{\text{каж}}^2$  есть квадратичная функция  $y$  (т. е. показателя преломления растворителя). Для сополимеров конкретной структуры  $R_{\text{каж}}^2$  будет различным образом выражаться через  $R_A^2$  и  $R_B^2$  в зависимости от величины  $l^2$ . Нетрудно сообразить, в каких предельных случаях величина  $l^2$  имеет наибольшее и наименьшее значения. Для статистического сополимера центры тяжести компонент A и B в молекулах в среднем совпадают и  $l^2 = 0$ . Другой предельный случай — блокполимер, молекулы которого состоят только из двух блоков — A и B. В приложении к работе<sup>167</sup> показано, что в этом случае  $l^2 = 2(R_A^2 + R_B^2)$ . Следовательно,

$$0 \leq l^2 \leq 2(R_A^2 + R_B^2).$$

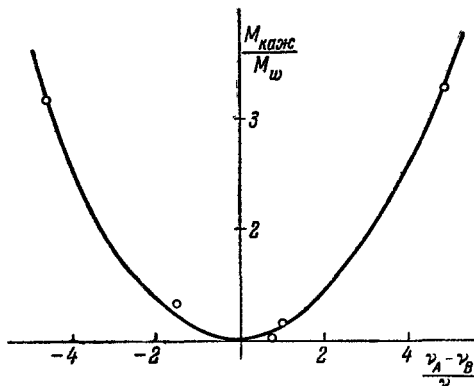


Рис. 25. Экспериментальная зависимость  $\frac{M_{\text{каж}}}{M_w}$  от  $\frac{v_A - v_B}{v}$  для нефракционированного статистического сополимера С-ММА (21 : 79)<sup>163</sup>.

Для анализа структуры сополимера удобно образовать произведение  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$ , равное

$$M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2 = \frac{M_A R_A^2}{x} y^2 + \frac{M_B R_B^2}{1-x} (1-y)^2 + 2y(1-y) \frac{M_{AB} R_{AB}^2}{x(1-x)}, \quad (95)$$

где

$$M_{AB} = 0,5[M_w - xM_A - (1-x)M_B]. \quad (96)$$

Если  $R^2$  — средний квадрат геометрического радиуса инерции сополимера (в предположении, что все сегменты имеют одинаковую массу), то

$$M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2 = \frac{v_A v_B}{v^2} M_w R^2 + \frac{v_A (v_A - v_B)}{v^2} x M_A R_A^2 + \frac{v_B (v_B - v_A)}{v^2} (1-x) M_B R_B^2. \quad (97)$$

Соотношения (92) и (97) показывают, что по измерениям в трех растворителях можно в принципе определить  $R^2$ ,  $R_A^2$  и  $R_B^2$  (или  $R_A^2$ ,  $R_B^2$  и  $R_{AB}^2$ ). Согласно (95)  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  есть квадратичная функция  $y$  — парабола с вертикальной осью. Ординаты, соответствующие абсциссам 1 и 0, дают величины  $\frac{M_A R_A^2}{x}$  и  $\frac{M_B R_B^2}{1-x}$ , позволяющие вычислить  $R_A^2$  и  $R_B^2$ . Направление выпуклости параболы определяется коэффициентом  $D$  при члене  $y^2$  в (95):

$$D = \frac{M_A R_A^2}{x} + \frac{M_B R_B^2}{1-x} - \frac{2M_{AB} R_{AB}^2}{x(1-x)}. \quad (98)$$

Если ввести, наряду с  $\delta x_i = x_i - x$ , молекулярную величину  $l_i^2 = 2R_{Ai}^2 - R_{Ai}^2 - R_{Bi}^2$ , то (98) можно записать в форме

$$D = \frac{\sum \gamma_i M_i \delta x_i}{x^2 (1-x)^2} [x_i (1-x) R_{Ai}^2 - (1-x_i) x R_{Bi}^2] - \frac{\sum \gamma_i M_i x_i (1-x_i) l_i^2}{x(1-x)}. \quad (98a)$$

Соотношения (98), (98a) позволяют проанализировать ход величины  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$ , как функции  $y$  ( $n_0$  растворителя), для конкретных структур сополимера. Рассмотрим некоторые важные случаи.

а) Статистический сополимер. В этом случае, как указывалось выше, можно принять  $l_i^2 \equiv 0$ . Кроме того,  $R_{Ai}^2 = R_{Bi}^2$ . При этих условиях  $D$  упрощается до величины

$$D = \frac{\sum \gamma_i M_i \delta x_i^2}{x^2 (1-x)^2} R_{Ai}^2,$$

которая существенно положительна. Для сополимера с композиционной дисперсией это приводит к зависимости  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  от  $y$  в виде параболы с выпуклостью, обращенной вниз. В случае статистического сополимера с однородной композицией цепей ( $\delta x_i \equiv 0$ )  $D = 0$  и парабола вырождается в прямую.

б) Блокполимер типа  $AB$ . В этом случае  $l^2 = 2(R_A^2 + R_B^2)$  и, используя (93), (96) и (98), можно убедиться, что  $D$  отрицательно. Кривая  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  есть парабола с выпуклостью, обращенной вверх \*).

\*) В недавней работе <sup>194</sup>, развивающей результаты, полученные в <sup>166</sup>, показано, что для блокполимера из двух блоков типа  $AB$  кривые зависимости величины  $HcMv^2/I_\theta$  от аргумента  $(16\pi^2 \frac{R^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta/2)$  имеют положительный начальный наклон, если величина  $y$  заключена в пределах от 0,5 до 1,2. При больших значениях  $y$  эти кривые имеют отрицательный начальный наклон и проходят через минимум. В качестве экспериментального подтверждения указанного расчетного результата авторы работы <sup>194</sup> приводят график  $I_\theta \sim \sin^2 \theta/2$  для рассеяния блокполимера ПС-ПММА (типа  $BAV$ ) в стироле, имеющий максимум при  $\sin^2 \theta/2 \approx 0,07$ .

в) Г ра ф т п о л и м е р. Соотношение между величинами  $R_{\text{каж}}^2$ ,  $R_A^2$  и  $R_B^2$  выведено лишь для графтполимера простейшей структуры — одна ветвь компоненты  $B$  привита к цепи компоненты  $A$ . Для этого случая в <sup>166</sup> получено (если считать, что ветвь  $B$  может быть привита к любой точке цепи  $A$ )

$$R_{\text{каж}}^2 = y^2 R_A^2 + (1-y)^2 R_B^2 + 3y(1-y) \left( R_B^2 + \frac{2}{3} R_A^2 \right). \quad (99)$$

Используя общее соотношение (94), легко показать, после приведения (99) к виду

$$R_{\text{каж}}^2 = y R_A^2 + (1-y) R_B^2 + y(1-y) (R_A^2 + 2R_B^2), \quad (99a)$$

что для такого графтполимера  $l^2 = R_A^2 + 2R_B^2$ . Привлекая (93), (96) и (98), можно убедиться, что коэффициент  $D$  при  $y^2$  в (95) отрицателен и кривая  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$ , как функция  $y$ , есть парабола с выпуклостью, обращенной вверх. Этого следовало ожидать, так как случай графтполимера с одной привитой ветвью близок по структуре к блокполимерам типа  $AB$ .

г) С м е с ь г о м о п о л и м е р о в. В этом случае  $M_w = xM_A + (1-x)M_B$  и  $M_{AB} = 0$ . Следовательно,

$$D = \frac{M_A R_A^2}{x} + \frac{M_B R_B^2}{1-x} > 0$$

и кривая  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  есть парабола с выпуклостью, обращенной вниз. Этот случай совпадает со случаем статистического сополимера с предельной композиционной неоднородностью цепей.

На рис. 26 изображен ход зависимости величины произведения  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  от  $y$  для указанных случаев.

Анализ структуры блок- и графтполимеров более сложного строения по данным светорассеяния в настоящее время еще не разработан. Можно лишь указать, что в <sup>167</sup> рассчитаны величины  $R_{AB}^2$  и  $l^2$  для блокполимеров, состоящих из  $n$  блоков  $A$ , чередующихся с равным числом блоков  $B$ . Если блоки  $A$  содержат  $N$  сегментов длины  $a$ , а блоки  $B$  —  $K$  сегментов длины  $b$ , то

$$l^2 = \frac{1}{3n} (Na^2 + Kb^2).$$

Понятно, что при увеличении числа блоков  $n$   $l \rightarrow 0$ , и мы переходим к случаю, подобному случаю статистического сополимера с однородной композицией цепей, когда парабола  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  вырождается в прямую. Относительно графтполимеров можно высказать лишь некоторые общие соображения. Графтполимеры, содержащие несколько ветвей  $B$ , привитых к основной цепи  $A$ , дадут кривую  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$ , подобную кривой для блокполимеров с небольшим количеством блоков. Графтполимеры, содержащие весьма большое количество коротких ветвей  $B$ , привитых к цепи  $A$ , дадут

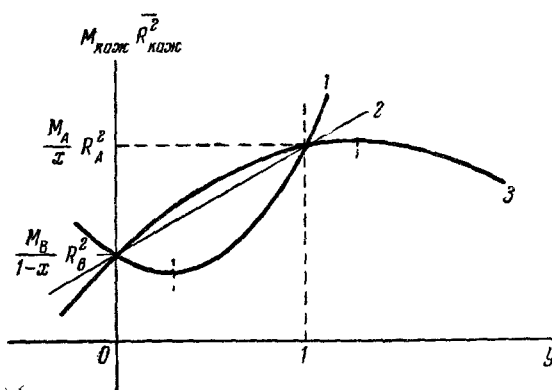


Рис. 26. Теоретические кривые зависимости произведения  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  от величины  $y = \frac{x v_A}{v}$  для статистического сополимера с композиционной неоднородностью (1), статистического сополимера с однородной композицией (2) и блоксополимера (3) <sup>168</sup>.

кривую  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$ , подобную кривой для статистического сополимера. Промежуточный случай будет для графтполимеров более сложным.

В самом общем случае, когда сополимер полидисперсный по массе, композиции и структуре, ход кривой  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  предсказать заранее трудно.

В работах <sup>167, 168</sup> приведены экспериментальные данные по зависимости  $M_{\text{каж}} R_{\text{каж}}^2$  от  $u$  для статистического сополимера, блокполимера и смеси гомополимеров, согласующиеся с изложенными теоретическими соображениями. По экспериментальным данным вычислены в соответствующих случаях величины  $R_A^2$ ,  $R_B^2$ ,  $R_{AB}^2$  и  $l^2$ , непосредственно связанные с молекулярной структурой сополимера. Тем самым показана возможность использования метода светорассеяния для детального исследования структуры молекул сополимеров. Следует, однако, указать, что практическая реализация этой возможности зависит от оптических свойств компонент сополимера. Успешный анализ структуры сополимера возможен лишь при достаточном различии показателей преломления компонент. Если величины  $v_A$  и  $v_B$  близки друг к другу, то анализ структуры сополимера невозможен. Тем не менее, как показывают соотношения (86) и (97), при  $v_A = v_B$  можно, независимо от показателя преломления растворителя (исключая, конечно,  $v = 0$  и слишком малые значения  $v$ ), получить истинные значения молекулярного веса  $M_w$  и радиуса инерции  $R^2$  сополимера.

Заметим, что развитый в работе <sup>167</sup> метод определения размеров молекул сополимеров по светорассеянию нуждается в некоторых оговорках. Дело в том, что определение из (92) или (97) величин  $R_B^2$ ,  $R_A^2$  и  $R_{AB}^2$  (или  $R^2$ ) по измерениям светорассеяния в трех растворителях предполагает, что эти величины имеют во всех трех растворителях одно и то же значение. Между тем, если набор растворителей содержит как плохие, так и хорошие растворители (для одной или обеих компонент сополимера), то некоторые из величин  $R^2$ ,  $R_A^2$  и  $R_B^2$  (или все три) могут значительно изменяться при переходе от одного растворителя к другому. Понятно, что игнорирование этого обстоятельства не может не сказаться на точности определения размеров по соотношению (92) или (97). С этой точки зрения для успешного применения метода, развитого в <sup>167</sup>, предпочтительнее включать в набор растворителей (с различными  $n_0$ ) только те из них, которые являются хорошими растворителями для обеих компонент сополимера (если такой выбор возможен).

В литературе почти не имеется данных по изучению графтполимеров светорассеянием. В работе <sup>169</sup>, посвященной исследованию графтполимера метилметакрилат — стирол, методом светорассеяния определялся молекулярный вес  $M_B$  привитого полистирола. Для этого в качестве растворителя был выбран бензол, в котором  $v_A = 0$ . Согласно (86)  $M_B$  вычислялся при этом по соотношению

$$M_B = \frac{v^2}{v_B^2} \frac{1}{1-x} M_{\text{каж}},$$

а величина  $x$  определялась рефрактометрически.

## § 12. ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (ВТОРОЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ)

Входящий в общее уравнение рассеяния (3а) второй вириальный коэффициент раствора  $A_2$  характеризует степень отклонения раствора от идеального поведения (закон Вант-Гоффа) и является качественной мерой межмолекулярного взаимодействия в растворе. Современные термодинамические (и статистические) теории растворов полимеров <sup>32, 170</sup> связывают  $A_2$  с молекулярными параметрами. Поэтому изучение  $A_2$



важно для всестороннего исследования свойств и структуры макромолекул в растворах.

Существующие теории  $A_2$  в качестве меры межмолекулярного взаимодействия вводят так называемый «эффективный исключенный объем» сегмента  $v_0$ . Эта величина связана с невозможностью для данного сегмента полимерной молекулы находиться в элементе объема раствора, занятом другим сегментом (той же или соседней молекулы), и определяется как

$$v_0 = 4\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}\right) r^2 dr, \quad (100)$$

где  $\varphi(r)$  — потенциал взаимодействия двух сегментов, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга. Как было указано Штокмайером<sup>171</sup>, точный вид потенциала  $\varphi(r)$  не играет существенной роли, так как исключенный объем  $v_0$  весьма слабо зависит от вида функции  $\varphi(r)$ .

При использовании величины  $v_0$   $A_2$  можно представить в форме<sup>170</sup>

$$A_2 = \frac{N_A}{2} \frac{v_0}{M_0^2} F(z), \quad (101)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес сегмента (звена),  $F(z)$  — функция величины  $z$ , пропорциональной числу соударений между сегментами в единице объема полимерного клубка и равной

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{N^{1/2} v_0}{b^3}; \quad (102)$$

здесь  $N$  — число сегментов (звеньев) в полимерной молекуле,  $b$  — эффективная длина связи между соседними сегментами (звеньями) цепи.

В  $\Theta$ -точке  $\varphi(r) = 0$ , следовательно,  $v_0 \equiv 0$  и  $z \equiv 0$ , при этом  $F(0) \equiv 1$ .

Вид функции  $F(z)$  зависит от принятой в той или иной теории молекулярной модели, определяющей вероятность контактов (взаимодействий, соударений) между сегментами (звеньями), а также от более или менее полного учета числа таких контактов. Если ограничиться учетом лишь одиночных контактов (соударение одного сегмента данной макромолекулы с одним из сегментов соседней макромолекулы или «парное взаимодействие»), то, независимо от применяемой молекулярной модели,

$$F(z) = 1 \quad \text{и} \quad A_2 = \frac{N_A}{2} \frac{v_0}{M_0^2}.$$

В современных теориях  $A_2$  разработаны методы учета двойных и тройных контактов (одновременное соударение соответственно двух и трех пар сегментов взаимодействующих макромолекул). Строгий учет взаимодействий высокого порядка (тройных и более) связан со значительными математическими трудностями.

В наиболее широко известной теории Флори<sup>32</sup>, развитой им совместно с Кригбаумом<sup>102</sup> и Орофино<sup>58</sup>, каждая из взаимодействующих макромолекул моделируется облаком сегментов, плотность которых имеет сферическую симметрию относительно центра инерции и убывает по гауссову закону. Такая модель приводит к следующему выражению для  $F(z)$ :

$$F(z) = \frac{\ln \left(1 + \frac{3\sqrt{3\pi}}{4} z\alpha^{-3}\right)}{\frac{3\sqrt{3\pi}}{4} z\alpha^{-3}}, \quad (103)$$

причем

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} z, \quad (104)$$

а при малых  $z$

$$F(z) = 1 - 1,15z + 6,25z^2 - \dots, \quad (103a)$$

где  $\alpha$  — коэффициент набухания клубка при переходе от идеального ( $A_2 = 0$ ) к данному растворителю.

Как показал Штокмайер<sup>172</sup>, для согласия теории с данными опыта коэффициент  $\frac{3\sqrt{3}}{2}$  в (104) следует заменить на 134/105. С таким значением коэффициента  $F(z)$  можно при малых  $z$  представить в виде ряда

$$F(z) = 1 - 1,15z + 3,97z^2 - \dots \quad (103б)$$

Заметим, что в представлении функции  $F(z)$  в виде степенного ряда соответствующие члены ряда учитывают вклад, вносимый в  $A_2$ , двойными (член с  $z$ ), затем тройными (член с  $z^2$ ) и т. д. межмолекулярными контактами (взаимодействиями).

Вслед за Флори с соавторами<sup>102, 58</sup> ряд других авторов получил выражения для функции  $F(z)$ , используя более реалистическую модель или проводя строгий статистический учет двойных и тройных межмолекулярных взаимодействий<sup>173-180</sup>. Полученные в цитируемых работах степенные ряды для  $F(z)$  плохо сходятся, так что использование их возможно лишь при малых  $z$  ( $z < 0,15$ ), т. е. вблизи  $\Theta$ -точки.

Для сопоставления теорий  $A_2$  с опытом экспериментально исследуют зависимость  $A_2$  от температуры и молекулярного веса полимера. Для такого сопоставления исключенный объем сегмента  $v_0$  в выражении (101) для  $A_2$  следует выразить через термодинамические параметры системы полимер — растворитель. При этом можно получить<sup>32</sup>

$$v_0 = \frac{2v_s^2}{V_1} \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right), \quad (105)$$

где  $v_s$  — объем сегмента,  $V_1$  — объем молекулы растворителя,  $\psi_1$  — параметр, характеризующий энтропию смешения полимера с растворителем<sup>32</sup>,  $\Theta$  — температура, при которой  $A_2 = 0$  ( $\Theta$ -температура).

Если (105) подставить в (102), то аргумент  $z$  функции  $F(z)$  примет вид

$$z = \left( \frac{3}{\pi} \right)^{3/2} \frac{\bar{v}^2}{\sqrt{2v_1 N_A}} \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-3/2} \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) M^{1/2}, \quad (106)$$

если учесть, что  $v_s = \frac{\bar{v}M_0}{N_A}$  и  $Nb^2 = \bar{h}_0^2$  ( $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера в растворе,  $v_1$  — молярный объем растворителя). Вводя (105) в (101), имеем

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{v_1} \psi_1 \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right) F(z). \quad (107)$$

Так как  $\bar{v}$ ,  $v_1$ ,  $\psi$  и  $\Theta$  — постоянные для данной системы полимер — растворитель, из (107) очевидна зависимость  $A_2$  от температуры  $T$  и молекулярного веса — через  $z$ . В приближении одиночных контактов ( $F(z) = 1$ )  $A_2$  не зависит от молекулярного веса (и, соответственно, от используемой молекулярной модели), в приближении двойных контактов (линейный член  $F(z)$ )  $A_2$  пропорционально  $(1 - KM^{1/2})$ , в дальнейших приближениях зависимость  $A_2$  от  $M$  более сложная.

Проверка теорий  $A_2$  производилась многими авторами, но большей частью на ограниченном экспериментальном материале. Работы Кирсте

и Шульца<sup>181</sup> и особенно<sup>182</sup> посвящены систематическому исследованию зависимости  $A_2$  растворов ПММА от молекулярного веса и температуры. Для четырех фракций ПММА (с  $M = 3 \cdot 10^4$ ;  $2,1 \cdot 10^5$ ;  $1,1 \cdot 10^6$  и  $4,6 \cdot 10^6$ ) измерялся  $A_2$  в различных растворителях и при разных  $T$ .

Результат сопоставления  $A_2$  с теорией оказался в пользу теории Исихары — Коямы<sup>173</sup>. Температурная зависимость  $A_2$  в области его положительных значений хорошо описывается также теорией Флори — Кригбаума — Орофино, однако в области  $A_2 < 0$  она (как и все другие теории за исключением теории Исихары — Кояма) сильно расходится с экспериментом (рис. 27).

Кирсте и Шульц приходят к выводу о том, что для адекватной теории второго вириального коэффициента строгий учет взаимодействий (необходимость которого вытекает из наличия связи звеньев в реальной полимерной цепочке) не является обязательным и что модель клубка в виде облака сегментов с гауссовым распределением плотности уже достаточно для удовлетворительной теории  $A_2$ <sup>182</sup>. Такой вывод представляется нам преждевременным, несмотря на важное значение экспериментального материала, полученного в работе<sup>182</sup>. Необходимо дальнейшее систематическое исследование зависимостей  $A_2(M)$  и  $A_2(T)$  в других системах полимер — растворитель. В связи с этим следует сослаться на работы Шульца с соавторами<sup>183, 184</sup>, в которых проводится идея о разделении  $A_2$  на энтропийную и энтальпийную части для экзотермических растворов (полистирол — бензол), тогда как теория Исихары — Коямы оправдывается в эндотермических растворах (ПММА — бутилхлорид).

Важнейшим результатом современной термодинамической теории растворов полимеров является установление связи между  $A_2$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ . Из соотношений (106) и (107) легко получить (имея в виду, что  $\bar{h}^2 = a^2 \bar{h}_0^2$ )

$$A_2 = \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} N_A (\bar{h}^2)^{3/2}}{3^{3/2} M^2} \Psi(\alpha), \quad (108)$$

где

$$\Psi(\alpha) = \frac{z}{\alpha^3} F(z). \quad (109)$$

Знание точного вида функции  $\Psi(\alpha)$  имеет большое значение. Действительно, поскольку все величины, входящие в (108), кроме  $\Psi(\alpha)$ , определяются экспериментально, знание функции  $\Psi(\alpha)$  позволило бы по изме-

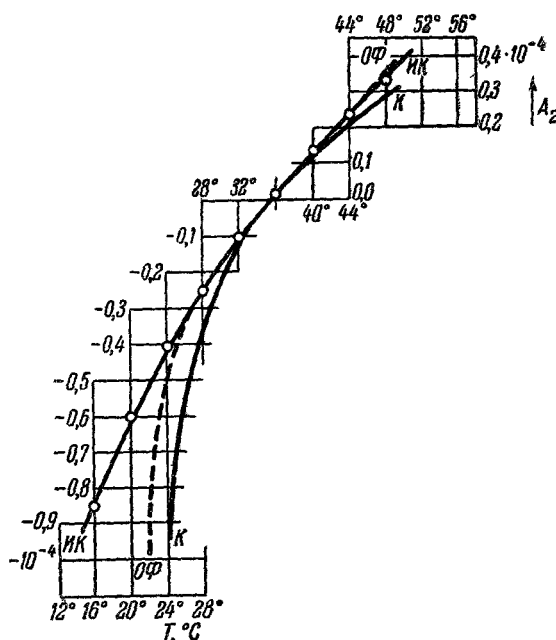


Рис. 27. Температурная зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  растворов фракции полиметилметакрилата ( $M = 2,1 \cdot 10^5$ ) в бутилхлориде; сопоставление с теориями Флори — Кригбаума — Орофино (ОФ), Исихары — Коямы (ИК) и Касасы (К)<sup>182</sup>.

рениям  $A_2$ ,  $M$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  в хорошем растворителе определять  $\alpha$ , а значит, и невозмущенные размеры клубков в идеальном растворителе  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ , характеризующие гибкость цепей. Это важно, в частности, для стереорегулярных полимеров, для которых не удается получить растворы в идеальных растворителях.

Согласно (109) каждой функции  $F(z)$  в упоминавшихся выше теориях второго вириального коэффициента соответствует в принципе своя функция  $\Psi(\alpha)$ . На рис. 28, взятом из работы<sup>185</sup>, изображен ход функции  $\Psi(\alpha)$  согласно некоторым из существующих теорий. Для апробирования теоретических функций  $\Psi(\alpha)$  должны использоваться измерения  $A_2$ ,  $M$ ,  $(\bar{h}^2)^{1/2}$

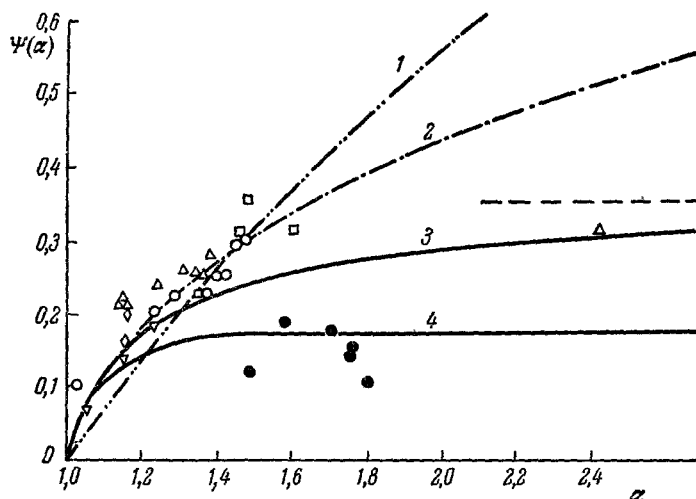


Рис. 28. Ход функции  $\Psi(\alpha)$  с ростом коэффициента набухания клубков  $\alpha$  согласно теориям Флори — Кригбаума — Орофино (1 и 2), Птицына (3) и Касассы — Марковица (4).

Экспериментальные точки:  $\Delta$  — полистирол в толуоле<sup>59, 129, 197, 198</sup>,  $\diamond$  — полистирол в бутаноне<sup>197</sup>;  $\circ$  — полиизобутилен в циклогексане<sup>193</sup>,  $\square$  — поливинилацетат в бутаноне<sup>72</sup>,  $\nabla$  — полистирол в циклогексане<sup>47</sup>;  $\bullet$  — поли-2,5-дихлорстирол в диоксане<sup>38</sup>.

и  $\alpha$  методом светорассеяния с двойной экстраполяцией результатов измерений. В наиболее желательной для такой цепи области измерений — области больших значений  $\alpha$  (хорошие растворители и большие  $M$ ) — определения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $\alpha$  обязательно должны учитывать влияние объемных эффектов. К настоящему времени такие измерения весьма немногочисленны. На рис. 28 нанесены экспериментальные данные, собранные в<sup>185</sup> и дополненные нами из работы<sup>38</sup>. Для решения вопроса об истинном ходе функции  $\Psi(\alpha)$  экспериментальные данные в области  $\alpha > 1,5$  все еще явно недостаточны. Кроме того, само понятие «невозмущенных размеров» клубка  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ , а следовательно, и  $\alpha$ , возможно, требует уточнения<sup>180</sup>. Поэтому хотя экспериментальные точки, имеющиеся в области  $\alpha > 1,5$ , лежат ниже кривых 1 и 2 для  $\Psi(\alpha)$ , все же вывод о предпочтительности той или иной функции  $\Psi(\alpha)$  представляется нам недостаточно обоснованным.

Остановимся кратко на вопросе об «угловой зависимости» второго вириального коэффициента. В известной работе Зимма<sup>28</sup>, посвященной учету влияния межмолекулярного взаимодействия на светорассеяние растворов полимеров, рассмотрение ограничивалось приближением одиноч-

ных контактов. В этом приближении уравнение рассеяния имеет вид

$$\frac{Hc}{I_0} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c + A_3R(\theta)c^2 + \dots, \quad (110)$$

где второй член разложения  $I_0^{-1}$  в ряд по концентрациям не зависит от угла рассеяния  $\theta$ . Такое приближение, строго говоря, справедливо лишь в плохих растворителях, недалеко от  $\Theta$ -точки. В работах Олбрехта<sup>187</sup> и Флори — Бюхе<sup>188</sup> показано, что в следующем приближении, при учете двойных межмолекулярных взаимодействий, уже второй член в (110) зависит от угла рассеяния. Флори и Бюхе<sup>188</sup> рассмотрели вопрос в рамках характерной для работ Флори модели «сглаженной гауссовой плотности». Олбрехт<sup>187</sup> дает более строгое статистическое решение, ограниченное, однако, областью небольших значений  $z$  или малых углов рассеяния  $\theta$ . Результат работ<sup>187</sup> и <sup>188</sup> отличается от (110) появлением новой функции  $Q(\theta)$ , связанной со средним квадратичным расстоянием между центрами двух взаимодействующих молекул<sup>187</sup> (аналогично тому, как функция  $P(\theta)$  связана со средним квадратичным радиусом инерции одной молекулы):

$$\frac{Hc}{I_0} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2Q(\theta)c + A_3R'(\theta)c^2 + \dots \quad (111)$$

Для нулевого угла рассеяния ( $\theta = 0$ ) интерференция света, рассеянного от двух взаимодействующих молекул, исчезает (так же как и внутримолекулярная интерференция), и  $Q(0^\circ) \equiv 1$ . В приближении одиночных контактов, как уже было указано,  $Q(\theta) = 1$  независимо от угла рассеяния. Решение Олбрехта<sup>187</sup> для малых  $z$  (или малых углов) имеет вид

$$Q(\theta) = 1 - 0,296xz + \dots, \quad (112)$$

где

$$x = 16\pi^2 \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

— известный нам аргумент дебаевской функции рассеяния  $P_0(\theta)$ .

Менее строгое решение Флори и Бюхе<sup>188</sup> имеет более широкую область применения, включающую большие углы  $\theta$  и хорошие растворители ( $z$  велико). Флори и Бюхе связывают функцию  $Q(\theta)$  с термодинамическими параметрами теории Флори<sup>32, 58</sup>. Как указывает Олбрехт<sup>187</sup>, в приближении модели «сглаженной гауссовой плотности», использованной в<sup>188</sup>, ряд для  $Q(\theta)$  принимает вид

$$Q(\theta) = 1 - 0,153xz + \dots \quad (113)$$

Сопоставление коэффициентов в (112) и (113) показывает степень приближения в работе Флори и Бюхе<sup>188</sup> в сравнении со строгим статистическим рассмотрением<sup>187</sup>.

Из (112) следует, что с возрастанием угла рассеяния  $\theta$  функция  $Q(\theta)$  убывает, что должно экспериментально обнаруживаться в кажущемся уменьшении  $A_2$  с ростом угла  $\theta$ . Такое явление действительно в ряде случаев наблюдалось на опыте<sup>189-191</sup>. Оно проявляется как уменьшение наклона концентрационных прямых  $(Hc/I_0)_{\theta=\text{const}}$  при возрастании угла  $\theta$ . В работе<sup>191</sup> мы сообщали, что в системах поли- $\beta$ -винилнафталин — бензол и полипаратретичный бутил-фенилметакрилат — ацетон наблюдается обратное явление: увеличение наклона прямых  $(Hc/I_0)_{\theta=\text{const}}$  с возрастанием угла  $\theta$ ). Теории Олбрехта и Флори — Бюхе не предусматривают

\*) Такое же поведение  $A_2$  наблюдалось в работах<sup>192, 193</sup> для растворов полиэтилена.

такого поведения функции  $Q(\theta)$ . Действительно, согласно (112) или (113)  $Q(\theta) > 1$  и возрастает с  $x$  в случае отрицательных  $z$ , но  $z < 0$  соответствует  $A_2 < 0$ , а в системах, описанных в <sup>191</sup>, с ростом угла  $\theta$  возрастал положительный наклон прямых  $(Hc/I_\theta)_{\theta=\text{const}}$ .

В связи с тем, что с уменьшением угла  $\theta$  возрастает вклад в рассеяние высокомолекулярных фракций, за наблюдавшееся в работах <sup>192, 193</sup> уменьшение  $A_2$  при  $\theta \rightarrow 0$  ответственна, вероятно, сильная полидисперсность, присущая образцам полиэтилена. Это соображение не может относиться к фракциям, использованным в работе <sup>191</sup>. По-видимому, в светорассеянии могут иметь место проявления таких специальных случаев межмолекулярного взаимодействия, которые не учитываются существующими теориями. Весь вопрос требует поэтому более детального дальнейшего исследования.

По нашему мнению, создание адекватной теории второго вириального коэффициента растворов полимеров еще далеко от своего завершения. Экспериментальный материал по этому вопросу также нуждается в существенном целенаправленном расширении.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели важнейшие применения метода светорассеяния к исследованию структуры и свойств цепных макромолекул. Больше место было уделено, естественно, вопросам, по которым в последние годы был достигнут существенный прогресс (анализ структуры сополимеров) или представляющим особый интерес (структура жестких макромолекул). Недостаток места не позволил нам коснуться ряда применений светорассеяния, таких, например, как исследование кинетики полимеризации, изучение межмолекулярного взаимодействия в явлении критической опалесценции (см. <sup>8</sup>) и некоторых других.

Следует иметь в виду, что, несмотря на ценность информации, доставляемой методом светорассеяния, изолированное его применение не может дать исчерпывающего решения проблемы структуры и свойств полимерных молекул. Проблема эта сложна, и значительные успехи по отдельным ее частям достигаются при помощи комплексных исследований. Последние должны включать все важнейшие современные методы исследования структуры макромолекул. В то же время, как мы стремились показать, многие частные вопросы могут быть решены в рамках одного лишь метода светорассеяния.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh, Sci. Papers 1, 87 (1871); Phil. Mag. 12, 81 (1884); 47, 377 (1899).
2. M. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 25, 205 (1908).
3. A. Einstein, Ann. d. Phys. 33, 1275 (1910).
4. Г. Стюарт, Структура молекул, М.—Л., 1937.
5. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М.—Л., 1951.
6. S. Bhagavantam, Scattering of light and the Raman effect, N. Y., 1942.
7. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 1, 2, Springer Verlag, 1953.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Л., «Наука» (в печати).
9. K. A. Stacey, Light Scattering in Physical Chemistry, London, 1956.
10. P. Debye, J. Appl. Phys. 17, 392 (1946).
11. J. Cabannes, La diffusion moleculaire de la lumiere, Paris, 1929.
12. G. Mie, Ann. Phys. 25, 3771 (1908).
13. H. Blumer, Zs. Phys. 32, 119 (1925).
14. P. Debye, J. Appl. Phys. 15, 338 (1944).

15. P. Debye, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).
16. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, М.—Л., 1950.
17. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **A90**, 219 (1914).
18. T. Neugebauer, Ann. Phys. **42**, 509 (1943).
19. P. Doty, R. F. Steiner, J. Chem. Phys. **18**, 1211 (1950).
20. A. Guinier, Ann. Phys., Paris **12**, 161 (1939); J. Chim. Phys. **40**, 133 (1943).
21. C. C. Shull, L. C. Roess, J. Appl. Phys. **18**, 295, 3031 (1947).
22. G. Fournet, A. Guinier, J. phys. et radium **11**, 516 (1950).
23. O. Kratky, G. Porod, J. Coll. Sci. **4**, 35 (1949).
24. P. Horn, H. Benoit, G. Oster, J. Chim. Phys. **48**, 530 (1951).
25. H. Stuart, A. Peterlin, J. Pol. Sci. **5**, 543 (1950).
26. W. H. Beattie, C. Booth, J. Phys. Chem. **64**, 696 (1960); J. Pol. Sci. **44**, 81 (1960).
27. A. M. Bueche, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1452 (1949).
28. B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **16**, 1093 (1948).
29. B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **16**, 1099 (1948).
30. P. Horn, H. Benoit, J. Pol. Sci. **10**, 29 (1953).
31. G. V. Schulz, H. Craubner, Zs. Elektrochem. **63**, 301 (1959).
32. P. J. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
33. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 830 (1950).
34. N. Nottley, P. Debye, J. Pol. Sci. **17**, 99 (1955).
35. C. Reiss, H. Benoit, Compt. rend. **253**, 268 (1961).
36. W. R. Krigbaum, F. Mark, J. G. Pritchard, W. L. Hunter, A. Ciferri, Makrom. Chem. **65**, 101 (1963).
37. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ **26**, 351 (1954).
38. В. Е. Эскин, Т. И. Волков, Высокомол. соед. **5**, 614 (1963).
39. S. Chinai, P. Scherer, C. Bondurant, D. Levi, J. Pol. Sci. **22**, 527 (1956).
40. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомол. соед. **2**, 265 (1960).
41. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомол. соед. **2**, 272 (1960).
42. В. Е. Эскин, Л. Н. Андреева, Высокомол. соед. **3**, 435 (1961).
43. S. Chinai, C. Bondurant, J. Pol. Sci. **22**, 555 (1956).
44. S. Chinai, R. Samuels, J. Pol. Sci. **19**, 463 (1956).
45. S. Chinai, R. Guzzi, J. Pol. Sci. **21**, 417 (1956).
46. S. Chinai, J. Pol. Sci. **25**, 413 (1957).
47. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem. **59**, 1166 (1955).
48. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖТФ **29**, 1117 (1959).
49. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомол. соед. **4**, 1725 (1962).
50. N. Nottley, P. Debye, J. Pol. Sci. **24**, 275 (1957).
51. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Symp. in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sect. II, A5 (1959).
52. G. Meyerhoff, J. Pol. Sci. **43**, 269 (1960).
53. G. Schulz, R. Kirste, Zs. phys. Chem. **30**, 171 (1961).
54. S. Lifson, I. Oppenheim, J. Chem. Phys. **33**, 109 (1960).
55. W. Burchard, Makrom. Chem. **50**, 20 (1961).
56. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Chim. e industr. **40**, 263 (1958).
57. K. Ivin, H. Ende, J. Pol. Sci. **54**, № 159, S17 (1961).
58. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys. **26**, 1067 (1957).
59. W. R. Krigbaum, J. Pol. Sci. **28**, 213 (1958).
60. R. Chiang, J. Pol. Sci. **36**, 91 (1959).
61. R. Chiang, J. Pol. Sci. **28**, 235 (1958).
62. E. Kunst, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 125 (1950).
63. T. Fox, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1909 (1951).
64. W. Krigbaum, P. Flory, J. Pol. Sci. **11**, 37 (1953).
65. C. Bawn, R. Patel, Trans. Farad. Soc. **52**, 1669 (1956).
66. A. Ciferri, M. Lauretti, Ann. Chim. **48**, 198 (1958).
67. G. M. Gusman, J. M. Fatou, Ann. Reol. Soc. esp. fis. quim. **B55**, 129 (1959).
68. I. Sakurada, Y. Sakaguchi, S. Kokuryo, Chem. High. Polym. **17**, 227 (1960).
69. A. Boyes, P. Strauss, J. Polym. Sci. **22**, 463 (1956).
70. J. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. chim. Belges **63**, 285 (1954).
71. J. Bisschops, J. Pol. Sci. **17**, 81 (1955).
72. A. Schultz, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3422 (1954).
73. M. Matsumoto, Y. Ohyanagi, J. Pol. Sci. **50**, 253 (1961).
74. S. Newman, W. Krigbaum, C. Langier, P. Flory, J. Pol. Sci. **14**, 451 (1954). ]

75. H. Cantow, O. Bodmann, *Zs. phys. Chem.* **3**, 65 (1955) (Frankfurt).
76. О. В. Каллистов, М. Г. Окунева, *Высокомол. соед.* **1**, 776 (1959).
77. S. Chinai, R. Resnick, H. Lee, *J. Pol. Sci.* **33**, 471 (1958).
78. H. Lee, D. Levi, *J. Pol. Sci.* **47**, 449 (1960).
79. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, *Высокомол. соед.* **3**, 1800 (1961).
80. В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, *ЖФХ* **33**, 710 (1959).
81. В. Н. Цветков, В. Г. Алдошин, *ЖФХ* **33**, 2767 (1959).
82. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, *Высокомол. соед.* **3**, 265 (1961).
83. P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3364 (1952).
84. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, *Высокомол. соед.* **2**, 572 (1960).
85. R. Cleland, *J. Pol. Sci.* **27**, 349 (1958).
86. H. Wagner, P. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 195 (1952).
87. P. Scherer, A. Tanenbaum, D. Lewi, *J. Pol. Sci.* **43**, 531 (1960).
88. A. Holtzer, H. Benoit, P. Doty, *J. Phys. Chem.* **58**, 624 (1954).
89. M. Hunt, S. Newman, H. Scheraga, P. Flory, *J. Phys. Chem.* **60**, 1278 (1956).
90. A. Münster, H. Diener, *Symp. Makrom. in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sect. II*, A2 (1959).
91. M. M. Huque, D. A. Coring, S. G. Mason, *Canad. J. Chem.* **36**, 952 (1958).
92. G. Meyerhoff, *J. Pol. Sci.* **29**, 399 (1958).
93. W. R. Krigbaum, L. H. Sperling, *Symp. Makrom. in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sect. II*, A1 (1959).
94. L. Mandelkern, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2517 (1952).
95. P. J. Flory, O. K. Spurr, D. K. Carpenter, *J. Pol. Sci.* **27**, 231 (1957).
96. H. Benoit, *J. Pol. Sci.* **11**, 507 (1953).
97. H. Benoit, A. M. Holtzer, P. Doty, *J. Phys. Chem.* **58**, 635 (1954).
98. F. W. Billmeyer, C. B. Tan, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4763 (1955).
99. В. Е. Эскин, М. Г. Окунева, *ЖФХ* **32**, 1532 (1958).
100. A. Holtzer, *J. Pol. Sci.* **17**, 434 (1955).
101. E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.* **23**, 596 (1955).
102. P. J. Flory, W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.* **18**, 1086 (1950).
103. Chien Jen-Yuan, Shih Liang-Ho, Yu Shih-Chen, *J. Pol. Sci.* **29**, 117 (1958).
104. A. Münster, H. Diener, *Symp. Makrom. in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sect. II*, B5 (1959).
105. E. F. Casassa, *Polymer* **1**, 169 (1960).
106. V. V. Varadaiiah, V. S. R. Rao, *J. Pol. Sci.* **50**, 31 (1961).
107. B. Zimm, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949).
108. В. Н. Цветков, *ДАН СССР* **78**, 1123 (1951).
109. О. Б. Птицын, *ЖФХ* **29**, 396 (1955).
110. M. H. Jones, H. W. Melvill, D. W. Ovenall, F. W. Peaker, W. Robertson, *J. Coll. Sci.* **11**, 508 (1956).
111. И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, *ДАН СССР* **106**, 303 (1956); *Колл. ж.* **19**, 619 (1957); **21**, 625 (1959).
112. Q. A. Tremontozzi, *J. Pol. Sci.* **23**, 887 (1957); **36**, 113 (1959).
113. L. H. Tung, *J. Pol. Sci.* **36**, 287 (1959).
114. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, *J. Pol. Sci.* **8**, 477 (1952).
115. J. A. Manson, L. H. Cragg, *J. Pol. Sci.* **33**, 193 (1958).
116. G. Meyerhoff, H. Cantow, *J. Pol. Sci.* **34**, 503 (1959).
117. B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Pol. Sci.* **37**, 19 (1959).
118. F. Bueche, *J. Pol. Sci.* **41**, 549 (1959).
119. R. W. Kilb, *J. Pol. Sci.* **38**, 403 (1959).
120. R. W. Kilb, *J. Phys. Chem.* **63**, 1838 (1959).
121. H. Benoit, *Compt. rend.* **240**, 533 (1955).
122. L. H. Arond, H. P. Frank, *J. Phys. Chem.* **58**, 953 (1954).
123. W. R. Krigbaum, Q. A. Tremontozzi, *J. Pol. Sci.* **28**, 295 (1958).
124. О. Б. Птицын, *ЖФХ* **31**, 1091 (1957).
125. H. Benoit, *Compt. rend.* **245**, 2244 (1957).
126. A. J. Hyde, J. H. Ryan, F. T. Wall, T. F. Schatzki, *J. Pol. Sci.* **33**, 129 (1958).
127. H. Mizutani, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 245 (1956).
128. C. Louchoux, G. Weill, H. Benoit, *J. Chim. Phys.* **55**, 540 (1958).
129. В. Е. Эскин, *Высокомол. соед.* **1**, 138 (1959).
130. M. Leng, H. Benoit, *Compt. rend.* **250**, 2895 (1960).
131. P. Doty, B. H. Bunce, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5029 (1952).



132. A. Peterlin, *J. Pol. Sci.* **10**, 425 (1953).
133. A. Peterlin, *Makrom. Chem.* **9**, 244 (1953).
134. O. Kratky, G. Porod, *Rec. Trav. chim.* **68**, 1106 (1949).
135. H. Benoit, P. Doty, *J. Phys. Chem.* **57**, 958 (1953).
136. J. J. Hermans, R. Ullman, *Physica* **18**, 951 (1952).
137. J. J. R. Hermans, J. J. Hermans, *J. Phys. Chem.* **62**, 1543 (1958).
138. Ш. Садрон, сб. «Нуклеиновые кислоты», М., ИЛ, 1962, стр. 7.
139. Ch. Sadron, *J. Chim. Phys.* **58**, 877 (1961).
140. V. Luzzati, H. Benoit, *Acta Cryst.* **14**, 297 (1961).
141. О. Б. Птицын, Б. А. Федоров, *Биофизика* **8**, 659 (1963).
142. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, *Биофизика* **9** (1964).
143. P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 947 (1956).
144. P. Horn, H. Benoit, *J. Pol. Sci.* **10**, 29 (1953).
145. P. Horn, *Ann. Phys.* **10**, 386 (1955).
146. H. Benoit, *Makrom. Chem.* **18—19**, 397 (1956).
147. J. Lerau, *J. Chim. Phys.* **52**, 755 (1955); **58**, 316 (1961).
148. G. Weill, *Compt. rend.* **246**, 272 (1958).
149. F. W. Peaker, *J. Pol. Sci.* **22**, 25 (1956).
150. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, S. Newman, *J. Phys. Chem.* **62**, 1586 (1958).
151. L. Trossarelli, E. Campi, G. Saini, *J. Pol. Sci.* **35**, 205 (1959).
152. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, *Высокомол. соед.* **2**, 1045 (1960).
153. R. Chiang, *J. Pol. Sci.* **28**, 235 (1958).
154. J. B. Kinsinger, R. E. Hughes, *J. Phys. Chem.* **63**, 2002 (1959).
155. P. Parrini, F. Sebastiano, G. Massira, *Makrom. Chem.* **38**, 27 (1960).
156. W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, P. Smith, *J. Phys. Chem.* **65**, 1984 (1961).
157. F. Danusso, C. Moraglio, *J. Pol. Sci.* **24**, 161 (1957).
158. R. Rivest, M. Rinfret, *J. Chem. Phys.* **18**, 1513 (1950).
159. R. Trembley, M. Rinfret, R. Rivest, *J. Chem. Phys.* **20**, 523 (1952).
160. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, *J. Pol. Sci.* **16**, 517 (1955).
161. W. Bushuk, H. Benoit, *Compt. rend.* **246**, 3167 (1958).
162. W. Bushuk, H. Benoit, *Canad. J. Chem.* **36**, 1616 (1958).
163. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, *Высокомол. соед.* **6** (1964).
164. А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, *Нефтехимия* **3**, 336, 343 (1963).
165. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, *ДАН СССР* **147**, 1389 (1963).
166. H. Benoit, C. Wippler, *J. Chim. Phys.* **57**, 524 (1960).
167. M. Leng, H. Benoit, *J. Chim. Phys.* **58**, 480 (1961).
168. H. Benoit, M. Leng, *Industrie d. plastiques modernes* **12**, No. 9, 25 (1960).
169. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, *Высокомол. соед.* **5**, 3 (1963).
170. О. Б. Птицын, Диссертация (ИВС АН СССР, 1962).
171. W. Stockmayer, *Makrom. Chem.* **35**, 54 (1960).
172. W. H. Stockmayer, *J. Pol. Sci.* **15**, 595 (1955).
173. A. Isihara, R. Koyma, *J. Chem. Phys.* **25**, 712 (1956).
174. E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.* **27**, 970 (1957); E. Casassa, H. Markovitz, *J. Chem. Phys.* **29**, 493 (1958); E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.* **31**, 800 (1959).
175. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **14**, 164 (1946).
176. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **27**, 1002 (1957).
177. а) Н. Ямакава, М. Курата, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 78 (1958); б) Н. Ямакава, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 87 (1958); в) М. Курата, Н. Ямакава, Е. Терамото, *J. Chem. Phys.* **28**, 785 (1958); д) М. Курата, Н. Ямакава, *J. Chem. Phys.* **29**, 311 (1958).
178. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, *Высокомол. соед.* **1**, 1200 (1959).
179. B. H. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **21**, 1716 (1953).
180. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, M. Koneko, A. Roig, *J. Chem. Phys.* **33**, 921 (1960).
181. G. V. Schulz, R. Kirste, *Symp. in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sect. II*, B4 (1959).

182. R. K i r s t e, G. V. S c h u l z, Zs. Phys. Chem. N. F. 27, 301 (1961).
  183. G. V. S c h u l z, H. C r a u b n e r, J. Pol. Sci. 28, 462 (1958).
  184. G. V. S c h u l z, A. M ü n s t e r, Symp. in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sect. II, B3 (1959).
  185. О. Б. П т и ц ы н, Высокомоп. соед. 3, 1673 (1961).
  186. В. Е. Э с к и н, ДАН СССР 142, 881 (1962).
  187. A. C. A l b r e c h t, J. Chem. Phys. 27, 1014 (1957).
  188. P. J. F l o r y, A. M. B u e c h e, J. Pol. Sci. 27, 219 (1958).
  189. G. V. S c h u l z, H. J. C a n t o w, G. M e y e r h o f f, J. Pol. Sci. 10, 79 (1953).
  190. A. R. S c h u l t z, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3422 (1954).
  191. В. Е. Э с к и н, Колл. ж. 22, 117 (1960).
  192. L. N i c o l a s, Compt. rend. 244, 80 (1957).
  193. L. D. M o o r, J. Pol. Sci. 20, 137 (1956).
  194. M. L e n g, C. S t r a z i e l l e, H. B e n o i t, J. Chim. Phys. 60, 501 (1963).
  195. H. B o e d t k e r, N. S i m m o n s, J. Am. Chem. Soc. 80, 2550 (1958).
  196. R. H. E w a r t, C. P. R o e, P. D e b y e, M c C a r t n e y, J. Chem. Phys. 14, 687 (1946).
  197. D. C a r p e n t e r, W. R. K r i g b a u m, J. Chem. Phys. 24, 1041 (1956).
  198. W. K r i g b a u m, P. F l o r y, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1775 (1953).
-