

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

**ЗАДАЧА №1 ПО РАЗДЕЛУ «РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ»**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

**МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

**Теоретическая часть**

Москва - 2019

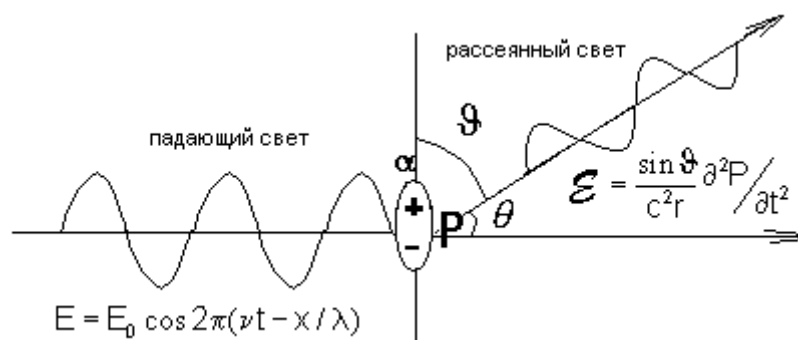
Рассеяние света – один из основных методов исследования полимеров в растворе. Это абсолютный метод, поскольку он не требует калибровки с использованием других методов. Светорассеяние является прямым методом определения молекулярной массы и радиуса инерции, так как в этом методе не используются никакие предварительные предположения о конформации макромолекул. Метод основан на строгой теории и хорошо проверен экспериментально.

Существует два основных метода исследования рассеяния света: статическое и динамическое светорассеяние. Статическое, или упругое, светорассеяние позволяет определить молекулярную массу, второй вириальный коэффициент и, при определенных условиях, радиус инерции макромолекул. Динамическое, или квазиупругое, светорассеяние дает возможность измерить коэффициент диффузии и рассчитать гидродинамический радиус полимерных цепей в растворе.

### Статическое светорассеяние.

#### 1. Рассеяние света малыми частицами.

Как известно, свет – это поперечная электромагнитная волна. Электроны взаимодействуют с электрической составляющей поля световой волны, и молекула поляризуется под действием света. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света. Колеблющийся диполь является осциллятором, поэтому он излучает свет во всех направлениях, кроме своей оси. Таким образом возникает рассеянный свет.



Рассеяние от ансамбля  $N$  невзаимодействующих частиц является суммой их излучений.

Интенсивность рассеянного света зависит от длины волны падающего света  $\lambda_0$ , расстояния до приемника  $r$ , поляризуемости молекулы  $\alpha$ , интенсивности падающего света  $I_0$ , рассеивающего объема  $\Omega$ , концентрации рассеивающих частиц  $N_0$  и угла рассеяния  $\theta$ .

$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 N_0 \Omega I_0$$

Для того чтобы исключить из уравнения характеристики прибора, интенсивность рассеянного света заменяют величиной

$$R_\theta = \frac{I r^2}{I_0 \Omega} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 N_0$$

называемой отношением Рэлея. Используя отношение Рэлея, можно получить уравнение, связывающее молекулярную массу рассеивающих частиц с измеряемыми параметрами:

$$R_\theta = K c M P(\theta)$$

где  $K$  – оптическая постоянная раствора,

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

$\left( \frac{dn}{dc} \right)$  - инкремент показателя преломления, измеряемый с помощью дифференциального лазерного рефрактометра.

Функция  $P(\theta)$  отражает угловую зависимость интенсивности рассеянного света. Для малых частиц (размеры которых меньше  $1/20$  длины волны лазерного света)  $P(\theta)=1$ . Это значит, что для малых частиц интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния.

Из-за хаотического теплового движения молекул равные небольшие объемы жидкости содержат разное число частиц. Это приводит к тому, что в жидкостях возникают флуктуации плотности. В растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества. Благодаря этим флуктуациям среда становится оптически неоднородной, поэтому интенсивность рассеянного света зависит

от средней флуктуации концентрации. Ниже приведено выражение для  $R_\theta$ , полученное с учетом флуктуаций:

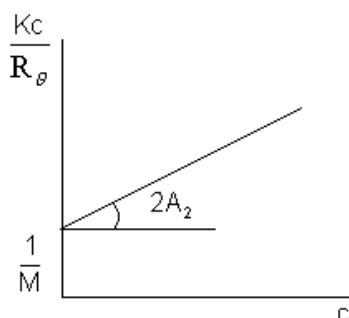
$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 c}{\lambda^4 N_A (RT)^{-1} \frac{\partial \Pi}{\partial c}}$$

Это соотношение имеет очень важный физический смысл: интенсивность рассеяния обратно пропорциональна производной осмотического давления по концентрации. Осмотическое давление препятствует развитию флуктуации концентрации. Чем быстрее растет осмотическое давление с ростом концентрации, тем меньше величина средней флуктуации и, следовательно, тем меньше средняя интенсивность рассеянного света.

Разложение осмотического давления в ряд по степеням концентрации приводит к следующему выражению, называемому уравнением Дебая:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

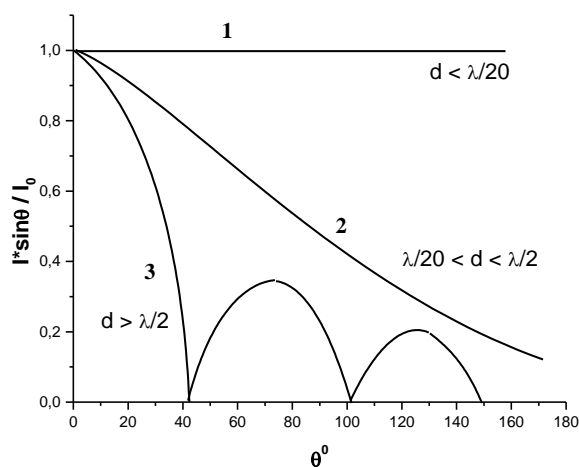
Уравнение Дебая показывает, что для молекул размера меньше  $\lambda/20$  зависимость приведенной обратной интенсивности рассеянного света от концентрации представляет собой прямую линию, начальная ордината которой равна обратной молекулярной массе, а тангенс угла наклона – удвоенному второму вириальному коэффициенту.



## 2. Рассеяние света большими молекулами.

Другая картина рассеяния наблюдается в случае, когда размеры рассеивающих частиц  $\lambda/20 < d < \lambda/2$ . Такие размеры имеют макромолекулы с молекулярной массой порядка  $10^5 - 10^7$  Да. В этом случае вторичные волны,

рассеянные разными участками одной большой молекулы, имеют сдвиг по фазе, поскольку они проходят разный путь до приемника. Интерференция этих волн приводит к ослаблению рассеянного света. В направлении падающего света разность фаз равна нулю, поэтому интерференции нет. С увеличением угла рассеяния разность фаз возрастает. В результате возникает асимметрия рассеяния (см. рис.). Если для малых частиц индикатриса рассеяния симметрична (интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния), то в случае больших частиц интенсивность рассеянного света уменьшается с ростом угла рассеяния. Если же размеры рассеивающих частиц сравнимы с длиной волны падающего света, индикатриса рассеяния представляет собой чередование брэгговских минимумов и максимумов. В этом случае рассеяние не описывается уравнениями Рэлея и Дебая. Определение молекулярных характеристик частиц методом Рэлеевского светорассеяния возможно только при условии  $d < \lambda/2$ .



Индикатрисы рассеяния света малыми (1) и большими (2-3) частицами.

Уменьшение интенсивности рассеянного света в результате интерференции приводит к тому, что в случае больших частиц расчет по уравнению Дебая дает кажущуюся величину молекулярной массы, которая существенно меньше истинной. Эта ошибка будет тем больше, чем больше размер частиц и чем больше угол рассеяния. Чтобы получить истинное значение молекулярной массы больших частиц, необходимо либо работать под очень малыми углами ( $4-5^\circ$ ), либо проводить экстраполяцию на нулевой угол.

Асимметрия рассеяния тем больше, чем больше размер макромолекул, поэтому угловая зависимость интенсивности рассеянного света в растворах больших частиц дает возможность определить их радиус инерции. В этом случае  $P(\theta) \neq 1$ , и основное уравнение светорассеяния выглядит следующим образом (уравнение Дебая-Зимма):

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \cdot \overline{R_g^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 \cdot c$$

Для нахождения молекулярной массы, 2-го вириального коэффициента и радиуса инерции используют метод двойной экстраполяции, или диаграмму Зимма. Готовят серию растворов разной концентрации, и для каждого раствора измеряют интенсивность рассеяния под разными углами. Результаты светорассеяния представляют в виде зависимости  $Kc/R_\theta$  от  $\sin^2(\theta/2) + ac$ , где  $a$  – масштабная константа, выбираемая для удобства работы с графиком ( $a \cdot c_{\max} \approx 1$ ). Линию АВ получают экстраполяцией к нулевой концентрации, а линию AD – экстраполяцией к нулевому углу. Ордината точки А равна обратной молекулярной массе, из угла наклона прямой AD определяют 2-й вириальный коэффициент:

$$\operatorname{tg} \alpha = 2A_2$$

а из угла наклона прямой АВ – радиус инерции макромолекулы:

$$\frac{g_0}{A_0} = \frac{16\pi^2 n^2}{3\lambda^2} \langle \overline{R_g^2} \rangle,$$

где  $g_0 = \operatorname{tg} \varphi$

$$A_0 = 1/M$$

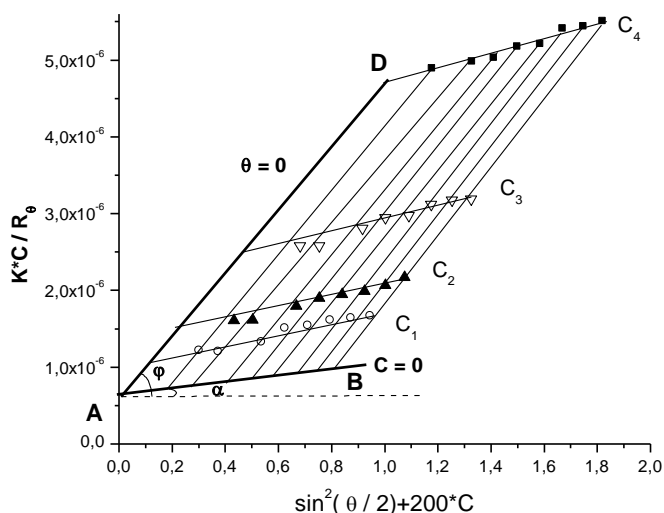


Диаграмма Зимма для раствора полистирола в толуоле.

В случае полидисперсных полимеров легко видеть, что метод светорассеяния дает величину средневесовой молекулярной массы:

$$\Delta R_\theta = \sum_i (\Delta R_i) = K \bar{M} c = K \sum_i M_i c_i$$

$$\bar{M} = \frac{\sum_i M_i c_i}{\sum_i c_i} = \bar{M}_w$$

### Динамическое светорассеяние.

В методе статического светорассеяния измеряется средняя интенсивность рассеянного света, которая определяется средней величиной флуктуации концентрации. Динамическое светорассеяние позволяет определить время жизни флуктуации. Флуктуация концентрации возникает и рассасывается благодаря диффузии полимерных клубков. Поэтому время жизни флуктуации связано с величиной коэффициента трансляционной диффузии макромолекул.

В методе динамического светорассеяния измеряется корреляционная функция  $g_2(\tau)$ , из которой рассчитывается коэффициент диффузии  $D$ .

$$g_2(\tau) = 1 + C \left[ \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2$$

Уравнение, связывающее  $g_2(\tau)$  и  $D$ , аналитически не решается, поэтому его решают численно, например, с помощью разложения в ряд (метод кумулянтов) или методом регуляризации.

Коэффициент диффузии связан с гидродинамическим радиусом частицы уравнением Эйнштейна-Стокса:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

Для жестких сферических частиц, таких как, например, золи и латексы, гидродинамический радиус практически совпадает с геометрическим радиусом. Для полимерных клубков, которые не имеют сферической формы и могут быть частично протекаемы для растворителя, гидродинамический радиус является некоторым условным параметром, в отличие от радиуса инерции. Фактически, гидродинамический радиус – это радиус сферы, имеющей такой же коэффициент диффузии, как у исследуемых частиц.

В общем случае, растворы полимеров неидеальны, поэтому коэффициент диффузии зависит от концентрации:

$$D = D_0(1 + k_d c)$$

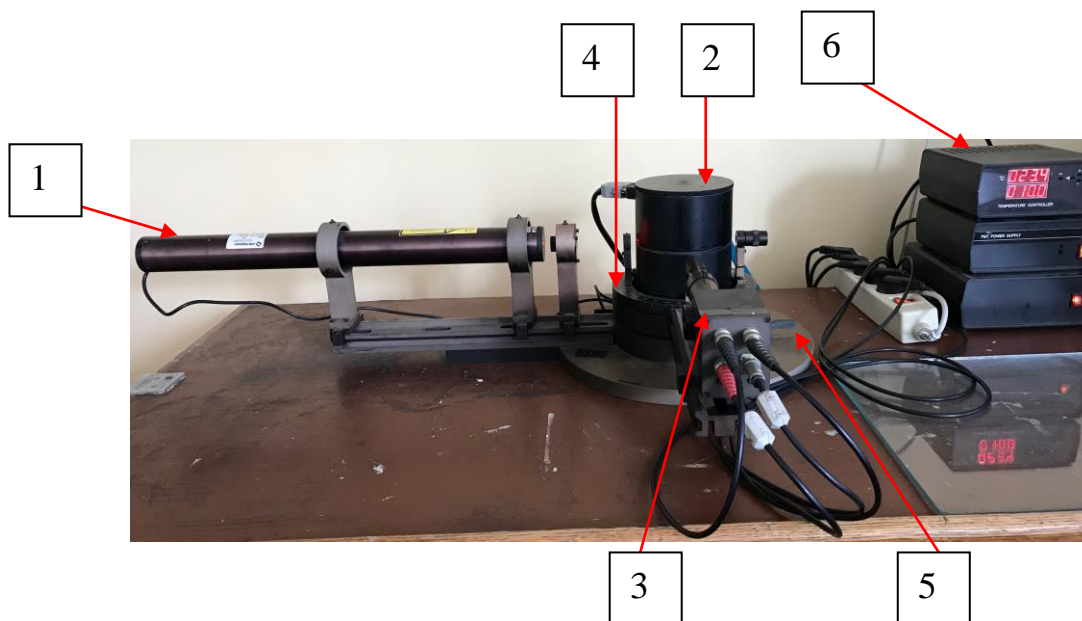
где  $k_d$  – параметр, определяющийся как термодинамическими, так и гидродинамическими взаимодействиями в растворе.

Для определения гидродинамического радиуса необходимо измерить коэффициенты диффузии в серии растворов разной концентрации, провести экстраполяцию на нулевую концентрацию, и полученную величину  $D_0$  подставить в уравнение Эйнштейна-Стокса.



## Описание прибора

Гониометр рассеянного лазерного света состоит из гелий-неонового лазера (1), кюветного отделения (2), фотоумножителя (ФЭУ) (3), поворотного столика (4), снабженного стопорным рычагом (5), блоков управления (6) и платы коррелятора, подключенной к USB-порту компьютера.



Лазер используется в качестве источника монохроматического вертикально поляризованного света. Луч падающего света сфокусирован по центру кюветы, помещаемой в кюветное отделение. Кюветное отделение заполняется иммерсионной жидкостью, имеющей показатель преломления близкий к показателю преломления материала кюветы (в данном приборе иммерсионной жидкостью служит толуол). Поскольку рассеивается только очень небольшая доля падающего излучения, для измерения интенсивности рассеянного света используется ФЭУ, который многократно усиливает сигнал. ФЭУ может перемещаться в горизонтальной плоскости вокруг рабочей кюветы, что позволяет измерять интенсивность света, рассеянного под разными углами. Сигнал с ФЭУ попадает на коррелятор и обрабатывается при помощи программы “Photocor-FC”.

## Порядок работы на гониометре.

Включение и выключение прибора производится лаборантом!

Внимание! В процессе работы необходимо следить за чистотой рабочих поверхностей кювет. Малейшие загрязнения или царапины внесут большую ошибку в результаты измерений.

1. Снять крышку с кюветного отделения.
2. Взять кювету с исследуемым раствором (или растворителем) за верхнюю часть, аккуратно протереть специальной безворсовой салфеткой, вставить ее сверху в тefлоновую муфту кюветного отделения и закрепить так, чтобы крышка кюветы находилась на одном уровне с металлическими штырьками муфты.
3. Закрыть кюветное отделение крышкой.
4. Отпустить стопорный рычаг поворотного столика, повернув его в горизонтальной плоскости до упора от себя.
5. Повернуть ФЭУ на нужный угол. Для этого взять рукой кожух ФЭУ за нижнюю часть и поворачивать, пока метка «0» на подвижной части поворотного столика не совпадет с меткой требуемого угла на неподвижной части.
6. Зафиксировать ФЭУ, повернув стопорный рычаг до упора к себе.
7. Произвести необходимые измерения и вычисления с помощью программы “ Photocor-FC ”.

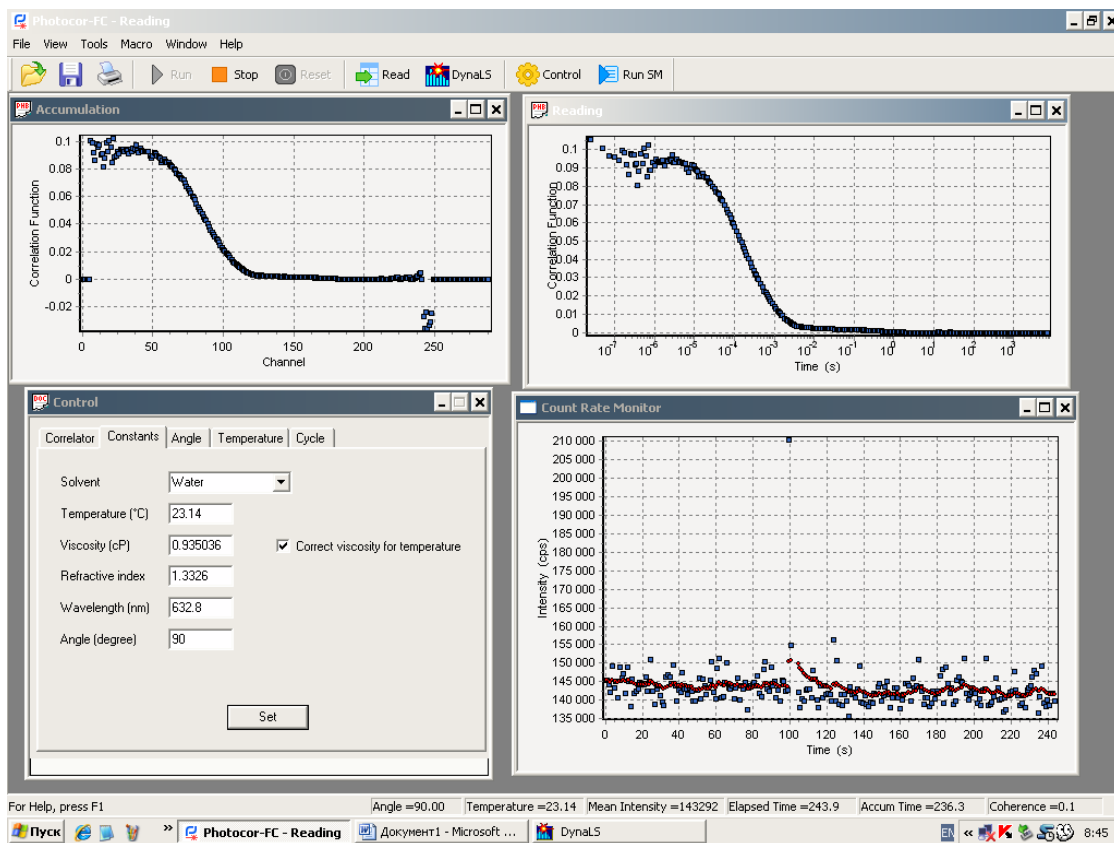
Если в ходе выполнения работы требуется изменить угол рассеяния, повторить операции № 4-7.

8. Снять крышку кюветного отделения.
9. Вынуть кювету, одной рукой аккуратно поднимая ее за верхнюю часть и слегка поворачивая по часовой стрелке, а другой придерживая муфту кюветного отделения за металлические штырьки.
10. Тщательно и аккуратно протереть кювету от толуола специальной салфеткой, поставить на стеклянную подставку.
11. Закрыть кюветное отделение.

## Программа “ Photocor-FC ”.

Программа запускается двойным щелчком по значку “ Photocor-FC ” на рабочем столе компьютера.

### Главное окно программы.



Главное окно программы состоит из нескольких частей. В верхней части окна расположена **панель кнопок**, которая содержит кнопки управления коррелятором (Run, Stop, Reset) и кнопки обработки результатов (Read, DynaLS). Кроме того, главное окно программы содержит **клиентские окна**, которые по мере необходимости вызываются в главное окно.

### Панель кнопок.

Кнопка Reset обнуляет показания коррелятора.

Кнопка Run запускает процесс измерения.

Кнопка Stop останавливает коррелятор без сброса показаний.

Кнопка Read позволяет считывать показания коррелятора, результат появится на экране в окне Reading.

Кнопка DynaLS запускает программу математической обработки корреляционной функции, записанной в окне Reading, по методу регуляризации. Результат появится в окне DynaLS.

В главном окне могут размещаться следующие *клиентские окна* программы:

1. Окно *Accumulation* для наблюдения за накоплением корреляционной функции в корреляторе.
2. Окно *Count Rate Monitor* для контроля за интенсивностью рассеяния. В нижней части окна находится счетчик, показывающий время накопления сигнала (Time) в секундах.
3. Окно *Reading*, в котором отображается корреляционная функция, считанная из памяти коррелятора в память компьютера для обработки. Корреляционная функция появляется в окне при нажатии кнопки Read, при этом процесс накопления сигнала не останавливается. В нижней части главного окна программы указано время накопления (Accum time) в секундах и значение средней интенсивности рассеянного света за этот промежуток времени (Mean Intensity). Интенсивность рассеянного света измеряется в фотоотчетах в секунду – counts per second (cps).
4. Окно *Control*, в котором пользователь должен установить параметры эксперимента. Окно содержит сведения о режиме работы коррелятора (вкладка Correlator); температуре, длине волны лазерного света, угле рассеяния, вязкости и показателе преломления растворителя (вкладка Constants). Угол рассеяния (в градусах) необходимо ввести в строку Angle. Растворитель выбирается из раскрывающегося списка Solvent. Параметры растворителя устанавливаются автоматически. Новые параметры вступают в силу при нажатии кнопки ОК.

Выход из программы осуществляется аналогично выходу из любого приложения Windows. На вопрос программы, сохранить ли сделанные изменения, следует ответить No.

Программа *DynaLS* проводит математическую обработку измеренной корреляционной функции методом регуляризации. Результаты получают в виде распределений по скоростям релаксации, временам релаксации, коэффициентам диффузии или гидродинамическим радиусам. Координаты максимумов функций распределения приводятся в столбце “Position”.

