

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1960

Том 2

№ 1

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ
НА СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ**

Ю. Я. Колбовский

Угловое распределение рассеянного света для полидисперсной системы определяется следующим выражением [1]:

$$P(\theta) = \frac{\int_0^{\infty} N Q(N) P_N(\theta) dN}{\int_0^{\infty} N Q(N) dN}. \quad (1)$$

Здесь $P_N(\theta)$ — угловое распределение для монодисперсной системы со степенью полимеризации N , $Q(N)$ — нормированная функция распределения по степени полимеризации.

Как известно, в случае нефракционированных полимеров, полученных при радикальной полимеризации в отсутствие вторичных эффектов, справедлива формула распределения Бреслера — Френкеля [2]:

$$Q(N) = pae^{-aN} + (1-p)\alpha^2 Ne^{-aN}, \quad (2)$$

где p — вероятность любого обрыва цепи, кроме рекомбинации; $(1-p)$ — вероятность обрыва путем рекомбинации; α — параметр распределения.

Для средневесовой степени полимеризации \bar{N}_{ω} легко получить:

$$\bar{N}_{\omega} = \int_0^{\infty} N Q(N) dN = \frac{2-p}{\alpha}, \quad (3)$$

откуда (2) принимает вид:

$$Q(N) = \frac{p(2-p)}{\bar{N}_{\omega}} e^{-aN} + \frac{(1-p)(2-p)^2}{\bar{N}_{\omega}^2} Ne^{-aN}, \quad (4)$$

Конкретный расчет углового распределения $P(\theta)$ рассеянного света по формуле (1) требует определенных модельных представлений о структуре полимерных молекул.

Для гауссовых клубков [3]:

$$P_N(\theta) = \frac{2}{(Nu)^2} [Nu - 1 + e^{-Nu}]. \quad (5)$$

Здесь $u = \mu^2 b^2 / 6$, b — длина статистического элемента клубка, $\mu = 4\pi / \lambda \sin \theta / 2$. В этом случае громоздкие, но несложные расчеты дают следующую формулу, полученную без каких-либо дополнительных приближений:

$$P(\theta) = \frac{2}{(\bar{N}_{\omega} u)^2} \cdot \left[\frac{p(2-p) + \bar{N}_{\omega} u}{(2-p) + N_{\omega} u} \cdot \bar{N}_{\omega} u - p(2-p) \ln \left(1 + \frac{\bar{N}_{\omega} u}{2-p} \right) \right]. \quad (6)$$

Сравним теперь угловое распределение рассеянного света для полидисперсной системы (6) с угловым распределением для монодисперсной системы, имеющей степень полимеризации, равную средневесовой степени полимеризации нашей полидисперсной системы, т. е. в формуле (5) надо положить $N = \bar{N}_\omega$

$$P_{\bar{N}_\omega}(\theta) = \frac{2}{(\bar{N}_\omega u)^2} \cdot \left[\bar{N}_\omega u - 1 + e^{\bar{N}_\omega u} \right]. \quad (7)$$

Анализ формул (6) и (7) приводит к выводу, что полидисперсность уменьшает интенсивность рассеянного света, хотя и не изменяет значительно характера зависимости от угла рассеяния.

Функция $P_{\bar{N}_\omega}^{-1}(\theta)$ имеет асимптоту

$$y = \frac{1}{2} (\bar{N}_\omega u + 1). \quad (8)$$

Функция $P^{-1}(\theta)$ имеет асимптоту

$$y = \frac{1}{2} [\bar{N}_\omega u + (2 - p)(1 - p)]. \quad (9)$$

Таким образом, действительно по наклону асимптоты можно получить значение средневесового молекулярного веса для полидисперсных сред. Отрезок, отсекаемый этой асимптотой на оси $P(\theta)$, позволяет, кроме того, вычислить вероятность обрыва полимерной цепи путем рекомбинации, если заранее известно, что для полимера справедливо распределение Бреслера — Френкеля. Следовательно, метод светорассеяния может быть применен не только для определения характеристических размеров молекул полимеров, но и для вычисления соотношения между рекомбинационными и всеми прочими механизмами обрыва цепной реакции полимеризации.

Дебаевскую кривую (7) обычно характеризуют отношением начального наклона S_0 к наклону асимптоты S_∞ . Для монодисперсной системы гауссовых клубков $S_0/S_\infty = 2/3$ Бенуа [1] показал, что полидисперсность полимеров увеличивает это отношение.

Действительно, из (6) для малых $\bar{N}_\omega u$ получаем

$$P^{-1}(\theta) = 1 + (\bar{N}_\omega u) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{(3 - 2p)}{(2 - p)^2} \quad (10)$$

вместо

$$P_{\bar{N}_\omega}^{-1}(\theta) = 1 + \frac{1}{3} (\bar{N}_\omega u) \quad (11)$$

для дебаевской кривой. Поэтому в нашем случае

$$S_0/S_\infty = \frac{4(3 - 2p)}{3(2 - p)^2}. \quad (12)$$

Следовательно, отношение S_0/S_∞ тоже зависит от вероятности обрыва цепи путем рекомбинации и изменяется от единицы (при $p = 0$) до $4/3$ (при $p = 1$). Разумеется, все вышеизложенное справедливо только для плохих растворителей, где влияние полидисперсности не маскируется влиянием объемных эффектов [4].

Выводы

1. Вычислено угловое распределение рассеянного света для полидисперсных гауссовых клубков в случае полимеров, полученных при радикальной полимеризации в отсутствие вторичных эффектов.

2. Показано, что метод светорассеяния в растворах полимеров может быть применен для вычисления соотношения между рекомбинационным и всеми прочими механизмами обрыва цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Веноит, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
2. С. В. Бреслер, С. Е. Френкель, Ж. техн. физики, 25, 2163, 1955.
3. Р. Дебуе, J. Phys. Coll. Chem., 51, 18, 1947.
4. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.

EFFECT OF POLYDISPERSITY ON THE LIGHT SCATTERING OF POLYMER SOLUTIONS

Yu. Ya. Kolbovskii

Summary

The angular distribution of light scattering for polydisperse Gaussian coils has been calculated for the case of polymers obtained by radical polymerization in the absence of secondary effects (Bresler—Frenkel molecular weight distribution)

It has been shown that the light scattering method may be employed not only for determining the intrinsic sizes of the molecules, but for calculating the ratio between recombination and all other chain terminating mechanisms.
