

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ
НА СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ. II

Ю. Я. Колбовский

В работе [1] вычислено угловое распределение рассеянного света для полидисперсной системы гауссовых клубков. Рассматривался случай полимеров, полученных радикальной полимеризацией в отсутствие вторичных эффектов, т. е. с самого начала предполагалась справедливость молекулярно-весового распределения Бреслера — Френкеля [2].

Представляет большой интерес вычислить угловое распределение рассеянного света и для других полидисперсных систем гауссовых клубков. Так, для ряда нефракционированных полимеров справедливо распределение Шульца [3]:

$$Q(N) = \frac{((\beta + 2) / \bar{N}_\omega)^{\beta+1}}{\Gamma(\beta + 2)} N^{\beta+1} \exp \left[-(\beta + 2) \frac{N}{\bar{N}_\omega} \right]. \quad (1)$$

Здесь \bar{N}_ω — средневесовая степень полимеризации; β — параметр распределения; $\Gamma(\beta + 2)$ — гамма-функция.

Как известно, угловое распределение рассеянного света для полидисперсной системы определяется следующим выражением:

$$P(\theta) = \frac{\int_0^\infty N Q(N) P_N(\theta) dN}{\int_0^\infty N Q(N) dN}. \quad (2)$$

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

Для гауссовых клубков:

$$P_N(\theta) = \frac{2}{(Nu)^2} [Nu - 1 + e^{-Nu}]. \quad (3)$$

Здесь $u = \mu^2 b^2 / 6$, b — длина статистического элемента клубка,

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta / 2. \quad (4)$$

В интересующем нас случае распределения Шульца после громоздкого расчета получаем следующую формулу, полученную без каких-либо дополнительных приближений:

$$P(\theta) = \frac{2}{\bar{N}_\omega u} - \frac{2}{(\bar{N}_\omega u)^2} \left(\frac{\beta + 2}{\beta + 1} \right) + \frac{2}{(\bar{N}_\omega u)^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{\bar{N}_\omega u}{\beta + 2} \right)^{\beta+1}} \left(\frac{\beta + 2}{\beta + 1} \right). \quad (5)$$

Сравним теперь угловое распределение рассеянного света для полидисперсной системы с угловым распределением для монодисперсной си-

стемы, имеющей степень полимеризации, равную средневесовой степени полимеризации нашей полидисперсной системы, т. е. в формуле (3) надо положить $N = \bar{N}_\omega$,

$$P_{\bar{N}_\omega}(\theta) = \frac{2}{(\bar{N}_\omega u)^2} [\bar{N}_\omega u - 1 + e^{-\bar{N}_\omega u}]. \quad (6)$$

Любопытно отметить, что полидисперсность с распределением (1) очень мало влияет на интенсивность рассеянного света. Особенно это заметно, когда β достаточно велико. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \frac{\beta+2}{\beta+1} &\approx 1, \\ \left(1 + \frac{\bar{N}_\omega u}{\beta+2}\right)^{-(\beta+1)} &\approx e^{-\bar{N}_\omega u}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

и формула (5) полностью совпадает с (6).

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

$$P^{-1}(\theta) = \frac{1}{2} \bar{N}_\omega u + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta+2}{\beta+1} \right). \quad (8)$$

Отрезок, отсекаемый асимптотой на оси $P^{-1}(\theta)$, позволяет определить параметр β распределения Шульца.

При малых $\bar{N}_\omega u$ имеем:

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\beta+3}{\beta+2} \right) \bar{N}_\omega u. \quad (9)$$

Удобно охарактеризовать угловое распределение рассеянного света отношением наклона асимптоты к начальному наклону для кривой $P^{-1}(\theta)$.

Бенуа [4] показал, что в общем случае

$$S_\infty / S_0 = \frac{3}{2} \frac{\bar{N}_\omega}{\bar{N}_z}, \quad (10)$$

где

$$\bar{N}_z = \frac{1}{\bar{N}_\omega} \int_0^\infty N^2 Q(N) dN. \quad (11)$$

Так как всегда $\bar{N}_z \geq \bar{N}_\omega$, то отношение S_∞ / S_0 может принимать значения в пределах от 0 до $\frac{3}{2}$. Максимальное значение S_∞ / S_0 , равное $\frac{3}{2}$, получается для монодисперсной системы гауссовых клубков. Для молекулально-весового распределения Бреслера — Френкеля S_∞ / S_0 принимает значения от $\frac{3}{4}$ до 1 [1]. И, наконец, в случае распределения Шульца

$$S_\infty / S_0 = \frac{3}{2} \frac{(\beta+2)}{(\beta+3)}, \quad (12)$$

т. е. для этого распределения S_∞ / S_0 может изменяться от 1 (при $\beta = 0$) до $\frac{3}{2}$ (при очень больших β , когда, как уже было отмечено, рассеяние света полидисперсной системой не отличается от рассеяния монодисперсной).

Таким образом, три случая — монодисперсная система, полидисперсность по Бреслеру — Френкелю, полидисперсность по Шульцу — дают разные значения для отношения наклона асимптоты кривой $P^{-1}(\theta)$ к ее начальному наклону. Следовательно, метод светорассеяния может быть применен для однозначного определения вида функции распределения, а затем уже и для определения параметра распределения.

До сих пор мы ограничивались нефракционированными полимерами. Для фракционированных полимеров справедливо гауссово распределение по степени полимеризации:

$$Q(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(N-\bar{N}_0)^2}{2\sigma^2}}. \quad (13)$$

В этом случае

$$S_\infty / S_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\beta^2}{1 + \beta^2}, \quad (14)$$

где $\beta = \bar{N}_\omega / \sigma$.

Интервал изменения S_∞ / S_0 охватывает все возможные значения: от 0 (при $\beta = 0$) до $3/2$ (при очень больших β). Следовательно, измерение отношения S_∞ / S_0 для фракционированных полимеров также дает значение параметра распределения.

Выводы

1. Получено угловое распределение рассеянного света для полидисперсных гауссовых клубков в случае молекулярно-весового распределения Шульца.

2. Показано, что величина отношения наклона асимптоты к начальному наклону кривой $P^{-1}(\theta)$ определяет вид молекулярно-весового распределения и позволяет найти параметр распределения.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
31 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Колбовский, Высокомолек. соед., 2, 85, 1960.
2. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 25, 2163, 1955.
3. С. Я. Френкель, Усп. наук. физ., 53, 161, 1954.
4. Н. Веноит, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.

EFFECT OF POLYDISPERSITY ON THE LIGHT SCATTERING OF POLYMER SOLUTIONS. II

Yu. Ya. Kolbovskii

Summary

The angular distribution of scattered light has been calculated for polydisperse Gaussian coils in the case of the Schultz molecular weight distribution. The light scattering method has been shown to be applicable for determining the type of molecular weight distribution and the distribution parameter.