Том 2 **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** № 8
1960

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ. III

Ю. Я. Колбовский

В работах [1, 2] было вычислено угловое распределение рассеянного света для полидисперсных систем гауссовых клубков. Настоящее сообщение содержит аналогичный расчет для полидисперсных систем жестких полимерных молекул-палочек.

Пусть $Q(N)$ — нормированное распределение по степени полимеризации. Введем, как обычно, моменты функции распределения $Q(N)$:

$$\overline{N}_k = \frac{\int\limits_0^\infty Q(N)\, N^k dN}{\int\limits_0^\infty Q(N)\, N^{k-1} dN}. \tag{1}$$

Как известно, для монодисперсной системы палочек, шириной которых можно пренебречь по сравнению с длиной световой волны, угловое распределение рассеянного света определяется выражением [3, 4]:

$$P_N(\theta) = \frac{1}{uN}\int\limits_0^{2uN} \frac{\sin x}{x}\, dx - \left(\frac{\sin uN}{uN}\right)^2, \tag{2}$$

где $u = (2\pi/\lambda')b \sin\theta/2$; λ' — длина световой волны в растворе; b — длина мономерного звена.

Для полидисперсной системы полимерных молекул имеем [5]:

$$P(\theta) = \frac{1}{\overline{N}_1}\int\limits_0^\infty N Q(N)\, P_N(\theta)\, dN. \tag{3}$$

При разложении $P_N(\theta)$ в ряд первые члены ряда будут иметь вид:

$$P_N(\theta) = 1 - \frac{1}{9}u^2N^2 + \ldots \tag{4}$$

Из (3) и (4) получаем первые члены ряда для полидисперсной системы палочек:

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{9}u^2\overline{N}_3\cdot\overline{N}_2 \tag{5}$$

или

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{1}{9}u^2\overline{N}_3\cdot\overline{N}_2 \tag{6}$$

Из этого выражения следует, что измерение начального наклона кривой $P^{-1}(\theta)$ дает величину $\overline{N}_3\cdot\overline{N}_2$.

Кривая $P_N(\theta)$ не имеет асимптоты. Однако можно показать, что при больших значениях uN ее можно хорошо аппроксимировать функцией:

$$P_N(\theta) = \frac{\pi}{2uN} - \frac{1}{2(uN)^2}. \tag{7}$$

Из (3) и (7) имеем далее:

$$P(\theta) = \frac{\pi}{2u\overline{N}_1} - \frac{1}{2u^2\overline{N}_1\cdot\overline{N}_0} \tag{8}$$

или

$$P^{-1}(\theta) = \frac{2}{\pi^2}\cdot\frac{\overline{N}_1}{\overline{N}_0} + \frac{2\overline{N}_1}{\pi}u. \tag{9}$$

Таким образом, для полидисперсной системы палочек метод светорассеяния позволяет определить следующие величины: ($\overline{N}_3\cdot\overline{N}_2$) — по начальному наклону кривой светорассеяния (6); $\overline{N}_1$ — по наклону кривой светорассеяния при больших углах рассеяния (9); $\overline{N}_0$ по отрезку, отсекаемому кривой (9) на оси ординат.

Рассмотрим далее конкретные молекулярно-весовые распределения. Как известно [6], распределение Бреслера-Френкеля имеет вид:

$$Q(N) = p\alpha e^{-\alpha N} + (1-p)\,\alpha^2 N e^{-\alpha N}, \tag{10}$$

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

Громоздкие расчеты, здесь опущенные, позволяют из (2), (3), (10) получить следующую формулу:

$$P(\theta) = \frac{1}{\overline{N}_1 u}\left[\operatorname{arc\,tg}\frac{2u}{\alpha} - \frac{p\alpha}{4u}\ln\left(1+\frac{4u^2}{\alpha^2}\right)\right]. \tag{11}$$

Так как

$$\overline{N}_1 = \frac{2-p}{\alpha}, \tag{12}$$

то

$$P(\theta) = \frac{1}{\overline{N}_1 u}\left[\operatorname{arc\,tg}\frac{2\overline{N}_1 u}{2-p} - \frac{p(2-p)}{4\overline{N}_1 u}\ln\left(1+\frac{4u^2\overline{N}_1^2}{(2-p)^2}\right)\right]. \tag{13}$$

При малых $\overline{N}_1 u$ имеем:

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \overline{N}_1^2 u^2 \frac{2(4-3p)}{3(2-p)^3}. \tag{14}$$

Для других молекулярно-весовых распределений можно получить индикатрису светорассеяния лишь в виде ряда. Воспользуемся тем, что (2) можно представить в виде:

$$P_N(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k+1}\frac{2^{2k-1}(uN)^{2k-2}}{(2k)!(2k-1)}. \tag{15}$$

Тогда для любого молекулярно-весового распределения получаем:

$$P(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k+1}\frac{2^{2k-1}\cdot u^{2k-2}}{(2k)!\,(2k-1)}\cdot\overline{N}_{2k-1}\cdot\overline{N}_{2k-2}\cdots\cdot\overline{N}_2, \tag{16}$$

Рассмотрим распределение Шульца [7]:

$$Q(N)=\frac{\left(\frac{\beta+2}{\overline{N}_1}\right)^{\beta+1}}{\Gamma(\beta+2)}N^{\beta+1}\exp\left[-(\beta+2)\frac{N}{\overline{N}_1}\right], \tag{17}$$

где β — параметр распределения. Для него получаем:

$$P(\theta)=\frac{1}{\Gamma(\beta+3)}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k+1}\frac{2^{2k-1}\cdot\Gamma(2k+\beta+1)}{(2k)!\,(2k-1)}\cdot\left(\frac{u\overline{N}_1}{\beta+2}\right)^{2k-2}. \tag{18}$$

Первые члены ряда имеют вид:

$$P(\theta)=1-\frac{2^3}{4!3}\cdot\frac{\Gamma(\beta+5)}{\Gamma(\beta+3)}\cdot\left(\frac{u\overline{N}_1}{\beta+2}\right)^2+\frac{2^5}{6!5}\cdot\frac{\Gamma(\beta+7)}{\Gamma(\beta+3)}\cdot\left(\frac{u\overline{N}_1}{\beta+2}\right)^4-\ldots \tag{19}$$

Исходя из разложения Бореля, можно для $P(\theta)$ получить асимптотический ряд:

$$P(\theta)=1-\frac{2^3}{4!3}\cdot\frac{\Gamma(\beta+5)}{\Gamma(\beta+3)}\cdot\frac{1}{(u\overline{N}_1)^2}+\frac{2^5}{6!5}\cdot\frac{\Gamma(\beta+7)}{\Gamma(\beta+3)}\cdot\frac{1}{(u\overline{N}_1)^4}-\ldots \tag{20}$$

Распределение Лансинга — Крамера имеет вид [8, 9]:

$$Q(N)=\frac{e^{\beta^2/4}}{\beta\sqrt{\pi}\overline{N}_1}\exp\left[-\left(\frac{1}{\beta}\ln\frac{N}{N_0}\right)^2\right], \tag{21}$$

где

$$N_0=\overline{N}_1\cdot e^{-3/4\beta^2},\quad 0<\beta<\infty.$$

В этом случае

$$P(\theta)=\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k+1}\cdot\frac{2^{2k-1}(u\overline{N}_1)^{2k-2}}{(2k)!\,(2k-1)}\cdot e^{\frac{\beta^2}{2}(k-1)(2k-1)}. \tag{22}$$

Выводы

Рассмотрено влияние полидисперсности на светорассеяние растворами жестких полимерных молекул-палочек. Вычислена индикатриса светорассеяния для различных молекулярно-весовых распределений.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию 7 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Колбовский, Высокомолек. соед., 2, 85, 1960.
2. Ю. Я. Колбовский, Высокомолек. соед., 2, 825, 1960.
3. Ch. Sadron, J. Polymer Sci., 12, 69, 1954.
4. B. H. Zimm, R. S. Stein, P. Doty, Polymer Bull., 1, 90, 1945.
5. H. Benoit, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
6. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 25, 2163, 1955.
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики. 29, 1117, 1959.
8. K. E. Van Holde, J. W. Williams, J. Polymer Sci., 11, 243, 1953.
9. С. Я. Френкель, Усп. физ. наук, 53, 161, 1954.

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

Yu. Ya. Kolbovskiĭ

Summary

The effect of polydispersity on light scattering by solutions of rigid polymer molecular rods has been examined. The light scattering indicatrix for various molecular weight distributions has been calculated.