

УДК 541(64+24):535.5

# ИЗМЕРЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

© 1995 г. В. В. Клюбин

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 01.04.94 г.

Предложен новый метод определения ММР полимеров, основанный на изучении динамического светорассеяния разбавленных растворов. Рассмотрены условия, при которых этот метод не требует предварительной калибровки по набору монодисперсных фракций. Предложен способ математической обработки автокорреляционной функции фототока, возбуждаемого светом, рассеянным полимерными клубками. С помощью машинных экспериментов найдено оптимальное значение параметра регуляризации, используемого в процедуре расчета ММР, в зависимости от погрешности измерения автокорреляционной функции. Выполнены измерения ММР трех образцов ПММА в смешанном растворителе (МЭК-изопропанол). Результаты измерений достаточно хорошо совпадают с ММР, полученным с помощью метода ГПХ.

Для измерения ММР полимеров в настоящее время чаще всего используют вискозиметрию или ГПХ [1 - 3]. Эти способы идеологически близки. Они основаны на одном и том же соотношении Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\gamma}, \quad (1)$$

связывающим характеристическую вязкость раствора полимера  $[\eta]$  с его молекулярной массой  $M$ . В выражение (1) входят два параметра  $K_{\eta}$  и  $\gamma$ , которые не зависят от ММ полимера, но изменяются при изменении характера взаимодействия полимера с растворителем. На практике эти параметры определяют экспериментально, используя набор монодисперсных полимеров (узких фракций) различной ММ. Недостатком указанных методов является необходимость определять значения постоянных уравнения (1) для каждой новой системы полимер-растворитель. Кроме того, для полимеров, которые сорбируются материалом колонок хроматографа, метод ГПХ неприменим вообще.

От таких недостатков в определенной степени свободен метод динамического светорассеяния (ДС), которому посвящена настоящая работа. С помощью метода (его называют также методом лазерного рассеяния, методом корреляционной спектроскопии, методом корреляции фотонов, методом оптического смещения, методом рэлеевской спектроскопии и т.п.) при определенных условиях можно измерять ММР полимеров без предварительной калибровки. Метод ДС в настоящее время активно используется для измерения дисперсного состава различных коллоидных систем, таких как латексы [7 - 14], мелкодисперсные порошки, мицеллы ПАВ, микроэмulsionи [15 - 17],

гели, золи, биологические клетки, вирусы, белки, бактерии, эритроциты [18 - 25]. Этот метод уже достаточно давно применяют для изучения диффузионных характеристик и гидродинамических размеров полимерных клубков в различных растворителях [26 - 34]. Для измерения ММР полимеров динамическое светорассеяние практически не используется, хотя в литературе имеется ряд работ [35 - 41], посвященных данному вопросу. Это связано со сложностью интерпретации информации, получаемой методом ДС [42] в случае растворов протяженных полимерных цепей.

В методе ДС измеряется спектральный состав или корреляционная функция рэлеевской компоненты света, рассеянного макромолекулами, находящимися в растворе. Исследуемый раствор заливают в кювету, через которую пропускают свет лазера. Рассеянный свет регистрируется фотомножителем. На фотокатоде приемника происходит смещение спектральных составляющих рассеянного света как на квадратичном детекторе [4]. Свет, рассеянный макромолекулами, приобретает дополнительный сдвиг частоты вследствие эффекта Доплера, возникающего при рассеянии на объектах, испытывающих броуновское перемещение в жидкости. Для неразветвленного полимера, в котором все молекулы имеют одну и ту же ММ, рэлеевский спектр рассеяния света  $I(\omega)$  будет иметь вид функции Лоренца

$$I(\omega) = \frac{B\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (2)$$

с полушириной

$$\Gamma = Dq^2. \quad (3)$$

Здесь  $B$  – коэффициент, связанный с рассеивающей способностью полимерных клубков;  $D$  – коэффициент диффузии полимера;  $q$  – волновой вектор, определяемый выражением

$$q = \frac{4\pi}{\gamma} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (4)$$

В формуле (4)  $\lambda$  – представляет собой длину волны света, возбуждающего рассеяние,  $n$  – показатель преломления растворителя,  $\theta$  – угол, под которым регистрируется рассеянный свет.

Коэффициент диффузии полимера связан с его ММ следующим образом:

$$D = KM^{-\beta}. \quad (5)$$

Параметры  $K$  и  $\beta$  зависят от характера взаимодействия полимера с растворителем, показатель степени  $\beta$  лежит в диапазоне от 0.33 до 1.00. Для  $\theta$ -растворителя  $\beta = 0.5$ , для плотных молекулярных клубков-глобул (плохой растворитель)  $\beta = 1/3$ , для набухших клубков (хороший растворитель)  $\beta = 1.0$ . Показатель степени  $\beta$  уравнения (5) связан с показателем степени  $\gamma$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка:

$$\beta = \frac{1 + \gamma}{3}. \quad (6)$$

Уравнения (3) и (5) дают способ измерения ММ монодисперсного полимера. Измерив полуширину  $\Gamma$  спектра рэлеевской компоненты рассеянного света, можно вычислить ММ такого полимера по формуле

$$M = \left( \frac{Kq^2}{\Gamma} \right)^{1/\beta}. \quad (7)$$

Для вычисления ММ полимера с помощью этого уравнения необходимо знать значения параметров  $K$  и  $\beta$ . Их можно определить так же, как и параметры уравнения Марка–Куна, используя набор образцов монодисперсных полимеров с различной ММ. Такой способ использовали ранее при анализе ММР [35, 36]. Однако метод динамического светорассеяния позволяет измерять ММР полимеров без предварительной калибровки. Для этого измерения ММР проводят в  $\theta$ -растворителе. В случае  $\theta$ -растворителя выражение (7), связывающее ММ полимера с полушириной спектра рассеянного света, записывается так

$$M = \frac{K_\theta q^4}{\Gamma^2}. \quad (8)$$

В случае полимеров, имеющих широкое ММР, спектр рассеянного света может быть записан в

виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$I(\omega) = \int_0^\infty B(\Gamma) \frac{\Gamma d\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}, \quad (9)$$

в котором  $B(\Gamma)$  является функцией распределения компонент рассеянного света по их полуширине  $\Gamma$  (данная величина пропорциональна площади под спектральной кривой для данной компоненты). Решив это уравнение относительно  $B(\Gamma)$ , можно найти функцию ММР.

В последнее время на практике чаще используются не анализаторы спектров, а цифровые корреляторы, измеряющие автокорреляционную функцию  $C(t)$  флюктуаций тока фотоприемника, возбуждаемого рассеянным светом. Эта функция может быть записана в виде системы линейных алгебраических уравнений

$$C(\tau_i) = \sum_{j=1}^n B(\Gamma_j) \exp(\Gamma_j \tau_i), \quad (10)$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, k$  – число точек, в которых проводятся измерения корреляционной функции.

Результатом решения системы линейных алгебраических уравнений является функция распределения интенсивностей фототока  $B(\Gamma_j)$ , которая позволяет рассчитать массовые доли фракций полимера, входящих в исследуемое распределение [33]

$$w(M_i) = \left( \sum_{j=1}^n \frac{B(\Gamma_j)}{M_j f_j} \right)^{-1} \frac{B(\Gamma_i)}{M_i f_i}. \quad (11)$$

Здесь  $f$  – представляет собой форм-фактор полимерного клубка, который определяется выражением

$$f = \frac{2}{x^2} (\exp(-X) + X - 1), \quad (12)$$

где  $X = q^2 R_i^2$  ( $R_i$  – радиус инерции клубка).

Радиус инерции может быть определен в опытах по измерению углового распределения интенсивности рассеянного света. В методе динамического светорассеяния определяется гидродинамический радиус рассеивателя  $R_r$ . Гидродинамический размер гибких клубкообразных молекул зависит от их проницаемости, взаимодействия сегментов молекулы между собой и с молекулами растворителя. Для пересчета гидродинамических размеров в  $R_r$  необходимо использовать подходящую гидродинамическую модель исследуемого полимера в растворе [1, 43]. Так, для  $\theta$ -растворителя, в котором полимерные молекулы находятся в виде

гауссовских клубков, радиус инерции можно вычислить с помощью выражения [1, 37]

$$R_u = 1.5 R_r = \left( \frac{1.5 k_B T}{6\pi\eta} \right) \frac{q^2}{\Gamma}, \quad (13)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\eta$  – вязкость растворителя.

При вычислении значений ММ фракций полимера с помощью выражения (8) необходимо знать величину  $K_\theta$ . В методе динамического светорассеяния эту величину можно определить путем измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света в области малых углов. Такие измерения позволяют получить значение  $M_w$  полимера [1, 44, 45]. По определению

$$M_w = \sum_{i=1}^n w(M_i) M_i. \quad (14)$$

Подставив значение  $M$  из выражения (7) в уравнение (11), получим

$$w(M_i) = \left( \sum_{j=1}^n \frac{B(\Gamma_j)}{f_j} \Gamma_j^{1/\beta} \right)^{-1} \frac{B(\Gamma_i) \Gamma_i^{1/\beta}}{f_i}. \quad (15)$$

Далее используя формулы (7), (14) и (15), имеем

$$K = \frac{M_w^\beta}{q^2} \left( \sum_{j=1}^n \frac{B(\Gamma_j)}{f_j} \Gamma_j^{1/\beta} \right)^\beta \left( \sum_{i=1}^n \frac{B(\Gamma_i)}{f_i} \right)^{-\beta}. \quad (16)$$

Для  $\theta$ -растворителя значения постоянной  $K_\theta$  можно вычислить с помощью более простого выражения

$$K_\theta = \frac{M_w^{0.5}}{q^2} \left( \sum_{j=1}^n \frac{B(\Gamma_j)}{f_j} \Gamma_j^2 \right)^{0.5} \left( \sum_{i=1}^n \frac{B(\Gamma_i)}{f_i} \right)^{-0.5}. \quad (17)$$

Все величины, входящие в это выражение, можно определить путем измерений на одном единственном образце полимера. Таким образом, при растворении полимера в  $\theta$ -растворителе возникает возможность измерения ММР без предварительной калибровки. Для этого сначала необходимо определить интенсивность света, рассеянного под малыми углами, и найти значение  $M_w$ , а затем измерить автокорреляционную функцию  $C(t)$  тока фотоумножителя, возбуждаемого светом, рассеянным под каким-либо углом (например,  $90^\circ$ ). Далее из корреляционной функции необходимо рассчитать значения компонент вектора решения  $B(\Gamma_i)$  и набора  $\Gamma_i$ . Компоненты вектора  $\Gamma_i$  используются для расчета молекулярной массы  $M_i$  фракций полимера с помощью

выражения (8); массовую долю фракций при  $\beta = 0.5$  вычисляют по формуле

$$w(M_i) = \left( \sum_{j=1}^n \frac{B(\Gamma_j)}{f_j} \Gamma_j^2 \right)^{-1} \frac{B(\Gamma_i)}{f_i} \Gamma_i^2. \quad (18)$$

Если нет возможности проводить измерения в  $\theta$ -растворителе, для расчета ММР используют выражения (7) и (15). При этом значения параметров  $K$  и  $\beta$  можно либо найти в литературе, либо определить путем калибровки по набору узких фракций полимера.

В любом случае исходными данными для расчета ММР являются наборы величин  $\Gamma_i$  и  $B(\Gamma_i)$ , получаемые из решения системы линейных алгебраических уравнений (10). Процедура решения этой системы осложняется тем, что корреляционная функция фототока измеряется с конечной точностью, а даже небольшие ошибки в исходных данных приводят к значительному отклонению получаемого результата от точного решения [46]. Для решения системы уравнений (10) можно использовать различные методы [47]. В данной работе использовался метод регуляризации, предложенный академиком Тихоновым [48, 49]. Этот метод позволяет получить приближенное решение системы уравнений (10), которое становится точным при стремлении к нулю погрешности измерения функции  $C(t)$  [46].

Метод состоит в нахождении решения, минимизирующего функционал

$$M^\alpha(B^\alpha, C) = \|AB^\alpha - C\|^2 + \alpha \|B^\alpha\|^2, \quad (19)$$

который отличается от обычного уравнения невязки присутствием дополнительного члена, пропорционального квадрату модуля вектора решения  $\|B^\alpha\|^2$ .

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  – параметр регуляризации. Введение его в процедуру решения уравнения (10) приводит к тому, что полученное решение становится сглаженным (поэтому иногда параметр регуляризации называют параметром сглаживания) и устойчивым к возмущениям величины  $C(t)$ . Сложность применения метода регуляризации состоит в правильном выборе параметра регуляризации. В настоящей работе значение этого параметра выбирается исходя из ошибок измерения корреляционной функции [33, 46, 50, 51].

Предложенный алгоритм решения системы уравнений (10) реализован в виде программы на языке ФОРТРАН применительно к персональным компьютерам, работающим в системе MS DOS. Для демонстрации возможностей предложенного метода обработки корреляционных функций выполнены машинные эксперименты, в которых с помощью ЭВМ моделировались условия измерения автокорреляционной функции

фототока при рассеянии света раствором полимера. Вначале задавалась функция ММР, исходя из которой рассчитывалась автокорреляционная функция  $C(t)$ . К вычисленной автокорреляционной функции добавлялся шум фототока (погрешность величины  $C(t)$ ) и полученная кривая обрабатывалась с помощью написанных программ. В результате решения обратной задачи вычислялось распределение интенсивностей  $B(\Gamma)$ , которое в дальнейшем пересчитывалось в ММР.

С помощью этих численных экспериментов найдена связь параметра регуляризации с погрешностью измерения автокорреляционной функции. На рис. 1 приведена относительная полуширина распределения  $\Delta\Gamma/\Gamma$ , рассчитанного из корреляционной функции, в зависимости от параметра  $\alpha$ . Корреляционные функции, используемые при расчете кривых рис. 1, соответствуют полимеру с узким исходным ММР и отличаются погрешностью измерения. Видно, что для каждой ошибки измерения существует оптимальное значение параметра регуляризации, которое соответствует минимуму кривой. При этом значении параметра регуляризации получается самое узкое ММР для данной ошибки измерения. Если параметр регуляризации выбрать меньше его оптимального значения, то в процессе решения могут получиться ложные компоненты ММР. Результаты численных экспериментов включены в программу обработки данных, и она автоматически выбирает нужное значение параметра регуляризации исходя из ошибок измерения автокорреляционной функции тока фотоприемника.

Разработанный способ измерения ММР полимеров использован для анализа ММР трех образцов ПММА. При измерениях низкомолекулярных ПММА (образец 1) полимер разбавлялся до концентрации 0.2 мас. %, высокомолекулярные образцы 2 и 3 разбавлялись до концентрации 0.05 мас. %. Образцы для измерений следует разбавлять до таких концентраций, при которых не будет проявляться взаимодействие соседних молекулярных клубков. Экспериментально это можно установить, выполнив несколько измерений корреляционных функций фототока при различных концентрациях полимера.

Измерения проводились с помощью коррелометра динамического светорассеяния "Coulter № 4" (фирма "Coultronics", Франция). Автокорреляционная функция по линии связи передавалась на персональный компьютер и обрабатывалась по разработанным программам. В результате этого были получены функции ММР, показанные на рис. 2 (кривые 1). В качестве растворителя использовалась смесь МЭК-изопропанол (объемное соотношение 0.55 : 0.45), которая при 23°C является θ-растворителем для ПММА [52].  $M_w$  полимера определялась с помощью фотометра

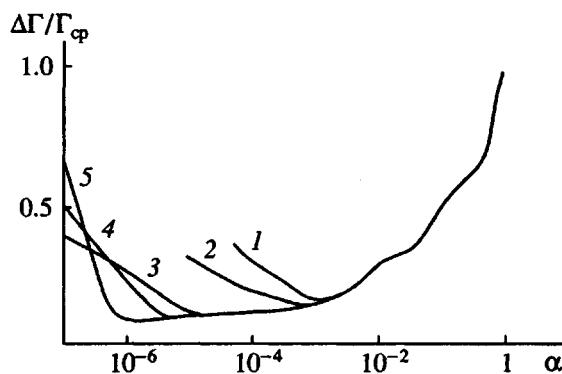


Рис. 1. Относительная полуширина распределения  $\Delta\Gamma/\Gamma$  в зависимости от параметра регуляризации  $\alpha$  для погрешности измерения автокорреляционной функции 3 (1); 1 (2); 0.5 (3); 0.3 (4) и 0.05% (5).

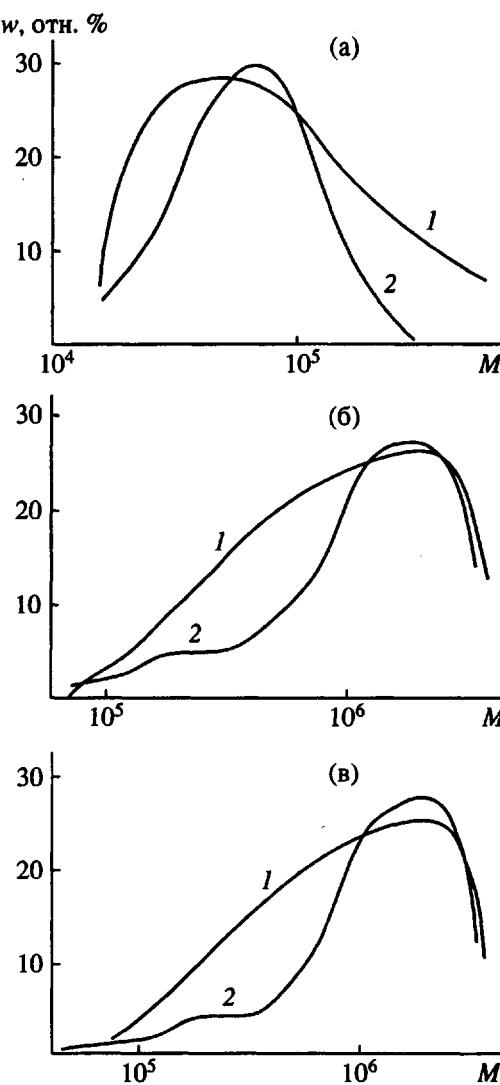


Рис. 2. ММР полиметилметакрилата, полученное с помощью методов ДС (1) и ГПХ (2). а - в – образцы 1 - 3 соответственно.

Параметры ММР образцов ПММА, полученные с помощью методов ДС и ГПХ

Образец, №	$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$	
	ДС	ГПХ	ДС	ГПХ
1	56	50	130	74
2	618	655	1434	1483
3	546	639	1387	1504

малоуглового светорассеяния [45] в области углов  $3^\circ - 10^\circ$ .

Параметры ММР, полученные с помощью метода динамического светорассеяния, приведены в таблице.

Эти результаты сопоставлены с параметрами ММР, полученными с помощью метода ГПХ. Гель-хроматограммы тех же самых образцов ПММА измерялись в толуоле при  $25^\circ\text{C}$  на хроматографе фирмы "Waters" (США). Значения коэффициентов уравнения (1), необходимые для обработки хроматограмм, были взяты из работы [52]. Полученные с помощью ГПХ функции ММР приведены на рис. 2 - 4 (кривые 2).

Из сопоставления данных таблицы и рис. 2 можно сделать следующие выводы. Во-первых, метод динамического светорассеяния может быть использован для измерения ММР полимеров, причем он не требует предварительной калибровки, если измерения проводятся в  $\theta$ -растворителе. Во-вторых, данные, полученные с помощью метода динамического светорассеяния, достаточно хорошо совпадают с результатами, полученными с помощью ГПХ.

Выражаю благодарность сотрудникам Научно-исследовательского института синтетического каучука им. С.В. Лебедева (Санкт-Петербург) Е.Г. Эренбург и М.А. Ереминой за помощь в проведении измерений ММР полимеров с использованием гель-хроматографа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекулы в растворах. М.: Наука, 1964.
- Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
- Developments in Chromatography-1 / Ed. by Knapman C.E.H., London: Appl. sci. publ., 1978.
- Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Камминса Г., Пайка Э. М.: Мир, 1978.
- Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Wiley, 1976.
- Chu B. Laser Light Scattering. New York: Acad. Press, 1974.
- Чечик О.С., Клюбин В.В. Опыт измерения диаметра частиц латексов. Л., 1986.
- Клюбин В.В., Круглова Л.А., Сахарова Н.А., Таллиер Ю.А. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52, № 3. С. 470.
- Bargeron C.B. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23, № 7. P. 379.
- McCally R.L., Bargeron C.B. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67, № 7. P. 3151.
- Bezot P., Ostrowsky N., Nesse-Bezot C. // Optics Comm. 1978. V. 25, № 1. P. 14.
- Derderian E.J., Mac-Rury T.B. // J. Dispers. Sci. and Technol. 1981. V. 2. № 2/3. P. 345.
- Dalberg P.S., Boe A., Strand K.A., Sikkeland T. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69, № 12. P. 5473.
- Kamo T., Nakamura K., Kawaguchi M., Takahashi A. // Polymer J. 1981. V. 13, № 11. P. 1037.
- Gracia A., Lachaise J. // J. de Phys. Lett. 1977. V. 38, № 2. P. 253.
- Карова С.А., Клюбин В.В., Соколов В.Н. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56, № 1. С. 54.
- Herb C.A., Berger E.J., Chang K. // Sci. and Eng. 1985. V. 53, № 1. P. 48.
- Schmitz K.S., Lu M., Gauntt J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78, № 8. P. 5059.
- Thomas J.C., Schurr J.M. // Optics Lett. 1979. V. 4, № 2. P. 222.
- Thomas J.C., Allison S.A., Schurr J.M., Holder R.D. // Biopolymers. 1980. V. 19, № 6. P. 1451.
- Клюбин В.В., Брагинская Т.Г., Кузнецов А.С., Безрукова А.Г., Коликов В.М. // Коллоид. журн. 1989. Т. 51, № 2. С. 376.
- Schurr J.M. // Crit. Revs. Biochem. 1974. V. 4, № 4. P. 371.
- Stock G.B. // Biophys. J. 1978. V. 22, № 1. P. 79.
- Soda K., Woda A. // Biophys. Chem. 1984. V. 20, № 3. P. 185.
- Schaefer D.W., Berne B.J. // Biophys. J. 1975. V. 15, № 8. P. 785.
- Forster S., Schmidt M., Antonietti M. // Polymer. 1990. V. 31, № 5. P. 781.
- VcDonnell M.E., Jamieson A.M. // J. Macromol. Sci., Phys. 1977. V. 13, № 1. P. 67.
- Berger H.R., Straube E. // Polymer. 1985. V. 26, № 8. P. 1212.
- Nemoto N., Makita Y., Tsunashima Y., Kurata M. // Macromolecules. 1984. V. 17, № 3. P. 425.
- Cha C.Y., Min K.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21, № 3. P. 807.
- Broun W., Stepanek P. // Macromolecules. 1988. V. 21, № 6. P. 1791.
- Kajiwara K., Burchard W. // Polymer. 1981. V. 22, № 12. P. 1621.
- Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 6. С. 1222.
- Akcasu A.Z. // Polymer. 1981. V. 22, № 9. P. 1169.
- Gulari E., Tsunashima Y., Chu B. // Polymer. 1979. V. 20, № 2. P. 347.
- Брагинская Т.Г., Клюбин В.В., Пискарева Е.П. // Препринт ЛИЯФ № 974. Л., 1984.
- Akcasu A.Z., Hau C.C. // Macromolecules. 1979. V. 12, № 2. P. 276.

38. Raczek J., Meyerhoff G. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 5. P. 1251.
39. Raczek J. // *Eur. Polym. J.* 1982. V. 18. № 5. P. 393.
40. Raczek J. // *Eur. Polym. J.* 1982. V. 18. № 4. P. 351.
41. Raczek J. // *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. № 7. P. 607.
42. Джеймисон А., МакДоннелл М. // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров. М.: Мир, 1982. С. 169.
43. Yamakawa H. *Modern Theory of Polymer Solutions*. New York: Harper and Row, 1971.
44. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимера. М.: Наука, 1973.
45. Егназаров А.Б., Лукина Е.В., Черняк М.И. // Каучук и резина. 1987. № 1. С. 43.
46. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Препринт ЛИЯФ № 855. Л., 1983.
47. Stock R.S., Ray W.Y. // *J. Polym. Sci.* 1985. V. 23. № 7. P. 1393.
48. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
49. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983.
50. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Тр. конф. "Интегральные уравнения в прикладном моделировании". Киев, 1983. С. 80.
51. Клюбин В.В. // Исследование воды и водных систем физическими методами. Л.: ЛГУ, 1989. С. 181.
52. Chinai S.N., Matlack J.D., Resnick A.L., Samuels R.J. // *J. Polym. Sci.* 1955. V. 17. № 85. P. 391.

## Determination of the Molecular Mass Distribution of Polymers by Method of Dynamic Light Scattering

V. V. Klyubin

*Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

**Abstract** – A new method is proposed for determination of the molecular mass distribution (MMD) of polymers, which is based on the dynamic light scattering (DLS) measurements in dilute polymer solutions. Under certain conditions, the method requires no preliminary calibration with respect to the set of monodisperse fractions. A procedure is developed for the mathematical treatment of the autocorrelation function of the photocurrent induced by light scattered from polymer coils. The optimum values of the regularization parameter involved in the MMD calculation is determined by computer simulation for various errors of the autocorrelation function measurements. The new method is used to measure the MMD of three PMMA samples in a mixed (MEK-isopropanol) solvent. The results agree well with the MMD determined by gel permeation chromatography.