

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

№ 10

1962

## О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА К ИССЛЕДОВАНИЮ СЕДИМЕНТАЦИИ В УЛЬТРАЦЕНТРИФУГЕ

B. H. Цветков

Значение диффузионных и седиментационных исследований для изучения свойств макромолекул в растворах общеизвестно. Однако сильная концентрационная зависимость седиментации и диффузии полимера в растворе вызывает появление ряда трудностей в такого рода исследованиях. Устранение этих трудностей возможно лишь при работе с весьма разбавленными растворами.

Это обстоятельство выдвигает необходимость разработки и использования чувствительных оптических методов, позволяющих регистрировать ничтожные изменения концентрации растворов.

В области диффузионных измерений существенный прогресс был достигнут при использовании поляризационного интерферометра [4, 2], позволившего на порядок (по сравнению с рефрактометрическими методами) понизить концентрацию изучаемых растворов.

Последнее обстоятельство сыграло решающую роль как при установлении ряда новых закономерностей в области разбавленных растворов [3], так и в обнаружении резкой и своеобразной концентрационной зависимости диффузии [4, 5] при умеренных концентрациях. Эти исследования убедительно показали, что надежные значения коэффициентов диффузии, характеризующие истинную тепловую подвижность макромолекул, могут быть получены лишь в весьма разбавленных растворах, экспериментальное изучение которых доступно лишь с помощью интерференционной методики.

Возможность работать с весьма разбавленными растворами имеет не меньшее значение и для седиментационных исследований.

Действительно, хорошо известно, что константа седиментации полимера в растворе убывает с ростом концентрации  $C$ . При этом различия в константах седиментации для фракций разного молекулярного веса тем меньше, чем выше  $C$ , и при достаточно больших концентрациях все фракции седimentируют практически с одинаковой скоростью [6]. Поэтому, как масс-спектрограф достаточной разрешающей силы, центрифуга может служить лишь при условии достаточного разбавления исследуемого раствора.

Кроме того, для определения абсолютной величины молекулярного веса  $M$  данные седиментационного анализа должны быть сопоставлены с результатами диффузионных измерений. Однако опыт показывает, что концентрационные зависимости коэффициентов седиментации  $S$  и диффузии  $D$  противоположны по знаку, а отношение  $S/D$  (необходимое для определения  $M$ ) зависит не только от концентрации, но и от силы применяемого центробежного поля [5, 7]. И лишь отношение  $S/D$ , полученное экстраполяцией на бесконечное разведение, может однозначно определить молекулярный вес полимера.

Таким образом, как изучение полидисперсности полимера, так и определение абсолютного значения его молекулярного веса с помощью ультрацентрифуги возможно лишь при надежной экстраполяции измеряемых значений  $S$  на область бесконечно малых концентраций.

Между тем, применяемые обычно рефракционные методы (Ламма, Свенсона и др.) позволяют производить надежные измерения с растворами, концентрация которых не ниже нескольких десятых долей процента, что для полимера  $M = 10^6$  и выше является недостаточным разведением.

Весьма вероятно, что это обстоятельство является одной из причин, приводящих к тому, что молекулярные веса полимеров, определяемые из седиментационных измерений, нередко оказываются заниженными по сравнению с соответствующими значениями, получаемыми методом светорассеяния.

В настоящей работе описывается метод поляризационного интерферометра в применении к седиментационным измерениям в ультрацентрифуге, в форме, аналогичной использованной ранее для изучения диффузии [2].

### Принцип метода

Оптическая схема прибора (рис. 1) принципиально не отличается от использованной в диффузионных опытах [2]. Параллельный пучок лучей, созданный объективами  $O_1$  и  $O_2$  и щелью  $D$  (от источника  $S$ ), поляризуется поляроидом  $N_1$  и разделяется шпатом  $P_1$  на две системы пучков, смешанных одна относительно другой на расстояние  $a$  в радиальном направлении  $x$  центрифуги.  $\lambda/2$  — пластинка в полволны, служащая для поворота плоскостей поляризации разделенных пучков на угол  $\pi/2$ . Второй шпатель  $P_2$  вновь сводит разделенные пучки, которые после прохождения кварцевого клина  $K$  и поляроида  $N_2$  дают интерференционную картину на фотопластинке  $L$ . Длиннофокусный объектив  $O_3$  проектирует внутреннюю часть кюветы центрифуги  $A$  на плоскость  $L$ . Преломляющее ребро клина  $K$ , а следовательно, и даваемые им интерференционные полосы параллельны радиальному направлению  $x$  ротора центрифуги.

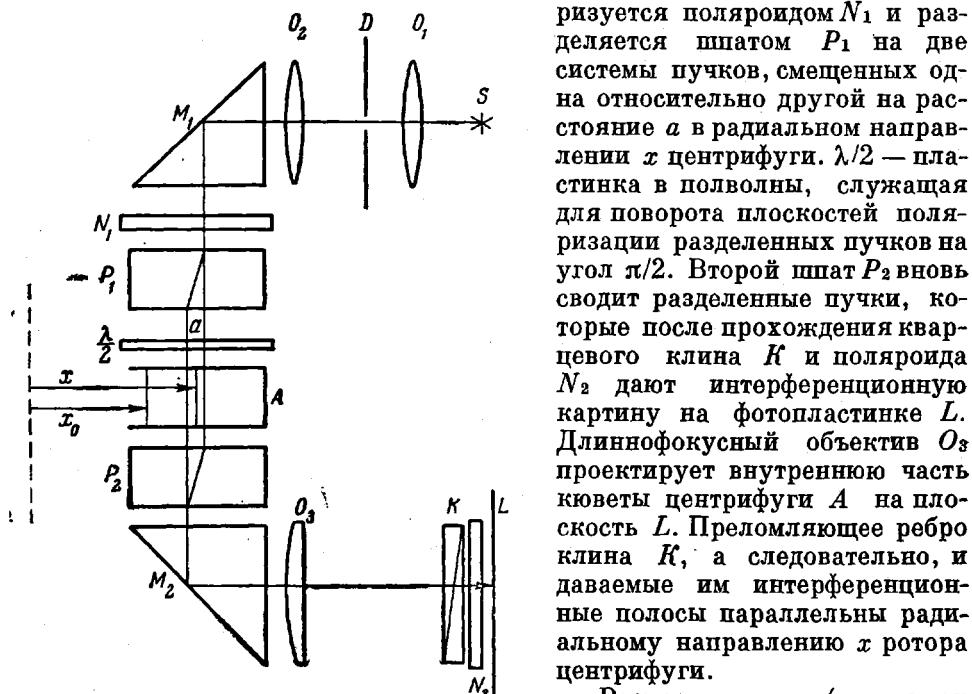


Рис. 1. Схема оптической части установки для получения интерференционной картины на пластинке  $L$ , при этом равна

$$\delta = \frac{h}{\lambda} \frac{dn}{dc} \int_{x-a/2}^{x+a/2} g(x) dx, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина кюветы,  $\lambda$  — длина световой волны,  $dn/dc$  — инкремент показателя преломления в системе полимер — растворитель,  $g(x) = -dc/dx$  — градиент концентрации раствора.

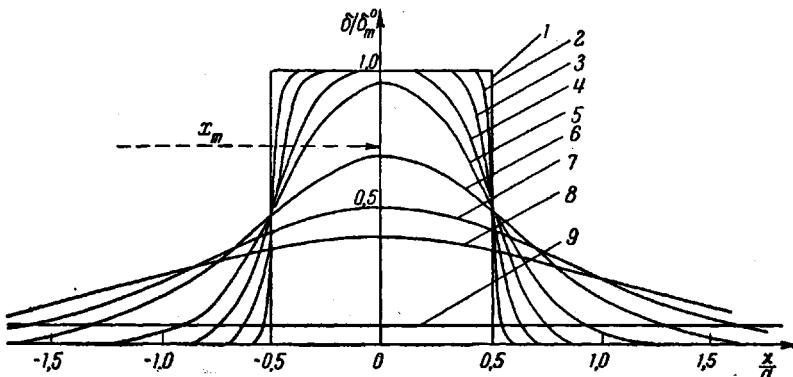


Рис. 2. Форма интерференционной полосы  $\{\delta(x)\}$  при различных значениях стандартного отклонения  $\Delta/\sqrt{2}a$  в распределении по смещениям  $dc/dx$

Значение  $\Delta/\sqrt{2}a$  равно: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,15; 4 — 0,3; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — 1,5; 8 — 2,0; 9 — 10

Таким образом, смещение и искривление интерференционных полос клина  $K$ , определяемое величиною  $\delta(x)$ , непосредственно отражает дифференциальное распределение  $g(x)$  концентрации в кювете.

Определяя на опыте контур интерференционной полосы  $\delta(x)$ , с помощью (1), в принципе, можно вычислить распределение  $g(x)$ , вид которого непосредственно зависит от процесса седиментации в кювете.

Если растворенный полимер абсолютно монодисперсен и достаточно высокомолекулярен, чтобы пренебречь его диффузией, то возникающая в поле центрифуги граница раствора — растворитель седиментирует со скоростью  $dx/dt$ , определяемой из выражения:

$$dx/dt = S\omega^2 x, \quad (2)$$

где  $x$  — расстояние границы от оси вращения в момент времени  $t$  (отсчитанный от начала центрифугирования),  $\omega$  — угловая скорость центрифуги и  $S$  — константа седиментации полимера. При этом граница остается абсолютно резкой, а ее координата  $x$  равна

$$x = x_0 e^{S\omega t}, \quad (3)$$

где  $x_0$  — радиальная координата мениска растворителя (рис. 1). Концентрация на границе скачкообразно меняется от  $O$  до  $c$ , т. е. функция  $c(x)$  терпит разрыв, а контур полосы  $\delta$  имеет форму прямоугольника высотою  $\delta_0$  и шириной  $a$  (кривая 1, рис. 2). Скорость перемещения этого прямоугольника вдоль оси  $x$  непосредственно позволяет определить константу седиментации  $S$  (по уравнениям (2) или (3)).

### Влияние диффузии и полидисперсности

В процессе седиментации реального полимера всегда имеет место некоторое расширение (размытие) границы за счет диффузии и полидисперсности (полимолекулярности) образца. В достаточно разбавленных растворах расширение за счет диффузии приводит к распределению градиента концентрации вблизи границы  $dc/dx$ , имеющему вид гауссовой кривой. Если  $x_m$  есть координата максимума кривой, то распределение по диффузионным смещениям  $x - x_m = \chi_D$  относительно максимума имеет вид:

$$dc/d\chi_D = \frac{c}{\sqrt{2\pi}\Delta_D} e^{-x_m^2/2\Delta_D^2} \quad (4)$$

где  $\Delta_D = (\bar{\chi}_D^2)^{1/2}$  — стандартное отклонение диффузионной кривой, связанное с коэффициентом диффузии  $D$  равенством:

$$\Delta_D^2 = 2Dt, \quad (5)$$

Если полидисперсность образца не очень велика (например, изучается фракция полимера), то, как показано в [8, 9], распределение полимера по молекулярным весам  $dc/dM$  и константам седиментации  $dc/dS$  можно считать гауссовым, откуда следует, что и распределение по смещениям  $\chi_S$ , вызванное полидисперсностью, также будет гауссовым:

$$\frac{dc}{d\chi_S} = \frac{c}{\sqrt{2\pi}\Delta_S} e^{-x_m^2/2\Delta_S^2}, \quad (6)$$

Его стандартное отклонение  $\Delta_S$ , с достаточной степенью приближения, связано со стандартным отклонением  $\sigma = (\bar{\Delta}S^2)^{1/2}$  распределения полимера по константам седиментации [9]:

$$\Delta_S = x_m \omega^2 t \sigma. \quad (7)$$

При этом полное расширение седиментационной границы, характеризуемое стандартным отклонением  $\Delta$ , можно оценить, суммируя стандартные отклонения  $\Delta_D$  и  $\Delta_S$  [8]

$$\Delta^2 = \Delta_D^2 + \Delta_S^2. \quad (8)$$

Распределение  $dc/d\chi$  может быть искажено влиянием концентрационной зависимости величин  $S$  и  $D$ . Однако в дальнейшем мы не будем учитывать этого влияния, считая, что опыт ведется при достаточно малой концентрации (или измеряемые величины экстраполированы к условиям  $c \rightarrow 0$ ).

Величина  $\Delta_D$  может быть определена с помощью независимых диффузионных измерений [2].  $\Delta_S$  можно вычислить из (8) и, следовательно, из (7), если седиментационные опыты дают возможность определить  $\Delta$ .

Таким образом, в описанном выше интерференционном методе для определения степени полидисперсности образца с необходимым анализом экспериментальной кривой  $\delta = \delta(x)$  с целью нахождения связи между ее формой и величиною  $\Delta$ .

Если, согласно сказанному, суммарное распределение в поле центрифуги имеет вид:

$$dc/d\chi = \frac{c}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-x^2/2\Delta^2}, \quad (9)$$

то в соответствии с (1) форма интерференционной полосы в наблюдаемой оптической картине определяется выражением:

$$\delta = \frac{h}{\lambda} \frac{dn}{dc} \frac{c}{\sqrt{2\pi}\Delta} \int_{x-a/2}^{x+a/2} e^{-x^2/2\Delta^2} d\chi \quad (10)$$

Несложные преобразования [2] позволяют привести (10) к виду (11):

$$\delta = \frac{1}{2} \delta_m^0 \left\{ \Phi \left( \frac{x+a/2}{\Delta \sqrt{2}} \right) - \Phi \left( \frac{x-a/2}{\Delta \sqrt{2}} \right) \right\}, \quad (11)$$

где  $\delta_m^0 = (h/\lambda)(dn/dc)$  — максимальная ордината кривой  $\delta = \delta(\chi)$  в условиях  $\Delta = 0$  (что соответствует начальному моменту образования границы  $t = 0$ ).  $\Phi$  — интеграл вероятности, равный

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy,$$

значения которого табулированы [10].

Кривые  $\delta/\delta_m^0 = f(\chi/a)$ , изображающие форму интерференционной полосы, вычисленные по (11) для различных значений относительного стандартного отклонения  $\Delta/1/2 a$ , представлены на рис. 2. В процессе седиментации в поле центрифуги центр  $x_m$  кривой рис. 2 смещается со скоростью, согласно (3), определяемой по уравнению:

$$x_m = x_0 e^{S_m \omega t}, \quad (12)$$

где  $S_m$  — наивероятнейшее значение коэффициента седиментации для изучаемого полидисперсного полимера.

Очевидно, уравнение (12) позволяет вычислить  $S_m$  по экспериментальным значениям  $x_0$  и  $x_m$ .

Изменение формы интерференционной полосы  $\delta(\chi)$  в процессе седиментации дает возможность вычислить  $\Delta$ . Наиболее удобно это вычисление можно произвести следующими методами.

а) При достаточно больших значениях  $(\Delta/^{1/2}a) (> 0,5)$  может быть использован метод сравнения максимальной ординаты кривой  $\delta_m^0$  в начальный момент (т. е. при  $\Delta = 0$ ) с ее величиной  $\delta_m$  в момент времени  $t$  (которому соответствует искомое значение  $\Delta$ ). При этом используется выражение, легко получаемое из (11):

$$\frac{\delta_m}{\delta_m^0} = \Phi \left( \frac{a/2}{\Delta \sqrt{2}} \right). \quad (13)$$

б) Для той же области значений  $\Delta$  можно применить метод максимальной ординаты  $\delta_m$  и площади  $Q$ , ограниченной кривой  $\delta(\chi)$ , которые связаны соотношением [2]:

$$\frac{\delta_m}{Q} = \frac{1}{a} \Phi \left( \frac{a/2}{\Delta \sqrt{2}} \right). \quad (14)$$

в) Для любых значений  $\Delta$  эта величина может быть определена из сравнения площади кривой  $Q = \delta_m^0 a$  с ее «внешней» частью  $\Delta Q$ , лежащей в области абсцисс  $\chi$ , удовлетворяющих условию:

$$+1 \leq \frac{\chi}{a/2} \leq +\infty \text{ и } -1 \geq \frac{\chi}{a/2} \geq -\infty.$$

Используя уравнение (11) и кривые рис. 2, можно найти однозначную зависимость между  $\Delta Q/Q$  и  $\Delta/^{1/2}a$ . Эта зависимость приведена ниже и графически изображена на рис. 3.

$\Delta/^{1/2}a$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
$(\Delta Q/Q) \cdot 10^2$	1,85	3,55	6,31	7,58	11,95	16,16	19,74
$\Delta/^{1/2}a$	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0
$(\Delta Q/Q) \cdot 10^2$	39,0	53,4	63,2	73,8	84,3	88,8	92,0

Из этих данных и рис. 3 видно, что в области значений  $\Delta/^{1/2}a \leq 1$  с точностью до 2,5% выполняется линейная зависимость:

$$\frac{\Delta}{a/2} = 2,5 \frac{\Delta Q}{Q}, \quad (15)$$

которую удобно использовать для определения  $\Delta$  при малых значениях  $\Delta/^{1/2}a$ .

### Разрешающая способность прибора

Одним из важнейших применений ультрацентрифуги является использование ее для изучения молекулярновесовых распределений полимеров [9].

Если распределение образца (фракции) не широкое и может быть аппроксимировано как гауссово, то для его характеристики достаточно определения стандартного отклонения  $\Delta_s$  (и, следовательно,  $\sigma$ ), что выполняется с помощью процедуры, описанной в предыдущем параграфе.

Для полимера с широким молекулярно-весовым распределением, функция  $dc/dx$  в поле ультрацентрифуги отражает распределение полимера по константам седиментации  $dc/dS$ . Поэтому форма интерференционной полосы  $\delta(x)$  также является отражением распределений  $dc/dx$ ,  $dc/dS$  и  $dc/dM$ . Анализ экспериментальной кривой  $dc/dx$  может быть проведен

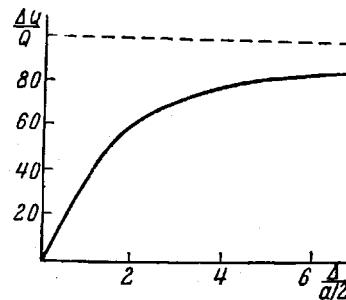


Рис. 3. Доля внешней части площади  $\Delta Q/Q$  интерференционной кривой в зависимости от стандартного отклонения  $\Delta/^{1/2}a$

путем представления ее как суммы модельных кривых распределения, например гауссовых [8, 9, 11], к каждой из которых применим метод обработки, изложенный выше.

Однако, так как в нашем интерференционном методе даже бесконечно узкая граница раздела раствор — растворитель изображается полосой конечной ширины  $a$ , особое значение приобретает вопрос о разрешающей силе прибора при использовании ультрацентрифуги как масс-спектрометра.

Действительно, если распределение характеризуется сложной, не унимодальной кривой, то разделение (разрешение) двух соседних ее максимумов возможно лишь при условии, когда расстояние между их вершинами  $x'_m - x''_m$  больше их полуширины  $\chi_0$ .

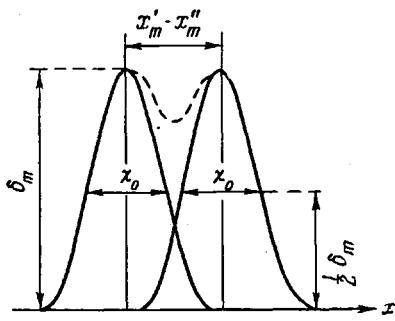


Рис. 4

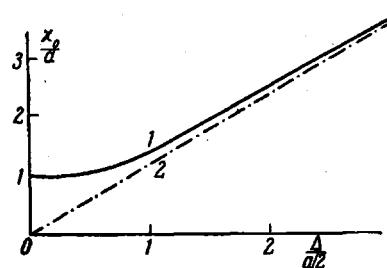


Рис. 5

Рис. 4. Разрешение двух максимумов в распределении при условии, когда расстояние между их вершинами  $x'_m - x''_m$  больше их полуширины  $\chi_0$

Рис. 5. Полушернина  $\chi_0$  интерференционной кривой  $\delta(\chi)$  в зависимости от стандартного отклонения  $\Delta$ , распределения по смещениям  $dc/d\chi$

1 — по формуле (19); 2 — по формуле (22)

мумов возможно лишь при условии, если расстояние между их центрами  $x'_m - x''_m$  по оси  $x$  более полуширины  $\chi_0$  соответствующих им кривых  $\delta(\chi)$  (рис. 4)

$$x'_m - x''_m = \Delta x_m > \chi_0. \quad (16)$$

Согласно (12), с достаточной степенью точности

$$\Delta x_m = x_m \omega^2 t \Delta S_m, \quad (17)$$

где  $x'_m = x_m$ , а  $\Delta S_m = S'_m - S''_m$  — разность наивероятнейших значений константы седиментации, соответствующих двум рассматриваемым максимумам, т. о. разность констант седиментации  $\Delta S_m$ , которую разрешает ультрацентрифуга, находится из условия:

$$\Delta S_m > \frac{\chi_0}{x_m \omega^2 t}. \quad (18)$$

Как следует из (11), полуширина  $\chi_0$  интерференционной кривой  $\delta(\chi)$  определяется с помощью уравнения:

$$\Phi\left(\frac{\chi_0 + a}{2\Delta V^2}\right) - \Phi\left(\frac{\chi_0 - a}{2\Delta V^2}\right) = \Phi\left(\frac{a}{2\Delta V^2}\right), \quad (19)$$

которое позволяет вычислить  $\chi_0/a$  как функцию  $\Delta^{1/2} a$ . Зависимость  $\chi_0/a$  от  $\Delta^{1/2} a$  представлена данными таблицы (графы 1 и 2) и графически изображена на рис. 5.

Полушернина кривой  $\chi_0$  до значений  $\Delta^{1/2} a \leq 0,5$  практически постоянна и равна  $a$ . При дальнейшем увеличении  $\Delta$  полуширина  $\chi_0$  растет,

причем это возрастание асимптотически приближается к закону прямой пропорциональности стандартному отклонению  $\Delta$ .

Условия, при которых эта пропорциональность начинает практически выполняться, можно определить, если учесть [2], что при достаточно больших значениях  $\Delta / \sqrt{a}$  кривая  $\delta(\chi)$  практически становится гауссовой.

$$\delta(\chi) = Ae^{-\chi^2/2\xi^2}. \quad (20)$$

При этом ее стандартное отклонение  $\xi$  равно [2]

$$\xi = \frac{\Delta}{\sqrt{1 - \frac{1}{12} \left( \frac{a}{\Delta} \right)^2}}. \quad (21)$$

А так как для гауссовой кривой полуширина  $\gamma$  связана со стандартным отклонением равенством:

$$\gamma = 2\xi \sqrt{2 \ln 2}, \quad (22)$$

то при достаточно больших  $\Delta$  имеем:

$$\chi_0 = \frac{2\Delta \sqrt{2 \ln 2}}{\sqrt{1 - \frac{1}{3} \left( \frac{a/2}{\Delta} \right)^2}}. \quad (23)$$

Пунктирная прямая рис. 5 соответствует уравнению (23) в условиях  $a/\Delta \approx 0$ .

Полуширина  $\chi_0$  интерференционной кривой в зависимости от стандартного отклонения  $\Delta$  распределения  $dc/d\chi$

$\frac{\Delta}{a/2}$	$\chi_0/a$		$\frac{\Delta}{a/2}$	$\chi_0/a$	
	по формуле (19)	по формуле (23)		по формуле (19)	по формуле (23)
<0,4	1,00	—	1,5	1,90	1,91
0,5	1,026	—	2,0	2,45	2,45
0,6	1,074	2,36	3,0	3,60	3,60
0,7	1,14	1,45	4,0	4,76	4,76
1,0	1,38	1,44			

Значения  $\chi_0/a$ , вычисленные по асимптотической формуле (23), приведены в последней графе таблицы. Сравнение данных графы 2 и 3 показывает, что при значениях  $\Delta / \sqrt{a} > 1$  формула (23) приводит практически к тем же результатам, что и точная формула (19).

Таким образом, в начале процесса седиментации (или при узком молекулярно-весовом распределении и малом коэффициенте диффузии), когда  $\Delta$  мало, таблица, рис. 5 и уравнение (18) дают:

$$\Delta S_m > \frac{a}{x_m \omega^2 t}, \quad (18')$$

т. е. в этих условиях разрешающая способность метода целиком определяется двоением шпата  $a$  и делается тем выше ( $\Delta S_m$  меньше), чем меньше это двоение.

Напротив, в условиях седиментации полимера, дающего широкое распределение ( $\Delta / \sqrt{a}$  велико), (23) и (18) дают:

$$\Delta S_m > 2 \sqrt{2 \ln 2} \frac{\Delta}{x_m \omega^2 t}. \quad (18'')$$

В этих условиях разрешающая способность не зависит от оптической характеристики прибора и определяется седиментационным и диффузионным расширением изучаемого максимума, как это следует из (24), получаемого комбинацией (5), (7), (8) и (18")

$$\Delta S_m > 2 \sqrt{2 \ln 2} \left( \sigma^2 + \frac{2D^2}{x_m^2 \omega^4 t} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Таблица и рис. 5 дают возможность оценить разрешающую способность во всех промежуточных случаях.

### Общие замечания

Все рассмотренные закономерности относятся к случаю «свободной» седиментации в отсутствие существенного межмолекулярного взаимодействия, что может быть достигнуто лишь применением растворов достаточно малой концентрации.

Если такое взаимодействие наблюдается, необходимо производство опытов при различных концентрациях с последующей экстраполяцией получаемых величин на бесконечное разведение.

Впрочем, чувствительность метода в ряде случаев позволяет ограничиться измерением при одной концентрации, поскольку она достаточно мала.

Так, при определении константы седиментации достаточно высокомолекулярного ( $D$  мало) и не очень полидисперсного ( $\Delta_s$  мало) образца можно ограничиться концентрацией  $c$ , обеспечивающей величину  $\delta_m^0$  (уравнение (11)) порядка 0,2 полосы. При  $dn/dc \approx 0,1$ ,  $h = 1 \text{ см}$  и  $\lambda = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  это соответствует концентрации  $c \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ , что является достаточным разведением даже для полимера с молекулярным весом порядка  $10^6$ .

Более сложной задачей является исследование полидисперсности, поскольку оно требует изучения контура интерференционной полосы. Чтобы это было возможно, величина площади, охватываемой кривой (т. е. произведение  $a \cdot \delta_m^0$ ), не должна быть слишком малой. С другой стороны, при этом нельзя применять шпагат с широким двоением  $a$ , так как увеличение  $a$  снижает разрешающую силу прибора. При надлежащем выборе величины  $a$  и преломляющего угла клина  $K$  (рис. 1) можно надежно изучать контур полосы при  $\delta_m^0 = 1$ , что соответствует  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ .

Таким образом, при всех условиях концентрации, применяемые в описанном методе, на порядок ниже концентраций, используемых в рефрактометрических методах.

При этом, конечно, имеется в виду применение высококачественной ультрацентрифуги, ходовая и термостатная части которой обеспечивают отсутствие завихрений в кювете.

Необходимо также принять во внимание влияние гидростатического давления раствора в поле ультрацентрифуги, которое приводит к наклону и искривлению интерференционных полос. Компенсировать это явление можно, применяя кварцевые клинья специальной конструкции, а также (в некоторой степени) вращая клин вокруг светового пучка.

Подбор основных параметров оптической части установки ( $a$ ,  $\delta_m^0$ , угол клина) должен выполняться с учетом конкретных свойств изучаемой системы полимер—растворитель и поставленной при этом задачи.

### Выводы

Предложен оптический метод исследования седиментации в поле ультрацентрифуги, основанный на использовании поляризационного интерферометра.

Дана теория метода, указана его чувствительность в применении к определению констант седиментации и разрешающая сила в применении к исследованию полидисперсности полимеров.

Показано, что предлагаемая оптическая схема позволяет на порядок понизить концентрацию исследуемого раствора по сравнению с обычными рефрактометрическими методами.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VII 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Лебедев, Тр. Гос. оптич. ин-та, 5, (53), 1, 1931.
2. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физики, 21, 701, 1951.
3. В. Н. Цветков и С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
4. В. Н. Цветков и С. П. Кроэзер, Докл. АН СССР, 81, 383, 1951.
5. В. Н. Цветков и С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 640, 1394, 1959.
6. Р. О. Kinell a. B. G. R an b y, Advances in colloid sci., 3, 161, 1950.
7. S. Klepine, H. Benoit, M. Daune, Compt. rend., 250, 3174, 1960.
8. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Докл. АН СССР, 87, 961, 1952.
9. С. Я. Френкель, Усп. физ. наук, 53, 161, 1954.
10. С. П. Глазенап, Математические таблицы, Ленинград, 1932.
11. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1502, 1953.

#### THE USE OF A POLARIZATION INTERFEROMETER IN SEDIMENTATION INVESTIGATIONS WITH AN ULTRACENTRIFUGE

V. N. Tsvetkov

#### Summary

A new optical method based on the use of a polarization interferometer has been proposed for studying sedimentation in the ultracentrifugal field. The theory of the method has been presented; its sensitivity has been illustrated by measurement of the sedimentation constants and its resolving power in polymer polydispersity studies has been shown. The proposed optical scheme permits solutions to be investigated of considerable lower concentrations than those required for use with the usual refractometric methods.