

УДК 678.01:53

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ  
В СЕДИМЕНТАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ*В. Н. Цветков*

Со времени появления первой работы [1], посвященной разработке теории и методики исследования диффузии с использованием поляризационного интерферометра [2], эта методика получила широкое применение в изучении диффузии полимеров в растворах [3].

Позднее поляризационная интерферометрия была использована в исследованиях скоростной седиментации полимеров [4, 5, 6]. Опыт показал, что высокая чувствительность (позволяющая работать с концентрациями растворов, на порядок меньшими применяемых в методе Филпота — Свенссона) в сочетании с простотой настройки оптической системы делает этот метод наиболее точным и удобным при измерении констант седиментации, необходимых для определения молекулярного веса полимеров.

Сравнительно меньшее внимание было уделено выяснению возможности использования поляризационной интерферометрии для анализа молекулярновесовых распределений исследуемых образцов. Этому вопросу в значительной степени посвящена настоящая работа.

**Оптическая схема.** Наиболее целесообразным вариантом оптической части установки является схема, изложенная на рис. 1. Параллельный пучок лучей, направленный объективом  $O_2$ , поляризуется поляризатором  $N_1$  и разделяется шпатом  $P_1$  на две системы пучков, смещенных одна относительно другой на расстояние  $a$  в радиальном направлении  $x$  ультрацентрифуги. Второй шпатель  $P_2$  вновь сводит разделенные пучки, которые после прохождения кварцевого клина  $K$  и поляризатора  $N_2$  дают интерференционную картину на фотопластинке  $L$ . Интерференционные полосы, даваемые клином на фотопластинке в отсутствие оптических неоднородностей в кювете  $A$ , параллельны радиальному направлению  $x$  ротора ультрацентрифуги. Телескопическая система объективов  $O_3$  и  $O_4$  (совмещенных фокусами) проектирует середину кюветы  $A$  на плоскость  $L$ .

При наличии оптических неоднородностей в кювете, интерференционные полосы на пластинке  $L$  смещаются и искривляются в направлении  $y$ , перпендикулярном оси  $x$ . Это искривление вызвано разностью хода  $\delta$  двух интерферирующих лучей 1 и 2, возникающей за счет оптических неоднородностей среды.

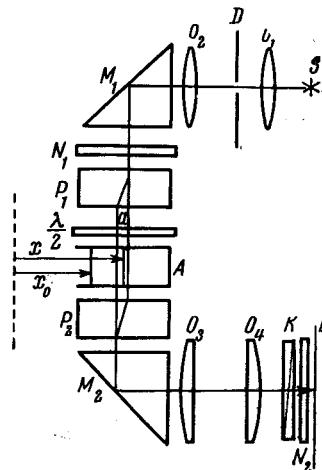


Рис. 1. Схема оптической части установки

Если оптические неоднородности вызваны изменением концентрации раствора  $c$  в направлении  $x$ , то разность хода  $\delta$ , выраженная в длинах волн равна:

$$\delta = \beta \int_{x-a/2}^{x+a/2} \frac{dc}{dx} \cdot dx, \quad (1)$$

$$\beta = (h/\lambda) \cdot (dn/dc), \quad (2)$$

где  $x$  — координата точки, равноотстоящей от двух интерферирующих лучей;  $h$  — толщина кюветы;  $\lambda$  — длина волны света;  $dn/dc$  — инкремент показателя преломления в системе полимер — растворитель;  $dc/dx$  — градиент концентрации в точке  $x$ .

В применении к интересующей нас задаче выражение (1) означает, что смещение интерференционной полосы (выраженное в числе полос)  $\delta_x$  в точке с координатой  $x$  (отсчитываемой от мениска) пропорционально разности концентраций раствора  $c_x$  и  $c_{x-a}$  в двух точках кюветы с координатами  $x$  и  $x - a$  соответственно:

$$\delta_x = \beta(c_x - c_{x-a}). \quad (3)$$

Сказанное иллюстрирует рис. 2, где схематически изображен участок интерференционной полосы  $B$ , наблюдаемой в кювете ультрацентрифуги.  $A_1$  и  $A_2$  два изображения мениска, соответствующие двоению шпата  $a$ . Ось  $x$  совмещена с несмещенной частью полосы (определенной базисной линией), ось  $y$  — с первым ( $A_1$ ) изображением мениска.

Если ось  $y$  совмещена со вторым ( $A_2$ ) изображением мениска, то

$$\delta_x = \beta(c_{x+a} - c_x). \quad (3')$$

Формулы (1) — (3') показывают, что смещения интерференционных полос связаны как с градиентом концентрации  $dc/dx$ , так и с разностью концентраций на конечных участках кюветы. Поэтому форма этих полос может быть использована для получения как дифференциальных, так и интегральных кривых распределения концентрации в кювете.

**Форма бесконечно узкой границы в ультрацентрифуге.** Как показывает теория поляризационного интерферометра [4, 4], бесконечно узкой, плоской границе раздела раствор — растворитель (как, например, в случае диффузионных опытов) соответствует интерференционная полоса в форме прямоугольного пика шириной  $a$  и высотой  $\delta_m^0 = \beta c_0$ , где  $c_0$  — начальная концентрация раствора.

В растворе седиментирующего полимера геометрическими местами равных показателей преломления являются цилиндрические поверхности, коаксиальные с ротором центрифуги. Поэтому бесконечно узкой границе (или мениску) в этом случае соответствует интерференционная полоса в виде дуг двух окружностей, концентрических с ротором (ось  $O$ ) и отличающихся радиусами на величину  $a$  (рис. 3).

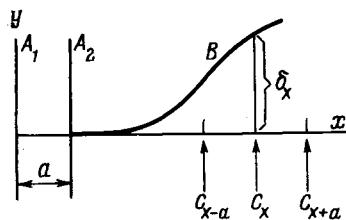


Рис. 2. Участок интерференционной полосы  $B$ , наблюдаемой в кювете ультрацентрифуги

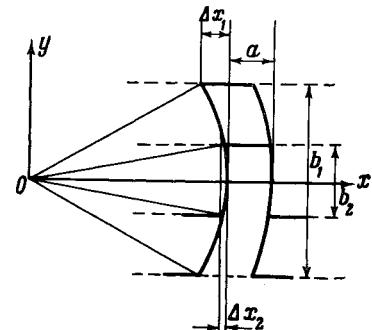


Рис. 3. Форма интерференционной полосы, соответствующая бесконечно узкой границе в ультрацентрифуге при широкой ( $b_1$ ) и узкой ( $b_2$ ) диафрагме поля зрения

В оптических методах Филпота — Свенсона или Релея [7], где применяются цилиндрические линзы, интерференционная полоса «спрямляется» за счет астигматичности изображения, даваемого цилиндром (каждая точка кюветы на фотопластинке изображается отрезком прямой, параллельной оси  $y$ ). При этом, однако, ширина полосы увеличивается ( $\Delta x_1$ ), и качество изображения контура резко ухудшается. Для уменьшения ширины полосы ( $\Delta x_2$ ) используются диафрагмы, сужающие поле зрения до  $2-4^\circ$  (ширина диафрагмы  $b_2$ ).

При поляризационно-интерферометрическом методе изображение на фотопластинке не астигматично, соответствует картине распределения показателя преломления в кювете, а четкость интерференционных полос не зависит от ширины применяемых диафрагм (что является преимуществом метода). Если используется широкая диафрагма (что целесообразно лишь при исследовании концентрированных растворов с применением широкополосных клиньев), то поправка на искривление полос за счет радиальности центробежного поля может быть сделана увеличением абсциссы точки полосы (см. рис. 3) на величину  $\Delta x = y^2/2R$ , где  $y$  — ордината рассматриваемой точки,  $R$  — расстояние ее от оси ротора. Однако работа с разбавленными растворами (до 0,1%), когда максимальная высота интерференционного пика не превышает 2—3 порядков, или применение узкополосных клиньев при больших концентрациях, практически исключает необходимость введения каких-либо поправок на неоднородность поля.

**Учет и исключение искажений, вносимых окошками кюветы.** Большие напряжения, развивающиеся в кварцевых стеклах кюветы в центробежном поле, приводят к появлению в них двойного лучепреломления, искажающего наблюдаемую интерференционную картину. Этот эффект особенно заметен при малых и средних оборотах ротора, когда режим его вращения еще недостаточно стабилен. По-видимому, он вызван своеобразным акустическим двойным лучепреломлением [8] в стекле, возникающим в результате микровибраций ротора. При скоростях вращения 30 000 об/мин и более двойное лучепреломление в стеклах обычно стабилизируется и проявляется в смещении, наклоне и некотором искривлении полос клина, без нарушения их контрастности.

Опыт показывает, что при определенном числе оборотов для различных кювет, стекол и растворов эффект искажений может различаться. Но для одной и той же кюветы, заполненной до одного и того же уровня, он полностью воспроизводится при замене разбавленного раствора на чистый растворитель. Это обстоятельство имеет весьма важное значение, так как позволяет полностью исключить искажающее влияние окошек, путем сравнения интерференционной картины, полученной в равных условиях в растворе и растворителе. Иллюстрацией служит рис. 4, где показано, как наложение интерференционных кривых, полученных в растворе дифенилацетатцеллюлозы и в чистом растворителе (диметилформамиде), позволяет определить базисную линию седиментационной кривой растворенного полимера. При наличии базисной линии контур интерференционной кривой полимера  $\delta = \delta(x)$  легко может быть построен в прямоугольной системе координат, ось  $x$  которой нормальна к мениску.

Поворот базисной линии интерференционной кривой может быть достигнут и непосредственно при фотографировании. Для этого применяется специальный клин, компенсирующий наклон интерференционных полос в значительной части поля зрения, примыкающей к мениску. В качестве иллюстрации приводятся (рис. 5) интерференционные полосы, полученные в ультракентрифуге с компенсирующим клином в растворе узкой фракции дифенилацетатцеллюлозы. При компенсации наклона полос и при небольшой дисперсии, обработка интерференционных кривых может быть проведена без смещения их с кривыми чистого растворителя.

Интерференционные кривые, непосредственно представляющие интегральное  $c(x)$  и дифференциальное  $dc/dx$  распределение концентраций. При расширении седиментирующей границы за счет полидисперсности и диффузии, используя шпаты с соответствующим двоением  $a$ , можно получить интерференционные полосы, непосредственно соответствующие кривым интегрального  $c(x)$  или дифференциального  $dc/dx$  распределений концентрации в кювете.

Для получения интегральной кривой следует использовать шпаты, двоение которых  $a$  больше видимой ширины границы. Подобная картина имеет место, например, на рис. 5, где область границы представляется по существу двумя изображениями — левой и правой ветвями интерференционного максимума. Абсциссы  $x$  точек в области границы (отсчитываемые от мениска) заполняют интересующий нас интервал изменения  $x$ , который в рассматриваемом случае меньше  $a$ . Следовательно, используя левую часть интерференционной кривой (обращенную к мениску), отсчитывая расстояния от левого изображения мениска и полагая в формуле (3)  $c_{x-a} = 0$  (область растворителя), получим:

$$c_x = \delta_x/\beta. \quad (4)$$

Следовательно, в этой области ординаты интерференционной кривой непосредственно дают концентрацию раствора в данной точке.

Используя правую часть интерференционной кривой (обращенную к дну), отсчитывая расстояния от правого изображения мениска и полагая в формуле (3')  $c_{x+a} = c_n$  (концентрация в области плато), получим:

$$c_x = c_p - \delta_x/\beta. \quad (4')$$

Таким образом, ординаты интерференционной кривой в ее правой ветви дают разность между концентрациями раствора в области плато  $c_p$  и в рассматриваемой точке  $c_x$ . Если  $c_p$  известно, формула (4') определяет  $c_x$ .

Картина интегрального распределения, соответствующая формуле (4'), представлена на рис. 6, где изображена правая ветвь интерференционной кривой для раствора фракции поли-2-метил-5-винилпиридина в этилацетате ( $c = 0,07\%$ ) при двоении шпатов  $a = 3\text{ mm}$ .

Для получения дифференциальных кривых  $dc/dx$  следует обратиться к формуле (1), из которой следует, что среднее значение градиента концентрации  $g(x)$  на участке кюветы, где абсцисса, отсчитываемая от середины расстояния между двумя изображениями мениска, меняется от  $x - a/2$  до  $x + a/2$ , равно

$$g(x) = \delta/a\beta. \quad (5)$$

При определенном распределении концентрации в кювете, для заданной точки  $x$ ,  $\lim_{a \rightarrow 0} (\delta/a\beta) = dc/dx$ . Практически постоянное предельное значение  $\delta/a$  достигается уже при конечных, достаточно малых значениях  $a$ . При таком двоении шпата, контур интерференционной полосы, очевидно, представляет дифференциальную кривую распределения  $dc/dx = f(x)$  в кювете. Этот случай иллюстрируется рис. 6, 1, где изображена интерференционная картина, полученная в тех же условиях, что и фото на рис. 6, 2, но при использовании шпатов с двоением  $a = 0,4\text{ mm}$ .

**Построение кривых распределения концентрации в кювете при любых значениях ширины границы и двоения шпата  $a$ .** Если изучается неширокая фракция, седиментационная граница которой представляется симметричной интерференционной кривой (как, например, на рис. 4 и 5), то распределение  $dc/dx$  в области границы можно считать гауссовым:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c}{\sqrt{2\pi}\Delta} \cdot e^{-x^2/2\Delta^2} \quad (6)$$

где  $x$  — абсцисса, отсчитываемая от центра кривой;  $\Delta$  — стандартное

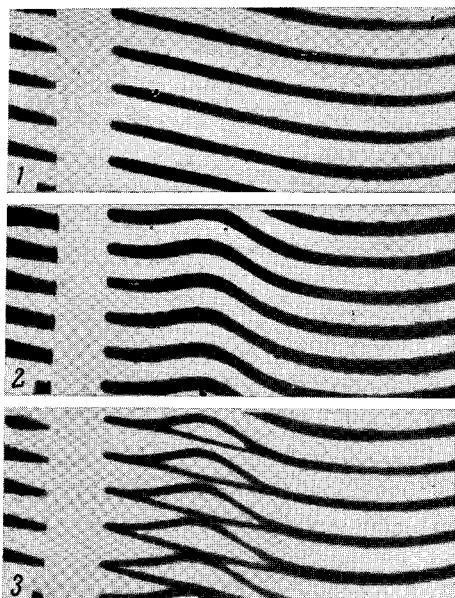


Рис. 4. Интерференционные кривые, полученные в кювете ультракентрифуги при скорости ротора  $v = 50\ 000\ \text{об}/\text{мин}$  (двойное шпата 1,1 мм):  
1 — диметилформамид; 2 — раствор дифенил-  
апетатцеллюлозы ( $M_{SD} = 1,5 \cdot 10^5$ ) в диметил-  
формамиде,  $c = 0,05\ \text{г}/100\ \text{см}^3$ ; 3 — совмещенные  
картины 1 и 2

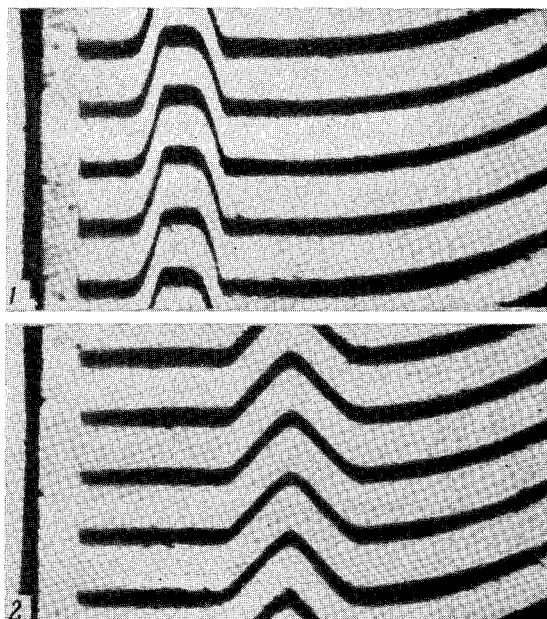


Рис. 5. Интерференционные кривые, полученные при скорости ротора  $v = 50\ 000\ \text{об}/\text{мин}$ , с компен-  
сирующим клином (двойное шпата 1,1 мм). Рас-  
твор узкой фракции дифенилакетатцеллюлозы  
( $M_{SD} = 2 \cdot 10^5$ ) в диметилформамиде,  $c = 0,05\ \text{г}/100\ \text{см}^3$ , время опыта 70 мин. (1) и 120 мин. (2).

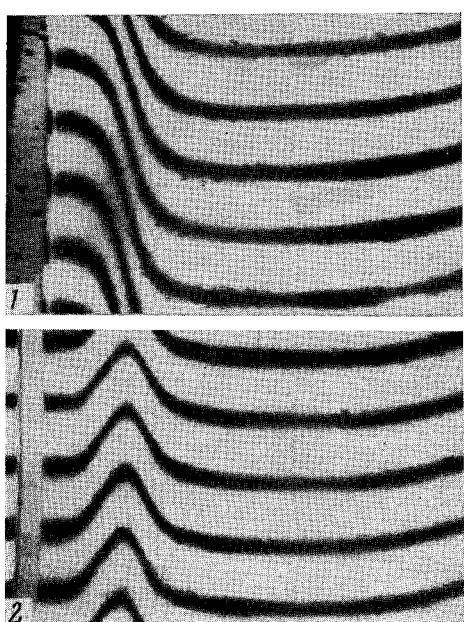


Рис. 6. Интерференционные кривые для рас-  
твора фракции поли-2-метил-5-винилпи-  
ридина ( $M_{SD} = 1,2 \cdot 10^6$ ) в этилацетате  
( $c = 0,07\ \text{г}/100\ \text{см}^3$ , скорость ротора  
 $42\ 600\ \text{об}/\text{мин}$ ):

1 — интегральное распределение  $c_x = f(x)$ ,  
двойные шпата  $a = 3\ \text{мм}$ ; 2 — дифференциаль-  
ное распределение  $dc/dx = f'(x)$ , двойные шпа-  
тов  $a = 0,4\ \text{мм}$

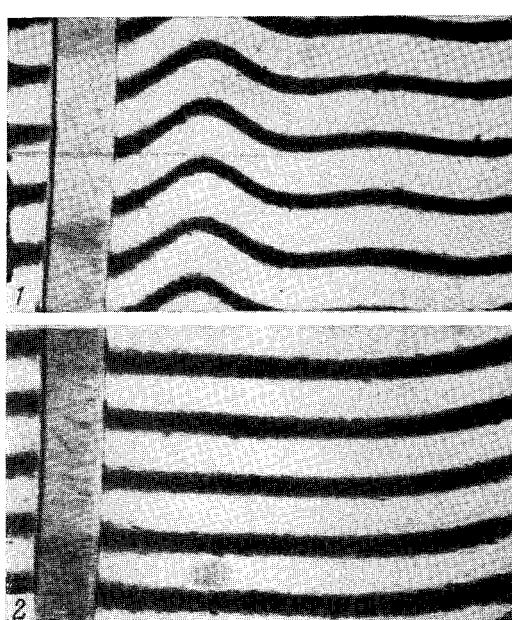


Рис. 7. Седиментационные кривые, полу-  
ченные для смеси двух фракций поли-2-метил-5-винилпи-  
ридина в этилацетате с константами седимента-  
ции  $S_1 = 6 \cdot 10^{-13}$  и  $S_2 = 14 \cdot 10^{-13}$  соответственно  
( $c = 0,06\ \text{г}/100\ \text{см}^3$ , скорость ротора 50 000  
 $\text{об}/\text{мин}$ ):

1 — смешанный полимер; 2 — чистый растворитель

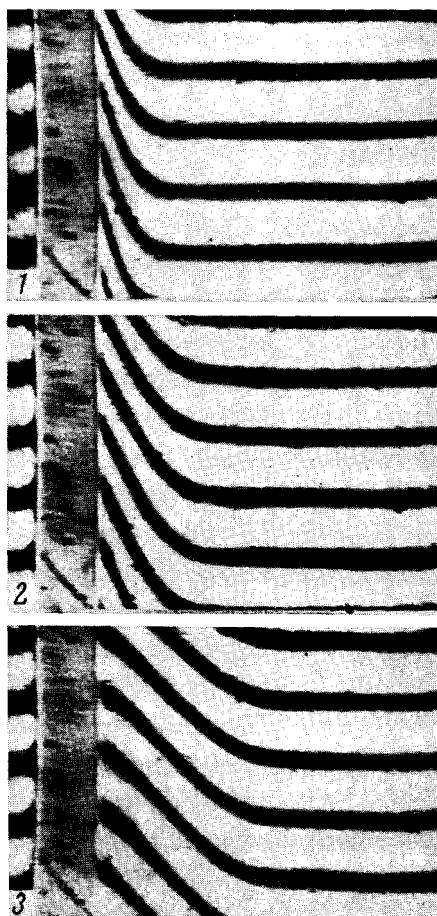


Рис. 9. Интерференционные полосы, полученные в области мениска для раствора поли-1,3-диметилен-4,6-диметилбензола в толуоле ( $c = 0,327 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ , скорость ротора 50 000 об/мин, время опыта 23 мин. (1), 41 мин. (2) и 80 мин. (3))

отклонение распределения  $dc/dx$ . В этом случае  $\Delta$  вычисляется одним из методов, описанных в работе [4], и, таким образом, решается вопрос о кривой распределения  $dc/dx$ .

Если интерференционная полоса имеет более сложную форму (не симметричный или не унимодальный пик), то вид кривых  $c(x)$  и  $dc/dx$  определяется с использованием формул (3) и (3'), однако зоны плато слева и справа от границы выражены достаточно четко.

Действительно, если ось  $y$  совмещена с левым изображением мениска ( $A_1$  на рис. 2) и рассматриваются две точки в кювете с абсциссами  $x$  и  $x - ma$  (где  $m$  — натуральное число), то соотношение между концентрациями  $c_x$  и  $c_{x-ma}$  в этих точках, согласно формуле (3), определяется формулой:

$$c_x = c_{x-ma} + \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{m-1} \delta_{x-ia}, \quad (7)$$

$$m = 1, 2, 3, \dots,$$

где  $\delta_{x-ia}$  — по-прежнему ординаты точек интерференционной кривой, имеющих абсциссы  $x, x - a, \dots, x - (m - 1)a$  соответственно.

Аналогично, если отсчет абсцисс ведется от правого изображения мениска ( $A_2$ , рис. 2), то в соответствии с формулой (3'):

$$c_x = c_{x+ma} - \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{m-1} \delta_{x+ia}; \quad (7')$$

$$m = 1, 2, 3, \dots,$$

где  $\delta_{x+ia}$  — ординаты точек интерференционной кривой, имеющих абсциссы  $x, x - a, \dots, x + (m - 1)a$  соответственно.

Формулу (7) удобно использовать для определения интегральной кривой  $c = c(x)$ , базируясь на область растворителя между мениском и интерференционным пиком. Для нахождения  $c_x$  в рассматриваемой точке  $x$  интегральной кривой следует выбрать базисную точку с абсциссой  $x - ta$  в области растворителя, положив соответственно в формуле (7)  $c_{x-ma} = 0$ . Величина  $t$  находится измерением расстояния между рассматриваемой и базисной точками. Величины  $\delta_{x-ia}$  определяются непосредственно по контуру интерференционной кривой.

Формулу (7') удобнее применять, когда концентрации в области границы сравниваются с концентрацией в области центрального плато (между седиментационным пиком и дном кюветы). В этом случае базисная точка с абсциссой  $x - ta$  выбирается в области центрального плато, где  $c_{x-ma} = c_p$  (концентрация плато). Концентрация  $c_p$  находится стандартными методами [3, 7]. После построения интегральной кривой  $c = c(x)$ , кривая распределения градиента концентрации  $dc/dx$  находится графическим дифференцированием кривой  $c(x)$ .

В качестве примера применения этого метода на рис. 7 представлены интерференционные кривые, полученные для раствора смеси двух широких фракций поли-2-метил-5-винилпиридина в этилацетате (снимок 1), а также для чистого растворителя (снимок 2). На рис. 8 кроме кривой  $\delta(x)$  (кривая 1), построенной из сравнения снимков 1 и 2 рис. 7, представлены кривые распределения концентраций в седиментирующем растворе: интегральная  $c(x)$  (кривая 2) и дифференциальная  $dc/dx$  (кривая 3). Кривые 2 и 3 вычислены по кривой 1 описанным выше методом с использованием формулы (7). Два пика на кривой  $dc/dx$  соответствуют константам седиментации  $S_1 = 6 \cdot 10^{-13}$  и  $S_2 = 16 \cdot 10^{-13}$ , в согласии со значениями  $S$ , полученными для фракций до их смешения.

Форма интерференционной полосы (кривая 1), полученной при двоении шпата 1,1 мм, довольно хорошо воспроизводит дифференциальную

кривую 3. Это значит, что в случае широкого молекулярновесового распределения рассматриваемый метод, даже при значительном двоении шпата, дает интерференционную картину, близкую к кривой распределения градиента концентрации в кювете.

Таким образом, использование поляризационной интерферометрии для анализа седиментирующей границы позволяет получить как интегральную, так и дифференциальную кривые распределения концентраций в кювете.

Пересчет этих кривых на распределение по седиментациям и по молекулярным весам производится стандартными способами, описанными в литературе [3]. Так как все описанные выше опыты проведены при концентрациях в несколько сотых процента, экстраполяция данных на нулевую концентрацию в большинстве случаев не обязательна.

**Применение к неустановившемуся седиментационному равновесию.** Поляризационная интерферометрия может быть использована и для анализа распределений концентрации при седиментационном равновесии, а

Рис. 8. Контур интерференционной полосы (1), интегральная  $c(x)$  (2) и дифференциальная  $dc/dx$  (3) кривые распределения, вычисленные по данным рис. 7.

также в промежуточной области неустановившегося равновесия (метод Арчибальда [9]). Метод Арчибальда особенно перспективен для определения молекулярных весов олигомеров и основан на анализе распределений концентрации в придонном слое и вблизи мениска при наличии зоны плато в середине кюветы. Определяемой величиной является средневесовой молекулярный вес, вычисляемый из соотношения

$$M_w = RT \gamma / (1 - \bar{v} \rho) \omega^2, \quad (8)$$

где

$$\gamma = \left( \frac{dc}{dx} \right)_r \Big|_{c_r r}. \quad (9)$$

Индекс  $r$  означает, что величина  $\gamma$  вычисляется для точки, расположенной непосредственно вблизи мениска или дна кюветы;  $r$  — расстояние этой точки от оси ротора.

Применение интерференционного метода иллюстрируется рис. 9, на котором представлены интерференционные кривые в области мениска, полученные в растворе низкомолекулярного поли-1,3-диметилен-4,6-диметилбензола в толуоле. Эти кривые были использованы для построения интегральной кривой распределения  $c(x)$  в кювете, с применением формулы (7'). Базисную точку выбирали в области центрального плато, где  $c_{x=ma} = c_p$ . Концентрация  $c_p$  принималась равной исходной концентрации раствора  $c_0 = 0,327 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ , определяемой независимо по площади диффузионной кривой раствора в поляризационном диффузометре [1, 3]. Пересечение кривой  $c(x)$  с мениском дает величину  $c_r$ . Величина  $dc/dx$  определяется непосредственно из наклона кривой  $c(x)$  в области мениска. Результаты, полученные в различные моменты времени  $t$  с начала опыта, приведены в таблице. Значения  $M_w$  вычислены по формуле (8) с использованием данных:

$$\rho = 0,865; \quad \bar{v} = 0,948; \quad \omega^2 = 2,7 \cdot 10^7; \quad r = 6 \text{ см.}$$

Неточность, допускаемая при отождествлении  $c_p$  и  $c_0$  (пренебрежение секториальным разбавлением), оценивается по известному соотношению

$$c_v = c_0 e^{-2\omega^2 St} \approx c_0 (1 - 2\omega^2 St).$$

Величина  $S\omega^2$  определяется из значений  $\gamma$  и  $D$  с использованием равенства

$$\gamma = \frac{S}{D} \omega^2.$$

Коэффициент диффузии ( $D$ ), определенный на поляризационном диффузометре для исследуемого олигомера, оказался равен  $27 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Отсюда, с учетом величины  $\gamma$ , получаем  $c_p/c_0 = 0,987$ , что в пределах погрешности опыта не отличается от единицы.

Градиент концентрации в области мениска может быть определен также не по начальному наклону кривых  $c(x)$ , а из сравнения ординат  $\delta_r$ , отсекаемых на мениске интерференционной кривой при различных двоениях шпата  $a$ . Согласно [5], величина  $\delta_r$  определяет среднее значение градиента  $g(x)$  в области  $x = a/2$  ( $x$  — расстояние от мениска). Изменяя двоение  $a$  (путем смены шпатов) и измеряя соответственно значения  $\delta_r$ , можно найти интересующую нас величину  $(dc/dx)_r = \lim_{a \rightarrow 0} \delta_r/a\beta$ .

Таким образом, метод поляризационного интерферометра позволяет получить полную информацию о дифференциальном и интегральном распределениях концентрации в растворе седimentирующего полимера — об основных зависимостях, необходимых для построения молекулярновесовых распределений. Эта методика в одинаковой мере применима к исследованию как скоростной седиментации, так и седиментационного равновесия на всех его стадиях.

Основным преимуществом метода является его высокая чувствительность, позволяющая работать при концентрациях в несколько сотых процента, что имеет решающее значение для исследований полимеров с высоким молекулярным весом.

Описываемая методика не требует применения двухсекторных кювет и полностью осуществляется при помощи обычных односекторных ячеек, что также является ее несомненным преимуществом по сравнению с другими интерференционными методами (например, Релея).

Все приводимые экспериментальные данные были получены на центрифуге МОМ  $g = 110$  (Венгрия), дополнительно снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой. Автор выражает благодарность И. Н. Штенниковой за участие в экспериментальной части работы, а В. И. Шипко, В. С. Бахтину и В. Ф. Желябову — за участие в изготовлении и монтаже приставки.

## Выводы

1. Разработан метод анализа седиментационных диаграмм, получаемых в растворах полимеров при использовании поляризационного интерферометра.
2. Получены формулы, позволяющие определить кривые распределения концентрации и градиента концентрации в растворах седimentирующего полимера.
3. Разработана и практически осуществлена методика исключения искажений, вызываемых напряжением в стеклах кюветы.

Концентрации ( $c_r$ ) и градиенты  
концентрации  $(dc/dx)_r$  вблизи  
мениска, определенные интерференционным методом, и вычисленные  
значения молекулярного веса  $M_w$   
для образца поли-1,3-диметилен-4,6-  
диметилбензола в толуоле  
( $c = 0,327 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ )

$t_{\text{мин}}$	$c_r \cdot 10^2 \text{ г}/\text{см}^3$	$(dc/dx)_r \cdot 10^3, \text{ г}/\text{см}^4$	$\gamma$	$M_w$
112	0,198	0,543	0,46	2300
88	0,205	0,640	0,52	2600
63	0,222	0,788	0,59	2900
41	0,235	0,888	0,63	3100
23	0,267	1,04	0,65	3200
0*	—	—	0,69	3400

\* Величины  $\gamma$  и  $M_w$  рассчитаны экстраполяцией к  $t = 0$ .

4. Показано, что разработанный метод анализа применим как в скоростной, так и в равновесной седиментации для получения молекулярно-весовых распределений. В частности, метод применяется для определения средневесового молекулярного веса олигомера в условиях неуставившегося равновесия (по Арчибальду).

Все теоретические выводы иллюстрируются экспериментальными кривыми распределения  $c(x)$  и  $dc/dx$ , полученными в седиментирующих растворах ряда полимеров с применением интерференционной техники.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
3 V 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
2. А. А. Лебедев, Тр. Гос. оптич. ин-та, т. 5, 1931, стр. 1.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд. «Наука», 1964.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962.
5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, **17**, 119, 1964; Авт. свид. СССР 174397, 1965.
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, И. Б. Степаненко, Высокомолек. соед., **6**, 69, 1964.
7. Н. К. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, Acad. Press, New York, 1959.
8. В. Н. Цветков, А. Х. Миндлина, Г. И. Макаров, Ж. экспер. и теорет. физики, **16**, 891, 1946.
9. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid Chem., **51**, 1204, 1947.

---

#### POLARIZATION INTERFEROMETRY IN SEDIMENTATION ANALYSIS OF POLYMERS

V. N. Tsvetkov

#### Summary

The method of analysis of sedimentation diagramms of polymer solutions based on using polarization interferometer has been developed. The method is applicable in speed and in equilibrium sedimentation for studying molecular — weight distribution. The theoretical conclusions are illustrated with experimental results.