

УДК 541.64:53

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ В
СЕДИМЕНТАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ*В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко*

Применение поляризационного интерферометра в седиментационном анализе полимеров ввиду большой его чувствительности позволяет значительно понизить концентрации исследуемых растворов. Чувствительность метода поляризационной интерферометрии [1, 2] такова, что доступными изучению оказываются растворы полимеров при концентрациях $c = 0,01 - 0,05\%$.

Теория метода и конструкция поляризационного интерферометра для ультраконцентрифуги детально описаны в литературе [2—5]. В настоящей статье излагаются некоторые практические приемы обработки экспериментальных данных. При этом предполагается, что искажения интерференционной картины, вызванные главным образом натяжениями в стеклах кюветы и заметные из-за большой чувствительности метода, устраниены специально принятymi мерами. Возможности устранения или учета этих искажений будут обсуждены в конце статьи. На рис. 1 приведена типичная фотография, получающаяся при изучении седиментации на поляризационном интерферометре. При анализе интерференционной

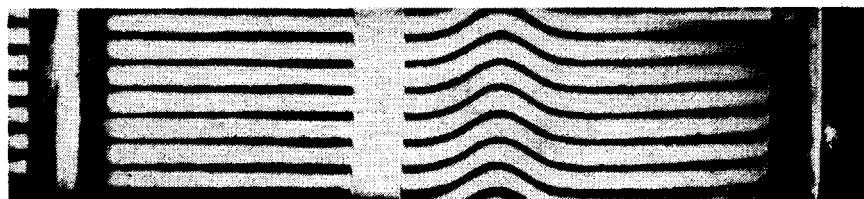


Рис. 1. Интерференционная кривая для раствора полипропиленгликоля в гептане, $c = 0,05\%$

картины на фотографии следует учитывать два обстоятельства. 1. Каждая точка кюветы и противовеса проектируется на фотопластинку в виде двойного изображения. Расстояние между изображениями равно двоению шпатов a . 2. Интерференционная картина образуется только в тех местах поля зрения, где перекрываются два пучка света, разделенные шпациями.

На рис. 2 представлено изображение сектора кюветы (a) и отверстий противовеса (b), сфотографированные при неподвижном роторе. Если бы в поле зрения интерферометра наблюдалась и ось вращения ротора, изображение ее на фотопленке было бы также двойным.

На рис. 2, c на седиментационной диаграмме указаны положения индексных линий x_1 и x_4 , положение мениска x_2 и положение максимума интерференционной кривой x_3 . При обсчете седиментационных диаграмм

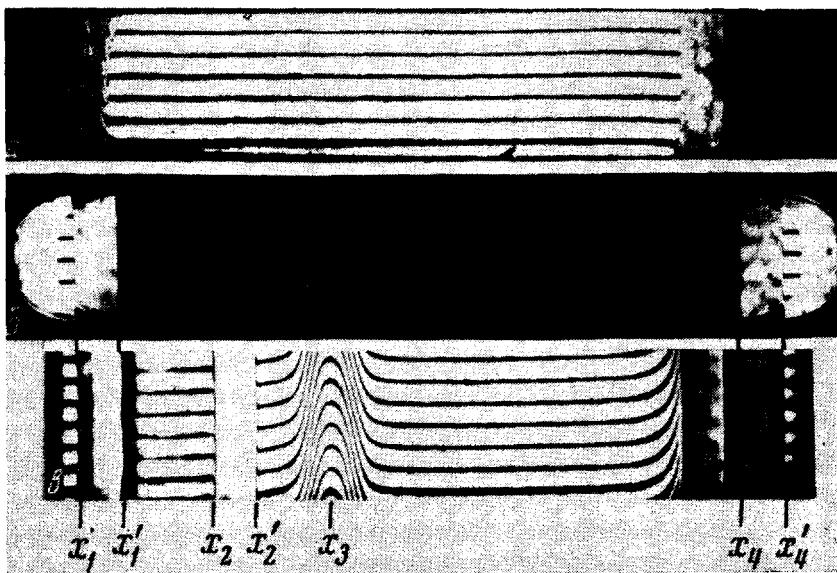


Рис. 2. Образование интерференционной диаграммы при седиментации полимера:
 а — сектор кюветы, б — изображение противовеса, в — седиментационная диаграмма:

а — сектор кюветы, б — изображение противовеса, в — седиментационная диаграмма

могут использоваться и смешанные вправо на величину двоения a линии противовеса $x_1' \equiv x_1 + a$, $x_4' \equiv x_4 + a$ и мениска $x_2' \equiv x_2 + a$.

Коэффициент седиментации полимера в растворе определяется выражением [6]

$$S = \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{d \ln x_m}{dt}, \quad (1)$$

где ω — угловая скорость вращения ротора, x_m — расстояние от оси вращения до максимума градиентной кривой*, t — время седиментации. Величина x_m определяется из соотношения

$$x_m = A + y_1, \quad (2)$$

где A — известное расстояние от оси вращения до индексной линии (обычно $A = 57$ мм), y_1 — расстояние от индексной линии до максимума седиментационного пика — измеряется на седиментационной диаграмме с помощью измерительного микроскопа **. При использовании левого изображения индексных линий величина

$$y_1 = (x_3 - x_1) - \frac{a}{2}, \quad (3)$$

при использовании правого —

$$y_1 = (x_3 - x_1') + \frac{a}{2} \quad (3a)$$

Зависимость $\ln x_m$ от t графически представляется прямой линией, наклон которой пропорционален S (рис. 3).

Расстояние x_0 от оси вращения до мениска определяется из соотношения

$$x_0 = A + y_2, \quad (4)$$

* Теоретически более верно в формуле (1) вместо x_m использовать значение второго момента градиентной кривой $(\bar{x}^2)^{1/2}$ [7]. Однако замена $(\bar{x}^2)^{1/2}$ на x_m в большинстве случаев приводит к ошибке в определении S , не превышающей 1% [8].

** Удобными для этой цели являются универсальный измерительный микроскоп УИМ-22, координатометр ИЗА-2 или аналогичные им.

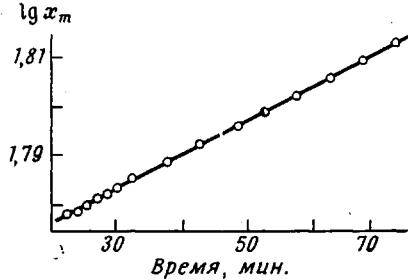
где y_2 — расстояние от индексной линии до мениска, равно $x_2 - x_1 \equiv x'_2 - x'_1$.

При вычислении расстояний x_m и x_0 необходимо учитывать увеличение, даваемое оптической схемой интерферометра. Обычно расстояние между отверстиями противовеса равняется 16 мм. Тогда коэффициент увеличения определяется из рис. 2 следующим образом:

$$K = \frac{x_4 - x_1}{16} = \frac{x'_4 - x'_1}{16} = \frac{x'_4 - x_1}{16 + a}$$

Траектория движения каждой точки вращающейся кюветы является дугой окружности. Эта траектория проектируется на фотопластинку без

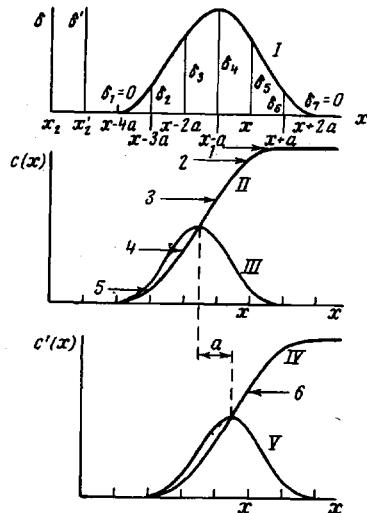
Рис. 3. Зависимость логарифма положения седиментационной границы x_m от времени центрифугирования для раствора фракции полистирола в толуоле; $c = 0,05\%$; $n = 45\,000$ об/мин



искажений (в отличие от оптики Филпота — Свенсона и Релея), поскольку оптическая схема интерферометра не содержит астигматических элементов. Поэтому все расстояния на седиментационной диаграмме следует определять в радиальном направлении. Для этого вертикальную

Рис. 4. Построение по интерференционной кривой (I) интегрального (II, IV) и дифференциального (III, V) распределений концентрации раствора в седиментационной кювете:

$$\begin{aligned} I &= 1 / \beta (\delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \\ &+ \delta_6) = c_0 = c_0; \quad 2 = 1 / \\ &/ \beta (\delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5) = c_5 = \\ &= c_5; \quad 3 = 1 / \beta (\delta_2 + \delta_3 + \\ &+ \delta_4) = c_4; \quad 4 = 1 / \beta (\delta_2 + \\ &+ \delta_3) = c_3; \quad 5 = 1 / \beta (\delta_2 = \\ &= c_2); \quad 6 = c_1 = c_0 = 1 / \\ &/ \beta (\delta_5 + \delta_6) \end{aligned}$$



линию перекрестья окуляра измерительного микроскопа в каждой точке изображения индексной линии устанавливают по касательной. Тогда горизонтальное перемещение стола микроскопа будет соответствовать радиальному перемещению на седиментационной диаграмме.

Форма интерференционного контура δ_x определяется градиентом концентрации раствора в кювете

$$\delta_x = \beta \int_{x-a/2}^{x+a/2} \frac{dc}{dx} dx, \quad \beta = \frac{h}{\lambda} \frac{dn}{dc}, \quad (5)$$

где h — высота кюветы по ходу луча света, λ — длина волны света, dn/dc — инкремент показателя преломления системы полимер — растворитель.

Отсюда следует, что смещение δ_x интерференционной полосы в точке x может быть связано с разностью концентраций в двух точках кюветы,

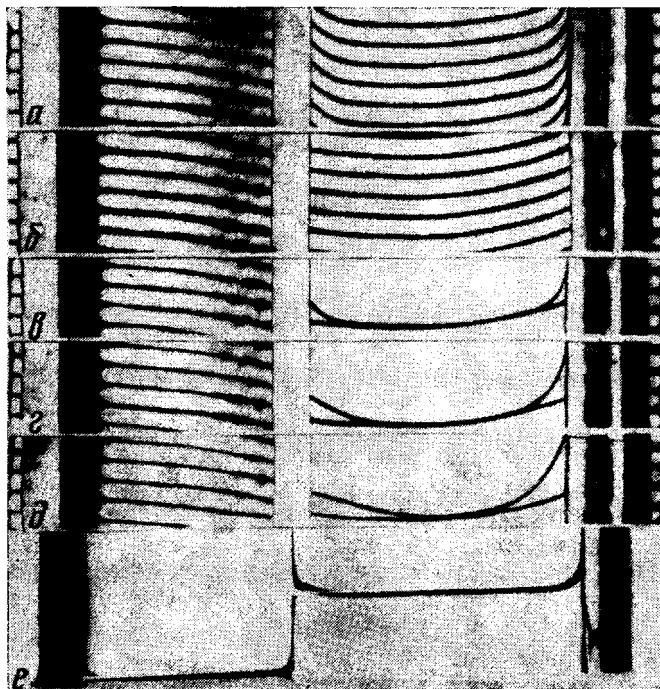


Рис. 5. Седиментационные диаграммы при неуставновившемся равновесии:

а: 1 — $(C_6H_5)_3Sn$; 2 — $(C_6H_5)_3SnCl$; 3 — $(C_6H_5)_3SnC_6H_5$; 4 — $(C_6H_5)_3Sn(CH_3 - CH_2)_2$; $c = 0,08\%$, $n = 50\,000$ об./мин., $t = 15$ мин., б — интерференционная диаграмма растворителя, в — δ — результат совмещения полос раствора и растворителя при 15, 35 и 50 мин. соответственно, г — седиментационная диаграмма, полученная с помощью оптики Филлпота — Свенссона, снятая одновременно с диаграммой а

отстоящих друг от друга на расстояние a . Это обстоятельство позволяет получить из интерференционного контура интегральную и дифференциальную кривые распределения концентрации в кювете [4], необходимые для изучения молекулярно-весовых распределений исследуемых полимеров [5, 9, 10].

Если за начало координат принять левое изображение мениска x_2 , можно показать, что концентрация раствора в точке x кюветы связана с δ следующим образом:

$$c_x = c_{x-ma} + \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^{m-1} \delta_{x-ia}, \quad (6)$$

где $m = 1, 2, 3, \dots$.

Пример практического использования этой формулы для построения кривой $c(x)$ представлен на рис. 4. Здесь цифрой I обозначен интерференционный контур. Ось абсцисс в области контура произвольным образом разбивается на отрезки длины a . Буквами δ с соответствующими индексами обозначены смещения интерференционной полосы в выбранных точках. Для нахождения концентрации c_x следует сложить все δ от

$\delta_1 = 0$ до δ_5 в точке x . Полученная сумма, умноженная на $1/\beta$, дает концентрацию в данной точке, поскольку при $\delta_1 = 0$ $c_1 = c_{x-4a} = 0$.

Проведя такое построение для всех точек контура, отстоящих друг от друга на расстоянии a , мы получаем искомую кривую $c(x)$ (кривая II на рис. 4). Кривая dc/dx (рис. 4, кривая III), получается из кривой $c(x)$ методом графического дифференцирования (см., например, [11]).

Построение кривой $c(x)$ согласно формуле (6) удобно проводить, беря

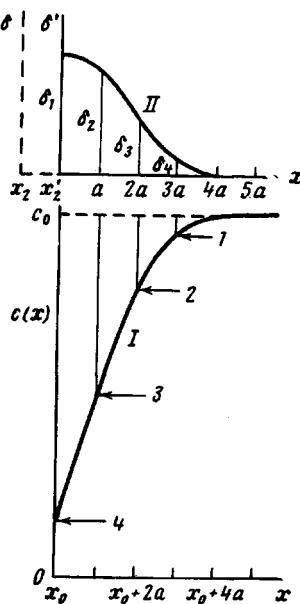


Рис. 6

Рис. 6. Построение интегрального распределения (1) концентрации раствора в седиментационной кювете в области мениска для случая неустановившегося равновесия из интерференционной кривой II:

$$1 - c_4 = c_0 - 1/\beta \delta_4, \quad 2 - c_3 = c_0 - 1/\beta (\delta_3 + \delta_4), \quad 3 - c_2 = c_0 - 1/\beta (\delta_2 + \delta_3 + \delta_4), \\ 4 - c_1 = c_0 - 1/\beta (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4)$$

Рис. 7. Схема компенсирующего кварцевого клина:

1 и 2 — составляющие клиньев, вырезанные из одного куска кристаллического кварца с ориентацией осей, указанных внизу рисунка

за исходную одну из точек в области $c = 0$ между мениском и границей ($\delta_1 = 0$). При построении кривой $c(x)$ путем сравнения концентраций в области границы с концентрацией c_0 в области плато ($\delta_7 = 0$) за начало координат следует брать правое изображение мениска x_2' . В этом случае

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

где $m = 1, 2, 3, \dots$

Кривая $c(x)$, построенная в соответствии с формулой (7), приведена на рис. 4 (кривая IV). Цифрой V обозначено дифференциальное распределение концентрации dc/dx , соответствующее кривой IV. Вершины кривых III и V сдвинуты друг относительно друга на расстояние a (что соответствует расстоянию между двумя изображениями мениска), а максимум интерференционной кривой I расположен посередине, между максимумами кривых III и V.

Описанный метод построения кривых $c(x)$ и dc/dx применим при любой форме интерференционного контура.

Для определения молекулярного веса полимера по методу Арчибальда [12] исследуется образующееся в кювете распределение концентра-

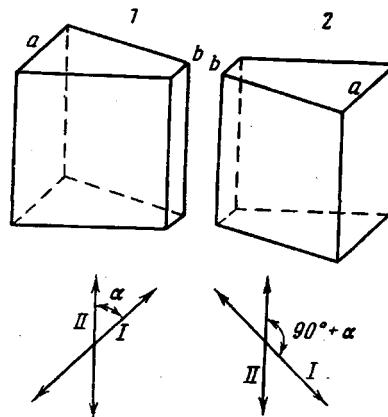


Рис. 7

ции раствора и находится градиент этого распределения dc/dx в точке мениска или дна. Интерференционная картина, соответствующая неуставновившемуся равновесию концентрации в кювете для нескольких моментов времени, представлена на рис. 5 [13]. Одна из интерференционных полос схематически изображена на рис. 6 (кривая II). Построение кривой $c(x)$ для этой полосы проводится по формуле (7). Разбивка оси абсцисс на отрезки величины a здесь также произвольна. Результат распределения концентрации раствора в этом случае представлен кривой I на рис. 6.

Методом графического дифференцирования кривой $c(x)$ определяется величина $(dc/dx)_{x_0}$ в точке мениска и затем вычисляется величина $\gamma = 1/c_1 x_0 (dc/dx)_{x_0}$, входящая в выражение для определения молекулярного веса

$$M_w = \frac{RT\gamma}{\omega^2(1-\bar{v}\rho_0)} \quad (8)$$

Если в распоряжении экспериментатора имеется набор сменных кристаллов шпата, дающих разное двоение a , величина $(dc/dx)_{x_0}$ может быть определена как предел выражения

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x_0} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\delta_1}{a\beta} \quad (9)$$

Механические напряжения в кварцевых стеклах вращающейся кюветы приводят к появлению в них оп-

чувствительности метода эти неоднородностей. Ввиду большой оптических неоднородности искажают интерференционную картину и вызывают наклон и искривление полос. Частично скомпенсировать вращением кварцевого клина, стоящего в интерферометре, вокруг оси пучка света, однако это приводит к уменьшению контрастности полос. Практически полной компенсации искажений, по крайней мере в рабочей части кюветы, можно достичь введением в схему интерферометра оптического устройства, создающего обратную по сравнению со стеклами кюветы разность хода интерфирирующих пучков. Одним из таких устройств являются кварцевые клинья специальной конструкции, в которых ось кристалла (I) и ребро клина (II) составляют угол α ($\sim 20-25^\circ$) и $90^\circ + \alpha$ (рис. 7). Применение таких клиньев позволяет получить практически неискаженную интерференционную картину [3, 4].

Рис. 8. Учет искажений интерференционных полос, вызванных напряжениями в окнах кюветы:
а — диаграмма раствора, б — растворитель, в — их совмещение

тических неоднородностей. Ввиду большой оптических неоднородности искажают интерференционную картину и вызывают наклон и искривление полос. Частично скомпенсировать вращением кварцевого клина, стоящего в интерферометре, вокруг оси пучка света, однако это приводит к уменьшению контрастности полос. Практически полной компенсации искажений, по крайней мере в рабочей части кюветы, можно достичь введением в схему интерферометра оптического устройства, создающего обратную по сравнению со стеклами кюветы разность хода интерфирирующих пучков. Одним из таких устройств являются кварцевые клинья специальной конструкции, в которых ось кристалла (I) и ребро клина (II) составляют угол α ($\sim 20-25^\circ$) и $90^\circ + \alpha$ (рис. 7). Применение таких клиньев позволяет получить практически неискаженную интерференционную картину [3, 4].

Для одних и тех же стекол и кюветы, заливаемой раствором каждый раз до постоянного уровня, эффект искажения интерференционных полос полностью воспроизводится при замене раствора в кювете растворителем. Поэтому оказывается возможным учсть эти искажения фотографическим наложением интерференционной полосы для раствора (рис. 5, а и 8, а) на соответствующую полосу для чистого растворителя (рис. 5, б и 8, б), полученную в отдельном эксперименте [4]. Далее полученные таким образом седиментационные диаграммы (рис. 5, в — д и 8, в) выпрямляют, сохраняя величину отклонения интерференционной полосы раствора от

базисной линии, и получают кривые, представленные на рис. 4 (кривая I) и на рис. 6 (кривая II).

Использование в данной оптической схеме стандартной двухсекторной кюветы для получения базисной линии на седиментационной диаграмме не представляется возможным. Практически натяжения в окошках кюветы у секторов раствора и растворителя оказываются различными и по-разному искажают соответствующие системы интерференционных полос. Полученные таким способом диаграммы не поддаются

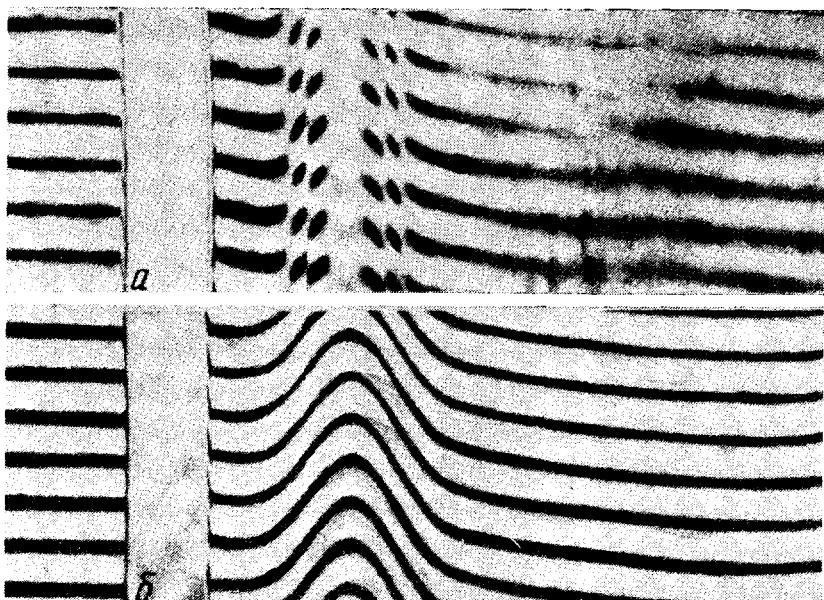


Рис. 9. Седиментационные диаграммы, полученные на поляризационном интерферометре при использовании двухсекторной кюветы с подслоиванием капиллярного типа:

а — оба сектора открыты, б — сектор растворителя затемнен

расшифровке (рис. 10, а). При использовании двухсекторной кюветы с подслоиванием капиллярного типа необходимо закрывать сектор растворителя специальной диафрагмой, установленной в кювете. При этом качество седиментационной диаграммы значительно улучшается (рис. 10, б).

При определении коэффициента седиментации S устранение искажений полос часто оказывается ненужным, поскольку определяется только положение максимума интерференционного пика. Искажения очень сильно зависят от качества и степени прижима стекол кюветы, которые обычно делаются из кристаллического кварца, вырезанного строго перпендикулярно оптической оси из право- и левовращающего кристаллов. Подбором пары стекол и соответствующей установкой их в кювете искажения интерференционных полос можно свести к минимуму. Это иллюстрируется рис. 4 настоящей работы.

На рис. 5, а, е и на рис. 9 приведены седиментационные диаграммы, сделанные одновременно на ультрацентрифуге МОМ С-120 с помощью двух оптических систем — интерферометрической и Филлпота — Свенсона. Из сравнения этих диаграмм видно, что при концентрациях порядка 0,05 % оптика Филлпота — Свенсона практически перестает работать. В то же время, с помощью поляризационного интерферометра удается не только уверенно измерять положение седиментационной границы

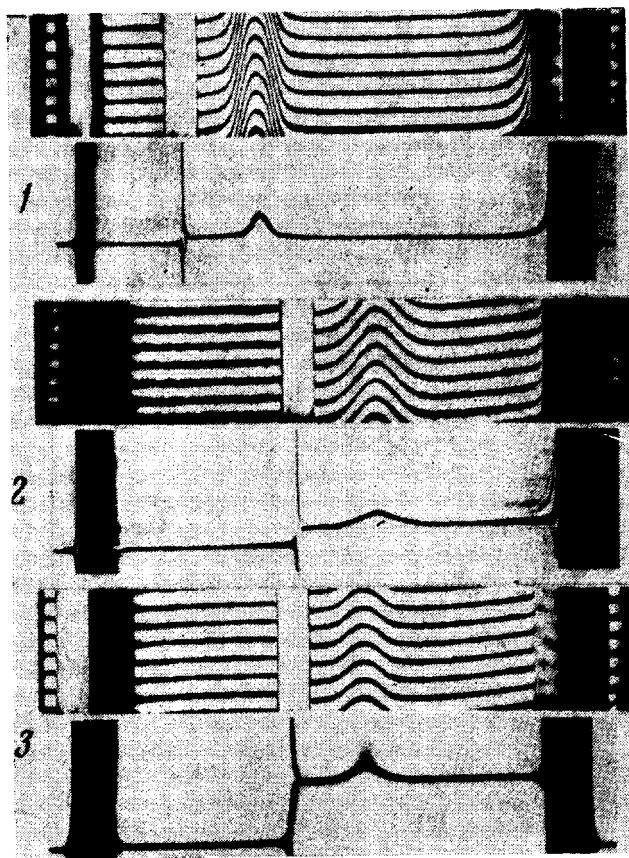


Рис. 10. Седиментационные диаграммы, полученные в одном эксперименте с помощью поляризационно-интерферометрической методики и оптики Филпота — Свенссона, для полистиракрилата в гептане ($dn/dc = 0,1$): $c = 0,25$ (1); $0,10$ (2) и $0,05\%$ (3)

и, следовательно, определять молекулярный вес, но и исследовать форму интерференционного контура, характеризующую молекулярно-весовое распределение изучаемого полимера.

Выводы

1. В работе излагаются методы обработки экспериментальных данных седиментационного анализа полимерных растворов, полученных с помощью ультрацентрифуги, оснащенной оптическим методом поляризационного интерферометра.
2. Обсуждаются методы учета искажений интерферограмм, вызванные механическими напряжениями в стеклах седиментационной кюветы при вращении ротора ультрацентрифуги.
3. Приводится схема расчета распределения по концентрациям раствора в седиментационной кювете применительно к задачам изучения молекулярно-весового распределения и определению молекулярных весов полимеров по Арчибалду.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
2. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962.
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, **17**, 119, 1964; Авт. свид. 174397, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 17, стр. 79.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A9**, 1249, 1967.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. T. Svedberg, K. O'Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
7. R. J. Goldberg, J. Phys. Chem., **57**, 194, 1953.
8. R. Trautman, J. Phys. Chem., **60**, 1211, 1956.
9. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., **A10**, 903, 1968.
10. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., **A11**, 349, 1969.
11. А. И. Шатеншней, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов и др., Инструкция по методам определения молекулярного веса, фракционированию и определению молекулярно-весовых распределений, Изд-во НИИТЭХим., 1963.
12. W. J. Archibald, J. Phys. Chem., **51**, 1904, 1947.
13. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **B12**, 1369, 1970.

POLARIZATION INTERFEROMETRY IN THE SEDIMENTATION ANALYSIS OF POLYMERS

V. N. Tsvetkov, V. S. Skazka, P. N. Lavrenko

Summary

The practical methods of calculating the sedimentation coefficient of polymer solutions during separation on an ultracentrifuge fitted with a polarization interferometer are described. The technique of determination of the integral and differential concentration distributions in the sedimentation cell is considered as applied to fast sedimentation and the Archibald method. The possibilities are discussed of taking account of and compensating for the interference pattern distortions caused by the strain in the cell openings arising during rotation of the ultracentrifuge rotor.
