

УДК 541.(24+64):535.5

# ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

© 1994 г. С. В. Бушин, Э. П. Астапенко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.06.93 г.

Разработан метод анализа распределений концентрации и градиента концентрации по интерференционным кривым, получаемым с помощью поляризационного интерферометра при изучении неустановившегося седиментационного равновесия. Использование метода иллюстрируется на примере низкомолекулярного ароматического полиэфира.

При изучении характеристик ММР низкомолекулярных полимеров целесообразно использовать метод седиментационного равновесия или его модификацию – метод неустановившегося седиментационного равновесия [1]. Количественный анализ распределений концентрации  $c(r)$  и градиента концентрации  $dc/dr$  полимера в кювете ультрацентрифуги основан на применении оптических систем. Эффективной для рассматриваемой цели является система поляризационной интерферометрии, первоначально использованная на диффузометре Цветкова [2], а позднее примененная для седиментационных исследований [3, 4].

Регистрируемая поляризационным интерферометром неоднородность раствора измеряется величиной оптической разности хода  $\delta$  обычного и необыкновенного лучей, разделенных расстоянием  $a$  (величина двоения оптической системы интерферометра),

$$\delta = \frac{h}{\lambda} (n_1 - n_2) = \frac{h}{\lambda} \frac{dn}{dc} \Delta c, \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления слоев жидкости, через которые проходят интерфецирующие лучи света;  $\Delta c$  – разность концентраций этих же слоев;  $h$  – длина кюветы по ходу луча;  $dn/dc$  – инкремент показателя преломления полимера;  $\lambda$  – длина волны света.

Наблюдаемая разность концентраций  $\Delta c$  выражается соотношением

$$\Delta c = \int_r^{r+a} \left( \frac{x}{r} \right)^2 \frac{dc}{dx} dx. \quad (2)$$

Здесь  $r$  и  $r+a$  – радиальные координаты двух слоев раствора (отсчитываемые от оси ротора), через которые проходят интерфецирующие лучи света;  $(x/r)^2$  – множитель секториального разбавления [5].

Интерферограмма, наблюдаемая для полимерного раствора в центробежном поле ультрацентрифуги при неустановившемся равновесии, представлена на рис. 1. На рис. 2 показан участок интерференционной кривой (и его схематическое изображение) в приграничной области, примыкающей к мениску. Величина  $y$ , ординаты интерференционной кривой при значении координаты  $r$  в радиальном направлении связана с оптической разностью хода  $\delta$ , в той же точке кюветы соотношением

$$y_r = kb\delta_r, \quad (3)$$

где  $k$  – коэффициент увеличения оптической системы;  $b$  – расстояние между интерференционными полосами по оси ординат, задаваемое углом кварцевого клина оптической системы интерферометра.

Фактически при анализе характеристик ММР полимера методом Арчибальда [1] используют значения концентрации  $c$  и градиента концентрации  $dc/dr$  у поверхности мениска или дна кюветы. При условии сохранения постоянной концентрации в объеме кюветы (области плато интерференционной кривой) концентрация полимера в

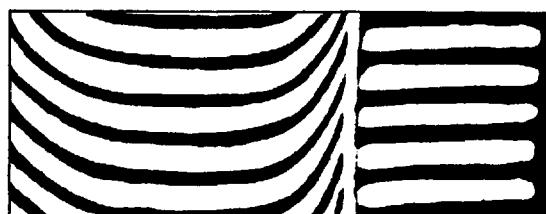


Рис. 1. Интерферограмма, полученная для низкомолекулярного ароматического полиэфира при неустановившемся седиментационном равновесии в хлороформе при 25°C.

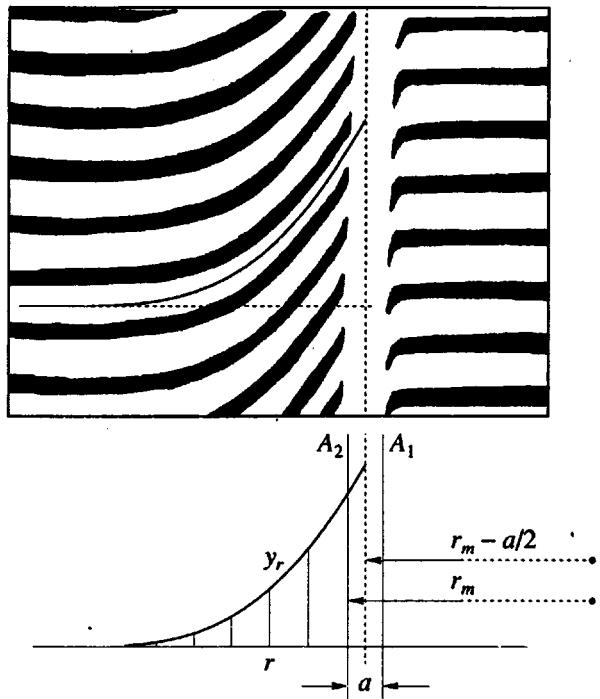


Рис. 2. Ход интерференционной кривой в области, примыкающей к мениску раствора в кювете ультрацентрифуги.

произвольной точке области мениска (или дна) выражается соотношением [5]

$$c = c_0 \pm \int_{r_0}^{r_p} r^2 \left( \frac{dc}{dr} \right) dr. \quad (4)$$

Здесь  $r_0$  – радиальная координата точки, находящейся в приграничной области (у мениска или дна кюветы);  $r_p$  – радиальная координата точки в области плато, примыкающей к приграничной;  $c_0$  – исходная концентрация полимера в растворе. Ограничиваясь рассмотрением области, примыкающей к мениску, можно отнести знаки “плюс” и “минус” соответственно к условиям флотации и седиментации полимера.

Основываясь на графической процедуре, разработанной в работе [3] и детально описанной в работе [4], можно представить выражение (4) соотношением с использованием формул (1) - (3):

$$c_r = c_0 \pm (kb\beta)^{-1} \sum_{i=0}^k \left( \frac{r+ia}{r} \right)^2 y_{r+ia}, \quad (5)$$

где  $r$  – радиальная координата, соответствующая величине  $c_r$  (радиальное направление совмещено с несмещенной частью интерференционной полосы – областью плато);  $y_{r+ia}$  – ординаты интерференционной кривой, имеющие абсциссы  $r, r+a, \dots, r+ka$  соответственно;  $\beta = (h/\lambda)(dn/dc)$  – оптический коэффициент.

Формула (5) позволяет определить концентрацию  $c_m$  у поверхности мениска по наблюдаемой интерференционной кривой:

$$c_m = c_0 \pm (kb\beta)^{-1} \sum_{i=0}^k \left( \frac{r_m + ia}{r_m} \right)^2 y_{r_m + ia}, \quad (6)$$

где  $r_m$  – радиальная координата мениска, отнесенная к левому его изображению  $A_2$  (рис. 2).

Градиент концентрации  $dc/dr$  в любой точке приграничной области может быть определен по интегральной кривой зависимости  $c$  от  $r$ , построенной в соответствии с формулой (5). С этой целью производится последующее графическое дифференцирование полученной интегральной кривой. Величина градиента концентрации у мениска  $(dc/dr)_m$  определяется таким образом по наклону касательной к интегральной кривой зависимости  $c$  от  $r$  в месте ее пересечения с изображением мениска  $A_2$ .

#### Дифференцирование формулы (6)

$$\left( \frac{dc}{dr} \right)_m = (kb\beta)^{-1} \sum_{i=0}^k \left( \frac{r_m + ia}{r_m} \right)^2 \frac{dy_{r_m + ia}}{dr} \quad (7)$$

позволяет заменить описанную выше процедуру определения  $(dc/dr)_m$  непосредственным измерением наклонов касательных  $dy_{r_m + ia}/dr$  к интерференционной кривой в точках  $r_m, r_m + a, \dots, r_m + ka$  с последующим их суммированием согласно формуле (7).

При малой величине двоения шпата  $a$  (практически при величине  $a$ , составляющей несколько десятых долей миллиметра) интеграл в правой части формулы (2) может быть представлен произведением значения подынтегральной функции в средней точке интервала  $r \leq x \leq r + a$  на ширину интервала  $a$ . На основании этого с учетом соотношений (1) и (3) величину  $dc/dr$  можно представить формулой

$$\frac{dc}{dr} \equiv (k\beta ba)^{-1} y_r. \quad (8)$$

Величина  $(dc/dr)$ , согласно формуле (8), может быть найдена по величине ординаты  $y_r$ . Однако она должна быть отнесена к средней точке интервала  $r \leq x \leq r + a$ , т. е. к координате  $r + \frac{a}{2}$ .

Изображения мениска (левое  $A_2$  и правое  $A_1$ ), как показано на рис. 2, смещены относительно истинного его положения на расстояния  $a/2$ . В связи со сказанным выше величина градиента концентрации, полученная по ординате  $y_m$ , отсекаемой на левом изображении мениска  $A_2$ , согласно формуле (8), относится к значению  $r = r_m + \frac{a}{2}$ . На основании этого значение градиента концентрации  $(dc/dr)_m$  в точках поверхности мениска с

использованием формулы (8) можно получить с помощью графической экстраполяции хода интерференционной кривой к среднему положению мениска между изображениями  $A_1$  и  $A_2$ , как показано на рис. 2.

В качестве объекта исследования методом приближения к седиментационному равновесию был использован низкомолекулярный ароматический полиэфир, характеристическая вязкость которого в хлороформе  $[\eta] = 13.5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Седиментационные исследования выполнены в хлороформе при  $25^\circ\text{C}$  на ультрацентрифуге фирмы МОМ (Венгрия) марки 3170/В, снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой (с величиной двоения шпата  $a = 0.029 \text{ см}$ ). Использовали односекторную металлическую кювету длиной  $h = 12 \text{ мм}$  по ходу светового луча. Скорость вращения ротора ультрацентрифуги

$$n = \frac{\omega}{2\pi} = 36 \times 10^3 \text{ об/мин. Наблюдали флотацию}$$

полимера, для которого фактор плавучести  $(1 - \bar{v}\rho) = -0.21$  найден из пикнометрических измерений при  $25^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые величины оптической разности хода  $\delta$  (при положительной величине инкремента показателя преломления полимера  $dn/dc$ ) и соответственно величины градиента концентрации  $dc/dr$  были отрицательны в связи с флотацией полимера. Инкремент показателя преломления полимера в хлороформе  $dn/dc = 0.18 \text{ см}^3/\text{г}$  при ( $25^\circ\text{C}$ ) измерен на поляризационном диффузометре [6].

На рис. 3 для исследуемого полимера приведена зависимость экспериментальных величин  $-(\omega^2 r_m)^{-1}(dc/dr)_m$ , полученных для ряда моментов времени центрифугирования, от концентрации полимера  $c_m$  вблизи мениска для тех же моментов времени. Экспериментальная зависимость может быть аппроксимирована прямой, не проходящей, однако, через начало координат. Последнее может быть связано, согласно уравнению термодинамической теории для распределения концентрации в кювете при седиментационном равновесии (или приближении к нему) [7]

$$\begin{aligned} \frac{RT}{c_m} \left( \frac{dc}{dr} \right)_m (1 + 2A_2 M c_m + \dots) &= \\ &= M \omega^2 r_m (1 - \bar{v}\rho), \end{aligned} \quad (9)$$

как с полидисперсностью исследуемого образца, так и с неидеальностью раствора (влиянием фактора  $1 + 2A_2 M c_m + \dots$ , где  $A_2$  – второй вириальный коэффициент). Влияние последнего фактора должно быть незначительным в связи с малой величиной  $[\eta]$  (а следовательно, и  $M$ ) для исследуемого образца, в то же время влияние первого фактора может быть существенным [7]. Наиболее сильное влияние этого фактора связано с изменением с течением времени центрифугирова-

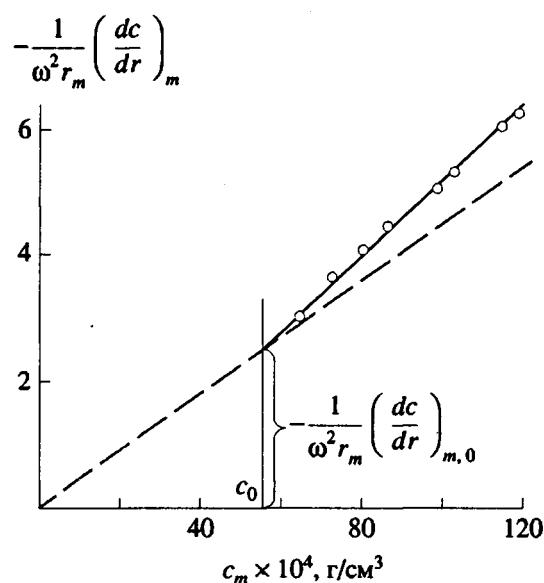


Рис. 3. Величины  $-(\omega^2 r_m)^{-1}(dc/dr)_m$  для низкомолекулярного ароматического полиэфира, полученные в различные моменты времени центрифугирования, в зависимости от концентрации  $c_m$  полимера у мениска.

ния характера распределения полимера вблизи мениска по ММ при приближении к равновесию. Необходимость исключения влияния данного фактора на измеряемую величину  $M$  требует проведения экстраполяции экспериментальных величин градиента концентрации  $(dc/dr)_m$  к начальному времени центрифугирования. Последняя процедура эквивалентна по своему результату процедуре экстраполяции той же величины к начальной концентрации исследуемого раствора  $c_0$  [7]. На рис. 3 по оси абсцисс отмечена величина начальной концентрации раствора. Продолжение графика зависимости  $-(\omega^2 r_m)^{-1}(dc/dr)_m$  от  $c_m$  до пересечения с вертикалью, проведенной при значении  $c_0$ , позволяет найти величину  $-(\omega^2 r_m)^{-1}(dc/dr)_{m,0}$ , соответствующую начальным условиям центрифугирования.

Весовое (согласно работе [7]) значение  $M_w = 5.4 \times 10^3$  образца найдено из соотношения

$$M_w = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho} (\omega^2 r_m c_0)^{-1} \left( \frac{dc}{dr} \right)_{m,0} \quad (10)$$

при концентрации исходного раствора  $c_0 = 0.58 \text{ г}/\text{дл}$ . Концентрация  $c_0$  выбрана с учетом величины коэффициента диффузии образца  $D = 21 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  и связанного с этой величиной значительного диффузионного уширения наблюдаемой зависимости оптической разности хода  $\delta$  от радиальной координаты  $r$ .

Величину  $M_w$  можно сопоставить со средней гидродинамической величиной  $M_{D\eta}$ . Последнюю

определяли по инварианту гидродинамической постоянной  $A_0$  [6]

$$A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/3} T^{-1} \quad (11)$$

к изменениям ММ, качества растворителя, его вязкости и температуры. Величина  $M_{D\eta}$ , согласно выражению (11), может быть найдена из измерений характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициента поступательной диффузии  $D$  образца:

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 D^{-3} [\eta]^{-1}. \quad (12)$$

При расчете  $M_{D\eta}$  исследуемого образца полизэфира использовали следующие величины:  $[\eta] = 13.5 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D = 21 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\eta_0 = 0.54 \text{ МПа с}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ , а также среднее экспериментальное значение  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10} \text{ эрг/К}$ , найденное для полимеров различной химической структуры [6]. Полученное таким образом значение  $M_{D\eta} = 4400$  согласуется с величиной  $M_w$ , найденной выше седиментационным методом.

Авторы выражают благодарность В.В. Зуеву за предоставленный образец ароматического полизэфира.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Archibald W.J. // J. Phys. Chem. 1947. V.51. № 5. P. 1204.
2. Цветков В.Н. // Журн. теорет. и эксперим. физики. 1951. Т. 21. С. 701.
3. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249.
4. Цветков В.Н., Сказка В.С., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2251.
5. Kleiner S.M., Kegeles G. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 9. P. 952.
6. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
7. Тенфэрд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.

## Application of Polarization Interferometer to Determination of Molecular Masses of Polymers by the Nonstationary Sedimentation Equilibrium Method

S. V. Bushin and E. P. Astapenko

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31,  
St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** – A method has been developed for the analysis of the distribution of molecular mass and concentration gradient, based on the interference curves obtained upon studying the nonstationary sedimentation equilibrium with the polarization interferometer. The application of the method is demonstrated in the case of low-molecular-mass aromatic polyester.