

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 541.64:539.2:519.25

### СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

*Ю. С. Середа, Б. П. Штаркман, С. А. Аржаков*

Изложен метод решения обратной задачи светорассеяния по коэффициентам пропускания применительно к однофазным прозрачным аморфным полимерным телам. В основу решения положены известные принципы математической статистики, позволяющие при минимальном объеме вычислений строить модели исследуемых объектов. Приводятся таблицы для практической реализации решения обратной задачи с помощью спектрофотометров среднего разрешения. Рассмотрены варианты представления решений для полимерных стекол, обеспечивающие количественную оценку распределения флуктуаций коэффициента преломления (плотности) и их размеров в широком интервале значений.

Особенности физико-механического поведения полимерных тел обусловлены своеобразием строения макромолекул и способом их упаковки. Совершенно очевидно, неоднородность молекулярных упаковок, проявляющаяся в низкомолекулярных жидкостях, должна еще более четко проявляться в аморфных полимерах. Такая неоднородность определяется надмолекулярной организацией макромолекул в теле и, естественно, оказывает влияние на весь комплекс свойств. Знание основных мотивов упаковки макромолекул в полимерном теле позволило бы заранее определять свойства полимеров. Поэтому вопрос о структуре аморфных полимеров занимает в настоящее время не меньшее место, чем вопрос о структуре в твердом теле. Структуру аморфных полимеров следует рассматривать с тех же подходов, с каких рассматривается структура жидкости. Кинетическая теория жидкостей и сумма знаний о полимерах дают для этого достаточно много оснований. Если в 40-х годах Я. И. Френкель охарактеризовал развитие теорий жидкого состояния сближением жидкого состояния (при температурах, не очень далеких от точки кристаллизации) с твердым (кристаллическим) состоянием, то в настоящее время имеется не меньше оснований утверждать, что и аморфное состояние полимеров в той же мере близко к кристаллическому. Эта близость имеет не только феноменологический характер, но и, вероятно, морфологический. Генезис кристаллических фибрилл, возникающих при отжиге неориентированного аморфного полимера выше температуры стеклования  $T_c$ , также свидетельствует о близости характера упаковки в таких тела, а сравнительно легкий переход некоторых полимеров из аморфного в кристаллическое состояние свидетельствует об отсутствии резкой границы в их структурах.

Интенсивное изучение свойств аморфных полимеров на всех этапах развития науки о полимерах приводило к развитию модельных представлений о молекулярных упаковках. Предложенные модели (бахромчатые фибриллы [1], пачки [2], домены [3, 4], кластеры [5], разветвленные фибриллы [6], складчато-доменные фибриллы [7], меандры [8]) в той или иной мере подразумевали неоднородность плотностей упаковок макромолекул. Они с большей или меньшей полнотой качественно описывали физико-механическое поведение аморфных полимеров. Исходя из представлений о надмолекулярной структуре, описаны механизм деформации:

и соответственно релаксации при одноосном сжатии или растяжении полиметилметакрилатных стекол [7].

Упомянутые выше модели можно назвать детерминированными, поскольку укладка макромолекул и их фрагментов в этих моделях имеет определенный характер. Элементы надмолекулярной организации связаны между собой также определенным образом. Детерминированный подход к модельному описанию полимера хороши своей наглядностью и тем, что дает возможность качественного объяснения поведения полимеров при деформировании. Слабой стороной детерминированных моделей является их описательный характер, не позволяющий пока найти удовлетворительные количественные критерии для описываемой ими структуры.

Возможен, однако, и другой подход к описанию структуры аморфных полимеров. В отличие от предыдущего его можно назвать статистическим: надмолекулярную организацию аморфного полимера можно описать в терминах распределений по плотности и размерам микрообластей. Такое описание, в принципе, можно было бы сделать на основе любого прямого структурного метода.

Основным методом изучения надмолекулярных образований в аморфных полимерах до последнего времени является метод электронно-микроскопических наблюдений с реплик, полученных со сколов полимерных блоков. Однако на морфологию излома значительное влияние оказывает пластическая деформация, развивающаяся даже в случае разрушения блока при низких температурах [9]. Такой же недостаток может иметь место и при препарировании объекта путем ультратонких срезов. Электронно-микроскопические снимки пленок, полученных из раствора, могут обладать структурой, отличной от структуры блока, из-за особенностей упаковки полимерных цепей при испарении растворителя. Поэтому особый интерес представляют методы изучения внутренней надмолекулярной структуры полимерных блоков без разрушения.

Ограниченные возможности методов исследования надмолекулярной структуры, обычно применяемых для изучения структуры кристаллических полимеров, и изучения организации аморфных полимерных тел стимулируют развитие подходов, основанных на использовании светорассеяния.

В данной работе излагается метод, с помощью которого на основе экспериментальных данных по спектрам пропускания может быть построена статистическая модель прозрачного аморфного полимера, и рассматривается возможность интерпретации параметров этой модели.

**Теоретические основы метода.** Основные предпосылки. Упомянутая выше неоднородность молекулярных упаковок в аморфных полимерах дает основания рассматривать эти объекты как совокупность областей различной плотности с некоторым распределением по размерам. Информация о параметрах этих областей может быть получена по изменениям светового пучка, прошедшего через образец полимера, т. е. путем решения обратной задачи светорассеяния. Многочисленные приложения методов светорассеяния к исследованию слабопоглощающих прозрачных объектов [10–14] сводятся к решению обратной задачи с различными вариантами условий регуляризации. Смысл условий регуляризации заключается в достижении тем или иным способом однозначного решения обратной задачи при наиболее общем алгоритме, обеспечивающем устойчивость вычислительной схемы, и результатов к ошибкам счета и промахам в эксперименте. Как правило, общность алгоритма решения обеспечивается априорным выбором функции, описывающей распределение рассеивающих центров (РЦ) по какому-либо параметру, например, по размерам.

Известно, что измерения коэффициентов пропускания можно использовать для определения размеров РЦ от релеевских до разрешаемых оптическими микроскопами [15–16]. При решении обратной задачи по изменениям коэффициентов пропускания [11, 17] для двухфазных объектов накладываются ограничения, связанные с приближенным представлением

коэффициента рассеяния Ми  $K(\beta, m)$ , предложенным Ван де Хюлстом [15]. Ограничения эти столь сильны, что задача решается, как правило, только для полидисперсной системы частиц с постоянным коэффициентом преломления  $m_p$ , незначительно отличающимся от коэффициента преломления среды  $m_e$ , в которой частицы диспергированы. По данным Шифрина [11] приближение Ван де Хюлста справедливо при  $m_p/m_e \leq 1,45$ , по данным Щеголева [17] погрешность достаточно мала, если  $m_p/m_e \leq 1,25$ . Методы решения обратных задач для двухфазных систем в принципе применимы и к однофазным системам с флуктуациями коэффициента преломления  $m$  (или плотности) в объеме, если выполнить следующие условия: 1) принять  $m_e = 1$ ; 2) применить точные значения  $K(\beta, m)$  в широком интервале значений  $m$  и  $\beta$  ( $\beta$  – безразмерный попечник РЦ); 3) для каждой генеральной совокупности параметров, представляющих частные решения задачи, определить адекватную ей выборку конечного объема, состоящую из тех же решений.

Поэтому решение обратной задачи светорассеяния по коэффициентам пропускания для однофазного объекта с пренебрежимо малым поглощением и флуктуациями плотности в объеме можно получить, решив задачу для объекта, представляющего собой локализованную в его геометрических границах систему сфер, диаметры и коэффициенты преломления которых изменяются в достаточно большом интервале значений.

Решение обратной задачи светорассеяния применительно к аморфным полимерам. С учетом перечисленных условий уравнение пропускания в записи Доббинса [10]

$$T = \exp \left[ -\frac{3}{2} \frac{K(\beta, m)}{D} c_v l \right] \quad (1)$$

разрешается относительно  $D$  и  $m$  приемом, описанным в работе того же автора [18]. В уравнении (1)  $T$  – абсолютное значение коэффициента пропускания;  $D$  – эквивалентный диаметр РЦ;  $c_v$  – концентрация РЦ с одинаковыми значениями  $D$  и  $m$ ;  $l$  – оптическая длина пути в образце.

Однозначное решение обратной задачи для упомянутой выше модели достигается при выполнении следующих условий:

$$m_{2n+1} - m_{2n+2} \rightarrow 0 \quad (2)$$

$$\lambda_{2n+3} = \lambda_{2n+1} + L d_{\max} \quad (3)$$

$$\lambda_{2n+2} = \lambda_{2n+1} \left[ 1 + \left( \frac{Ld}{\lambda} \right)_{\max} \right] \quad (4)$$

$$0 < \frac{\lg \left( \frac{1}{T} \right)_{2n+1}}{\lg \left( \frac{1}{T} \right)_{2n+2}} \leq \sup \frac{K(\beta_{2n+1}, m_{2n+1})}{K(\beta_{2n+2}, m_{2n+1})} \quad (5)$$

$$\frac{\beta_{2n+1}}{\beta_{2n+2}} = \frac{\lambda_{2n+2}}{\lambda_{2n+1}} \quad (6)$$

$$\beta_i = \begin{cases} \beta_{2n+2} & \text{при } T_{2n+1} > T_{2n+2} \\ \beta_{2n+1} & \text{при } T_{2n+1} \leq T_{2n+2}, \end{cases} \quad (7)$$

где  $n=0, 1, 2, \dots$  – переменная индексов хорошо разрешенных длин волн и соответствующих им параметров;  $i$  – индекс частных решений для уравнения (1);  $L$  – линейная дисперсия монохроматора спектрофотометра, применяемого для измерений  $T$ ;  $d_{\max}$  – максимальная ширина щели монохроматора спектрофотометра,  $\lambda$  – длина волны падающего пучка.

Условие (2), как правило, выполняется для слабопоглощающих или непоглощающих объектов на смежных хорошо разрешенных длинах волн в видимой и ближней ИК-областиах. Выполнение условий (3)–(5) обеспечивает измерение на хорошо разрешенных длинах волн и накладывает ограничение на форму спектральной кривой. Наконец, условия (6), (7) обеспечивают однозначность определения  $\beta$ , если существует равенство отношений оптических плотностей и коэффициентов рассеяния, удовлетворяющее условию (5).

С учетом условий (3), (4) и паспортных данных о линейной дисперсии монохроматора спектрофотометра нами были вычислены  $L=L(\lambda)$  и значения хорошо разрешенных относительно друг друга длин волн, на которых следует проводить измерения коэффициента пропускания. Таким образом, решение уравнения (1) относительно  $D$  и  $m$  сводится к поиску отношений  $K_{2n+1}/K_{2n+2}$  в таблице бесконечного объема, равных отношению оптических плотностей  $\lg(1/T)_{2n+1}/\lg(1/T)_{2n+2}$ . При выполнении всех перечисленных выше условий для равенства

$$\frac{\lg(1/T)_{2n+1}}{\lg(1/T)_{2n+2}} = \frac{K(\beta_{2n+1}, m_{2n+1})}{K(\beta_{2n+1}, m_{2n+2})} \quad (8)$$

из таблицы отношений  $K_{2n+1}/K_{2n+2}$  можно найти  $\beta_i$  и  $m_i$ , по которым, используя известное соотношение

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} D(m-1) = \frac{2\pi}{\lambda} D \Delta m \quad (9)$$

определить значение  $D$ .

Можно показать, что при равной вероятности независимых частных решений для  $i$ -х отношений оптических плотностей существуют общие решения  $\bar{D}_i$  и  $\Delta\bar{m}_i$  для этого же отношения, удовлетворяющие перечисленным выше условиям

$$\Delta\bar{m}_i = \frac{1}{2\pi} \frac{\bar{\beta}}{A_i} \quad (10)$$

$$A_i = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\bar{\beta}}{\Delta m} \right), \quad (11)$$

где  $A_i = \bar{D}_i/\lambda_i$ , а  $\Delta\bar{m}_i$ ,  $\bar{\beta}_i$ ,  $\bar{D}_i$  – средние для соответствующих генеральных совокупностей. Используя независимость  $A_i$  и  $\Delta\bar{m}_i$  от длины волны, для ряда отношений оптических плотностей, интервал которых определяется условием (5), можно заранее провести вычисление этих параметров. Тогда процесс определения  $\bar{D}_i$  и  $\Delta\bar{m}_i$  можно осуществить с помощью заранее подготовленной таблицы решений и минимального объема вычислений.

Для практической реализации такого процесса необходимо выбрать таблицу  $K_{2n+1}/K_{2n+2}$  конечного объема, с помощью которой можно получить решения, адекватные найденным по таблице  $K_{2n+1}/K_{2n+2}$  бесконечного объема, т. е. полученная выборка решений должна быть адекватна генеральной совокупности решений и удовлетворять следующим требованиям: а) интервал по коэффициентам преломления включает в себя значения, соответствующие большинству веществ органического и неорганического происхождений; б) интервал безразмерных диаметров отвечает наибольшему изменению отношений  $K_{2n+1}/K_{2n+2}$  и, следовательно, не ограничивает передачу информации, содержащейся в спектральной кривой пропускания при решении уравнения (1) и выполнении условий, приведенных выше; в) решение обратной задачи по  $\Delta m$  для выбранной модели должно асимптотически приближаться к соответствующему решению для образца без РЦ в объеме, т. е. с рассеянием только на границах образца в целом.

При использовании спектрофотометра СФ-4А перечисленным требова-

ниям удовлетворяет таблица  $K(\beta, m)$  объема  $0,5 \leq \beta \leq 5,975$  при  $\beta_{2n+1}/\beta_{2n+2} = 1,1682$ ;  $1,04 \leq m \leq 1,80$  с шагом 0,1 и 0,02 по  $\beta$  и  $\Delta m$  соответственно. Полученная таблица  $K(\beta, m)$  позволила вычислить отношения  $K_{2n+1}/K_{2n+2}$ , необходимые для решения обратной задачи. С учетом приведенных выше условий регуляризации и уравнений, описывающих общие решения, была подготовлена таблица решений спектрофотометрическим методом (СФМ) (табл. 1), обеспечивающая реализацию вычислительной схемы

$$\frac{\lg(1/T)_{2n+1}}{\lg(1/T)_{2n+2}} \rightarrow \frac{K_{2n+1}}{K_{2n+2}} - \begin{cases} \rightarrow \Delta \bar{m}_i \\ \rightarrow \lambda_i A_i = \bar{D}_i \end{cases}$$

Формы представления решений. Дальнейшие вычисления, проводимые при решении обратной задачи СФМ, необходимы, в первую очередь, для получения результатов в компактном, удобном для практического использования виде. Последовательности решений  $\{\Delta \bar{m}_i\}$  и  $\{\bar{D}_i\}$ , объем которых определяется числом отношений оптических плотностей, удовлетворяющих условию (5), можно подвергнуть обычной статистической обработке и определить моменты распределения, по которым в свою

Таблица 1

Общие решения  $A_i$  и  $\Delta \bar{m}_i$

$\frac{K_{2n+1}}{K_{2n+2}}$	$A_i$	$\Delta \bar{m}_i$	$\frac{K_{2n+1}}{K_{2n+2}}$	$A_i$	$\Delta \bar{m}_i$	$\frac{K_{2n+1}}{K_{2n+2}}$	$A_i$	$\Delta \bar{m}_i$
0,64723	1,1358	0,61793	0,96366	1,1853	0,50401	1,4345	3,9383	0,11217
0,65370	1,1345	0,61583	0,97330	1,3427	0,47610	1,4488	5,1488	0,081873
0,66024	1,0735	0,64242	0,98303	1,1645	0,49793	1,4633	4,6533	0,080425
0,66684	1,0031	0,6616	0,99286	0,95786	0,54472	1,4779	3,6241	0,09840
0,67351	1,0580	0,6418	1,0028	1,1470	0,51141	1,4927	2,0223	0,16386
0,68025	1,0304	0,64209	1,0128	1,1758	0,49675	1,5076	1,7411	0,18584
0,68705	0,985	0,64335	1,0229	1,2491	0,50400	1,5227	1,4594	0,12366
0,69392	0,9576	0,67475	1,0331	1,2786	0,49438	1,5379	1,3172	0,21914
0,70086	0,9759	0,66566	1,0434	1,2742	0,48380	1,5533	1,2795	0,20279
0,70787	1,0537	0,63319	1,0538	1,3548	0,46726	1,5688	1,2269	0,20347
0,71495	0,977	0,65972	1,0643	1,2519	0,49211	1,5845	0,7721	0,32312
0,72932	0,87873	0,67017	1,0856	1,5024	0,43841	1,6163	0,77813	0,29354
0,72210	0,77837	0,72924	1,0749	1,3811	0,46717	1,6003	0,84632	0,28087
0,73661	0,93567	0,66335	1,0965	1,2842	0,45881	1,6323	0,79140	0,26276
0,74398	0,87986	0,67959	1,1075	1,3301	0,45694	1,6488	1,0089	0,18770
0,75142	0,97250	0,64696	1,1186	1,6143	0,41549	1,6653	0,80586	0,23331
0,75893	1,1813	0,58863	1,1296	1,6043	0,41460	1,6820	0,68921	0,27850
0,76652	1,1700	0,57747	1,1411	1,4897	0,42391	1,6988	0,74285	0,22765
0,77419	1,0243	0,58734	1,1525	1,5882	0,398	1,7158	0,42202	0,46984
0,78193	1,0407	0,62817	1,1640	1,8010	0,36807	1,7330	0,41099	0,39420
0,78975	0,96096	0,63596	1,1756	1,6410	0,38657	1,7503	0,57081	0,30813
0,79765	1,03930	0,51042	1,1874	1,6084	0,38659	1,7678	0,73895	0,21606
0,80563	1,0308	0,62769	1,1993	1,7468	0,46373	1,7855	0,70070	0,20895
0,81369	1,0836	0,59525	1,2113	1,6818	0,36596	1,8034	0,39336	0,36991
0,82183	1,1312	0,58263	1,2234	1,6836	0,35705	1,8214	0,27810	0,51682
0,83005	1,1375	0,43277	1,2356	1,6968	0,34901	1,8396	0,26707	0,55227
0,83835	1,1038	0,57638	1,2480	1,7498	0,33476	1,8580	0,27470	0,56174
0,84693	1,0051	0,60803	1,2605	1,9112	0,31534	1,8766	0,22196	0,71662
0,85520	0,97079	0,61476	1,2731	1,8943	0,30961	1,8954	0,20118	0,7393
0,86375	1,0071	0,59347	1,2856	1,8755	0,30511	1,9144	0,19528	0,74259
0,87239	1,0575	0,57588	1,2987	2,0863	0,27972	1,9335	0,24731	0,55963
0,88111	1,1752	0,54319	1,3117	2,2868	0,25990	1,9528	0,26215	0,54962
0,88992	1,2041	0,53624	1,3248	2,8258	0,22644	1,9723	0,61030	0,22707
0,89882	1,0711	0,56907	1,3380	2,7250	0,21899	1,9920	0,69684	0,18231
0,90781	0,93804	0,62457	1,3514	2,9484	0,20083	2,0119	0,38170	0,35068
0,91689	1,0033	0,59571	1,3649	3,6605	0,16617	2,0320	0,36936	0,39428
0,92606	1,2725	0,51222	1,3785	5,6038	0,11254	2,0523	0,35100	0,35753
0,93532	1,3210	0,50726	1,3923	6,8523	0,09245	2,0728	0,26163	0,44057
0,94467	1,1841	0,52314	1,4063	7,0103	0,08404	2,0935	0,29755	0,46236
0,95412	1,1728	0,51475	1,4201	6,0826	0,085736	2,1144	0,24272	0,48000

очередь вычисляются параметры аппроксимирующей функции распределения, представляющие собой наиболее компактную и общую форму записи решения обратной задачи. Очевидно, что выбор аппроксимирующей функции распределения должен отвечать максимальной гибкости алгоритма решений, т. е. должен удовлетворять одному из основных требований регуляризации обратных задач. Этому требованию в полной мере отвечает функция распределения типа  $S_B$  по Джонсону [19], оценки параметров которой оптимизированы по наименьшему среднеквадратичному отклонению интегральной кривой от соответствующей гистограммы

$$f(x)_B = \frac{\hat{\eta} \hat{\delta}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{(x-\hat{\varepsilon})(\hat{\delta}-x+\hat{\varepsilon})} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \hat{\gamma} + \hat{\eta} \ln \left( \frac{x-\hat{\varepsilon}}{\hat{\delta}-x+\hat{\varepsilon}} \right) \right]^2 \right\} \quad (12)$$

По своему физическому смыслу  $\hat{\varepsilon}$  является точной нижней границей (Inf) генеральной совокупности, для которой необходимо найти аппроксимирующее распределение, а  $(\hat{\varepsilon} + \hat{\delta})$  — точной верхней границей (Sup). Поэтому в рамках задачи должны выполняться следующие условия, удовлетворяющие реальности вычисленной модели:

$$\begin{aligned} \bar{D}_{\min} &> \ln f \bar{D} = \hat{\varepsilon} > 0 \\ \bar{D}_{\max} &< \text{Sup } \bar{D} = \hat{\varepsilon} + \hat{\delta} < \infty \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \hat{\eta} &> 0 \\ -\infty &< \hat{\gamma} < \infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{m}_{\min} &> \ln f \Delta \bar{m} = \hat{\varepsilon} \geq 0 \\ \Delta \bar{m}_{\max} &< \text{Sup } \Delta \bar{m} = \hat{\varepsilon} + \hat{\delta} \leq \infty \end{aligned} \quad \left. \right\}$$

Как показано Джонсоном,  $f_{SB}$  обладает достаточной гибкостью и включает в себя как частные случаи или асимптотические приближения большинства функций распределения, применяемых при решении обратных задач (рисунок).

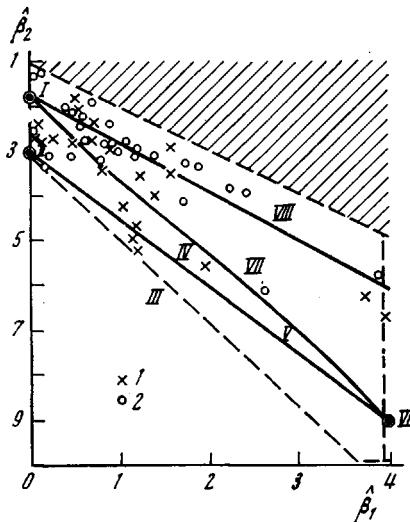
Проведенные нами для ряда образцов органических стекол вычисления оценок параметров ( $b_1, b_2$ ) принадлежат области определения функций семейства  $S_B$ , подтверждая целесообразность применения распределения этого типа. В ряде случаев оказывается удобным вариант представления результатов в виде гистограммы [20] и таблиц статистических параметров, вычисленных по известным правилам [19]. При построении гистограмм во всех случаях выборки делились на одиннадцать классов.

Определим наиболее важные для количественной оценки элементов структуры РЦ в аморфных полимерах статистические параметры. Известно, что для оптически однородной пластиинки коэффициенты преломления и пропускания связаны соотношением [21]

$$m = \frac{1}{T} + \sqrt{\frac{1}{T^2} - 1} \quad (14)$$

С точки зрения решения обратной задачи СФМ это означает, что: а) коэффициент пропускания максимален; б) гистограмма  $\Delta \bar{m}$  вырождается в единственную линию; в) отношение  $\lg(1/T)_{2n+1}/\lg(1/T)_{2n+2}$  постоянно и равно единице. Таким образом, спектральная кривая  $T(\lambda)$  для оптически однородной пластиинки представляет собой прямоугольник, границы которого определяются ненулевыми значениями пропускания. Из гистограммы  $\Delta \bar{m}$  следует, что среднеквадратичное отклонение  $\sqrt{\bar{b}^2}$  для выборки  $\Delta \bar{m}$  равно нулю. Поэтому очевидно, что из двух полимерных образцов более однороден тот, у которого значение  $\sqrt{\bar{b}^2}$  меньше.  $\bar{x}_{\Delta \bar{m}}$  — среднее арифметическое выборки  $\Delta \bar{m}$  с ростом однородности — уменьшени-

ем концентрации РЦ в объеме полимерного образца — асимптотически приближается к  $\Delta\bar{m}$  оптически однородной пластины. Определив форму спектральной кривой оптически однородной пластины как прямоугольник, можно вычислить  $\bar{x}_{\Delta\bar{m}}$  и  $\sqrt{\sigma^2}$  выборки  $\bar{D}$  такого объекта в зависимости от величины  $\lambda_1$  — нижней границы пропускания, при постоянном значении



Плоскость Джонсона. Пунктиром обозначена область определения функции распределения Джонсона семейства  $S_B$ , включающая равномерное (I), нормальное (II), логарифмическое нормальное (III) и бета- (IV), гамма- (V) экспоненциальное (VI) J-образное (VII) и U-образное бета-распределения (VIII); 1, 2 — оценки, полученные нами для  $\bar{D}$  и  $\Delta\bar{m}$  соответственно образцов ПММА;  
 $\hat{\beta}_2 = m_4/m_2^2$ ;  $\hat{\beta}_1 = m_3^2/m_2^3$

верхней, соответствующей  $\lambda_{\max}$  (табл. 2). Приближение  $\bar{x}$  и  $\sqrt{\sigma^2}$  выборки  $\bar{D}$  исследуемого образца к тем же величинам для оптически однородной пластины характеризует степень однородности исследуемого образца по размерам РЦ.

Отметим, что отклонение измеренных максимальных значений коэффициента пропускания от 0,92 — величины, соответствующей  $K_{2n+1}/K_{2n+2}=1$  в табл. 2, не вызывает принципиальных осложнений в трактовке результатов, так как параллельный перенос классов гистограмм, приводящий к совмещению  $\bar{x}_{\Delta\bar{m}}$  и  $\Delta\bar{m}$ , вычисленному по уравнению (14), не вызывает изменения  $\sqrt{\sigma^2}$ , а разность  $(\bar{x}_{\Delta\bar{m}}-\Delta\bar{m})$  представляет собой меру однородности исследуемого образца в пространстве  $(K, \beta, m)$  выбранного объема. Можно показать, что коэффициент парной корреляции для  $\Delta\bar{m}$  и  $\bar{D}$  в табл. 1 мал, т. е. выборки  $\Delta\bar{m}$  и  $\bar{D}$  независимы, поэтому величина сдвига  $(\bar{x}_{\Delta\bar{m}}-\Delta\bar{m})$  не меняет параметров выборки  $\bar{D}$ .

Погрешность метода. Оценка погрешности вычислений статистических параметров выборок  $\Delta\bar{m}$  и  $\bar{D}$ , проведенная на основе многократных измерений на одном и том же образце оргстекла, показала [20], что решение обратной задачи СФМ проводится с точностью, не уступающей методам решения таких задач, известным из литературы [22].

**Возможности интерпретации данных СФМ.** Распределение величин  $\Delta\bar{m}$  и  $\bar{D}$  можно интерпретировать в терминах структурных представлений. Возможный переход от  $\Delta\bar{m}$  к значениям плотности  $\rho$  в приближении Лоренца — Лоренца

$$\rho = \frac{(1+\Delta\bar{m})^2 - 1}{(1+\Delta\bar{m})^2 + 2} \frac{M}{R}, \quad (15)$$

где  $M$  — молекулярный вес мономерного звена,  $R$  — мольная рефракция, был обсужден нами ранее [20] применительно к ПММА. Величины  $\rho$  следует рассматривать только как локальные плотности элементов структуры в рамках описанной выше статистической модели. В изложенном выше варианте СФМ нельзя установить корреляцию между данными  $\rho$  и  $D$ , однако информация о предельных значениях  $\rho$  дает количественные сведения

о неоднородности молекулярных упаковок, какие не могут быть получены пока ни одним из существующих методов. Установление предельных значений может быть осуществлено путем вычисления параметров  $\varepsilon$  и  $\hat{\varepsilon} + \hat{\delta}$  функции распределения (13). Полученные нами [20] верхние пределы значений  $\rho$  для ПММА составляют  $1,29 \text{ г}/\text{см}^3$ , что должно привести к

Таблица 2

Зависимость параметров гистограммы  $\bar{D}$  от  $\lambda_1$  для оптически однородного объекта

$\lambda_1$	$\bar{x}$	$V \bar{\sigma}^2$	$\lambda_1$	$\bar{x}$	$V \bar{\sigma}^2$
0,261	0,52093	0,20560	0,305	0,59062	0,21382
0,264	0,52580	0,20840	0,313	0,60648	0,21386
0,268	0,51164	0,20981	0,321	0,61874	0,21622
0,272	0,54100	0,21086	0,331	0,62361	0,21149
0,277	0,54813	0,21347	0,342	0,63394	0,21367
0,281	0,55372	0,20872	0,354	0,65592	0,21222
0,287	0,56686	0,21436	0,363	0,66961	0,20826
0,292	0,57120	0,20972	0,384	0,69119	0,20734
0,298	0,58032	0,21109	0,403	0,71622	0,20742

необходимости исследования сверхплотных упаковок полимерных цепей в ограниченных объемах. Недавно была показана возможность существования упаковок более плотных, чем в идеальном кристалле [23]. Следует отметить, что переход от  $\Delta \bar{m}$  к  $\rho$  для образца в целом не может дать совпадения с экспериментальными значениями  $\rho$ , полученными прямыми методами. Связано это с тем, что в СФМ определяется среднечисленное значение  $\rho$ , в то время как для сопоставления с экспериментальными результатами по измерениям плотности необходимо знать средневесовые значения. Спектр размеров РЦ, как отмечалось выше, охватывает диапазон от геометрических размеров образца (точнее его сечения световым пучком) до релеевских размеров. Оценку вероятности существования РЦ с  $\Delta \bar{m}$  и  $\bar{D}$ , принадлежащими к интервалу более узкому, чем ширина класса гистограммы для данного образца, можно получить, проводя вычисления с помощью функции  $f(x)_{sv}$ .

Предложенный метод статистического описания структуры аморфного полимера в терминах распределения элементов по плотности и размерам приводит к результатам, не противоречащим ни данным независимых методов (электронной микроскопии, малоуглового рассеяния и т. п.), ни детерминированным моделям. Преимущества его заключаются не только в возможности количественного описания структуры, но и в широте диапазона размеров и плотностей элементов, охватываемого в одном эксперименте.

Поступила в редакцию  
1 IV 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. S. Hearle, J. Polymer Sci., 28, 433, 1958.
2. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
3. J. J. Klement, P. H. Geil, Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
4. G. S. Yech., J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.
5. А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, «Мир», 1969.
6. Б. П. Штаркман, Диссертация, 1972.
7. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 1154, 1973.
8. W. Pechhold, S. Blasenbrey, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 24, 955, 1970.

9. F. Lednický, Chem. Listy, 67, 1009, 1973.
  10. R. A. Dobbins, G. S. Jizmagian, J. Optical Soc. Amer., 56, 1345, 1966.
  11. K. C. Шифрин, А. Я. Перельман, Оптика и спектроскопия, 15, 533, 667, 803, 1963; 16, 417, 1964; 20, 143, 1966; 26, 1013, 1969; 27, 137, 1969.
  12. F. Grum, D. J. Paine, J. L. Simonds, J. Optical Soc. Amer., 61, 70, 1971.
  13. T. P. Wallace, J. P. Kratochvil, Polymer Preprints, 8, 331, 1967.
  14. K. A. Stacey, Light-Scattering in Physical Chemistry, London, 1956.
  15. Van de Hulst, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.
  16. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, Гостехиздат, 1951.
  17. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.
  18. R. A. Dobbins, G. S. Jizmagian, J. Optical Soc. Amer., 56, 1351, 1966.
  19. Г. Хан, С. Шапиро, Статистические модели в инженерных задачах, «Мир», 1969.
  20. Ю. С. Середа, Б. П. Штаркман, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 214, 1358, 1974.
  21. А. С. Валеев, Оптика и спектроскопия, 25, 500, 1963.
  22. К. С. Шифрин, Сб. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света, Минск, 1971.
  23. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A16, 424, 1974.
-