

MEASUREMENT OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF CARBOXYL CATIONITE BY DEPOSITION
OF COPOLYMER ON A GLASS ELECTRODE

Shataeva L. K.

Summary

The potential difference of electrodes with polymeric coatings (carboxyl cationite-Biocarb-T) has been measured against a standard glass electrode as affected by the degree of neutralization of the carboxyl groups by various counterions (calcium, copper, ammonium, triethylbenzylammonium, lysine). The experimentally observed linear dependence of the potential difference on solution pH confirms the validity of the theoretical approach suggested earlier.

УДК 541(64+24)

**О ВОССТАНОВЛЕНИИ ИСТИННЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО ДАННЫМ «УСЕЧЕННОГО» РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

Терентьев Л. М., Будтов В. П.

Рассмотрен важный вопрос о компенсации неизбежных «потерь» в области высоко- и низкомолекулярного «хвостов» ММР практически при любых экспериментальных методах анализа. Предложен достаточно простой методический прием, основанный на расчете разных моментов распределения при наличии усечения на нижнем или верхнем «хвосте» ММР. Конкретные расчеты проведены для логарифмически нормального и обобщенного экспоненциального распределения. Доказана точность и относительная простота получения реальных ММР по усеченным.

При анализе процессов полимеризации и поликонденсации, установлении корреляции между структурой и свойствами полимеров все шире используется информация о ММР и моментах распределения, которые характеризуются различными средними молекулярными массами. Несмотря на большие успехи [1, 2] в области развития методов определения ММР и ММ, получаемая информация обладает общим недостатком, в большей или меньшей степени характерным для всех методов определения ММ. Этот недостаток связан с тем, что экспериментально определяемое ММР является «усеченным», а экспериментально определяемые ММ являются моментами «усеченного» распределения. «Усеченностью» ММР мы называем то, что в зависимости от применяемого метода экспериментатор не может получить информацию о высокомолекулярном или низкомолекулярном «хвосте» ММР.

Хорошо известно [3], что в зависимости от применяемой мембрани в осмотическом методе определения ММ, низкомолекулярные цепи полимера проходят через мембрану и не дают вклада в осмотическое давление. Таким образом, экспериментально определяемая среднечисленная ММ является первым моментом «усеченного» по нижней границе ММР. Аналогичным образом в скоростной седиментации не наблюдается седиментация низкомолекулярных фракций ММР, т. е. происходит «усечение истинного ММР по нижней границе». Для очень полидисперсных достаточно высокомолекулярных образцов происходит «усечение» ММР по верхней границе, т. е. уже при разгоне центрифуги высокомолекулярные фракции оседают на дно кюветы и не дают вклада в экспериментально наблюдаемую картину распределения концентрации в кювете. Предложенный в [4] метод «фиксированной координаты» в значительной степени, хотя и не полностью, позволяет избежать этого недостатка. Аналогичные замечания можно сделать об информации, даваемой методом ГПХ. Усечение ММР в этом методе зависит от наличия у экспериментатора разделяющих колонок, линейности калибровки, стабильности нулевой линии и т. д. Мы не будем приводить еще примеры, укажем только, что специально проведенное исследование для той или иной конкретной установки по определению ММР или ММ позволяет определить нижнюю или верхнюю границы усечения ММР.

Вопрос о восстановлении параметров истинного распределения по данным «усеченного», экспериментально полученного распределения неоднократно обсуждался в литературе [5, 6]. Однако не было получено удобной для экспериментатора методики обработки данных.

В настоящей работе на основе проведенных нами расчетов предлагается методика анализа таких данных. При этом рассматриваются двухпараметрические распределения, логарифмически нормальное и γ -распределение [7] *. Предлагаемая методика может быть применима не только к анализу ММР, но и к любой другой информации, где имеется распределение экспериментальных данных.

Для удобства мы сначала опишем методику определения истинных параметров распределения, а потом изложим результаты расчетов.

Методика восстановления параметров истинного распределения

Пусть M_n , M_w , M_z значения молекулярных масс, $\Delta = M_w/M_n$ – полидисперсность истинного распределения. Обозначим M_n^* , M_w^* , M_z^* , Δ^* – экспериментально определяемые ММ и полидисперсность образца. Величины, помеченные звездочкой, являются функциями нижней a и верхней b границ усечения для выбранного метода определения ММР. Удобно рассматривать приведенные границы усечения, так как важно знать, как далеко граница усечения находится от среднего значения ММ. Для удобства пользования приведенные границы отнесены к экспериментально определяемым моментам

$$\alpha = a/M_n^*; \quad \beta = b/M_w^* \quad (1)$$

Требуется найти отношение экспериментально определяемых ММ к истинным, как функции приведенных границ и полидисперсности образца. Искомые величины обозначим

$$\begin{aligned} x(\alpha, \beta, \Delta^*) &= M_n^*/M_n; & y(\alpha, \beta, \Delta^*) &= M_w^*/M_w \\ z(\alpha, \beta, \Delta^*) &= M_z^*/M_z; & A(\alpha, \beta, \Delta^*) &= \Delta^*/\Delta = y/x \end{aligned} \quad (2)$$

Зная величины α , β , Δ^* и M_n^* (либо M_w^* , M_z^*) и функции x (или y , z), легко определить истинные параметры ММР: M_n , M_w , Δ и т. д. Расчеты функций x , y , z , A были проведены для логарифмически нормального и γ -распределения (см. п. 2) с использованием ЭВМ «Мир».

1. Усечение ММР сверху ($a=0$). Для удобства использования полученных результатов в практике физико-химических лабораторий мы аппроксимировали полученные результаты с помощью соотношения (для M_w)

$$y = \exp \left\{ - \left(\frac{m}{\beta} \right)^n \right\}; \quad y \geq 0,5, \quad (3)$$

где m , n – функции Δ^* . На рис. 1 приведены зависимости n и m от Δ^* для логарифмически нормального и γ -распределения. Рост m с Δ^* (n меняется значительно меньше) означает, что отношение M_w^*/M_w меньше для более полидисперсного образца при том же значении β . Для логарифмически нормального распределения в рассматриваемом интервале изменения параметров $A \approx y$. Это означает, что фактически $x \approx 1$ (по сравнению с наблюдаемыми изменениями y), т. е. M_n фактически не зависит от усечения сверху. Такое поведение характерно для логарифмически нормального ММР, обладающего большим высокомолекулярным «хвостом».

Для γ -распределения эффекты усечения значительно меньше, что нашло отражение и в меньших значениях m для этого распределения по сравнению с логарифмически нормальным. В отличие от логарифмически нормального распределения $y \approx x$, т. е. $A \approx 1$, (более точные данные см. в п. 2).

2. Усечение снизу ($b=\infty$). Для этого вида усечения максимальных эффектов можно ожидать для M_n (т. е. x). Результаты расчетов приведены ниже. Аппроксимационная зависимость для x дается

$$x = \exp \{ \alpha \gamma \}^\omega, \quad (4)$$

где γ и ω – функции Δ^* .

Симметрия логарифмически нормального распределения определяет симметрию соотношений для распределений, усеченных снизу и сверху: замена $1/\beta$ на α , y и x для усеченного сверху на $1/x$ и $1/y$ для усечения снизу соответственно (см. выше). Тогда $\gamma = m$, $\omega = n$. Изменение полидисперсности такое же, как и при усечении сверху.

Для γ -распределения изменения M_w при усечении снизу в обсуждаемых пределах изменения параметров фактически не наблюдается, т. е. $y \approx 1$, в то время как изменение x с α и Δ^* описывается соотношением (4). При этом зависимость γ и ω приводится на рис. 2. Полидисперсность изменяется как $A = 1/x$.

3. Пример расчета. а. Усечение сверху. Пусть имеется образец с $M_n^* = 15\,000$ и $M_w^* = 45\,000$, т. е. $\Delta^* = 3$. При этом известно, что выбранный метод не чувствует макромолекулы с $M > 360\,000$. Тогда $\beta = 8$. Используя значения m и n из рис. 1

* Было показано, что, например, промышленные образцы ПС имеют форму распределения, находящуюся между указанными [8].

и соотношение (3), мы можем получить M_n и M_w для γ или логарифмически нормального распределения.

Для γ -распределения находим $m=2$; $n=5,3$, т. е. $y \approx 1$. Отсюда $M_n=15\,000$, $M_w=45\,000$, соответственно $M_z=75\,000$.

Для логарифмически нормального распределения $m=3,2$; $n=2,5$; $y=0,9$ и отсюда $M_n=15\,000$, $M_w=50\,000$, $M_z=167\,000$.

Знание третьего момента M_z^* может дать нам возможность выбрать форму распределения и, следовательно, параметры расчета. Ясно, что в нашем примере для γ -распределения M_z^* должно быть $< 75\,000$. Если $M_z^*>75\,000$, то отнести форму распределения к γ -распределению нельзя. В рассматриваемом примере для γ -распределения экспериментатор получил бы $M_z^* \approx 75\,000$, а для логарифмически нормального $M_z^* \approx 105\,000$. Однако, если усечение достаточно сильно, то выбор этот сделать

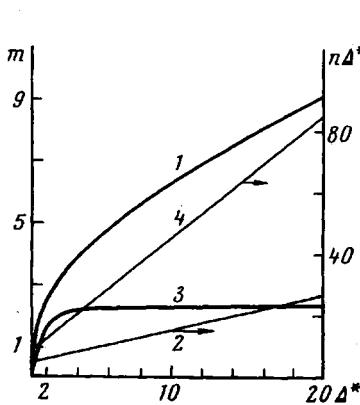


Рис. 1

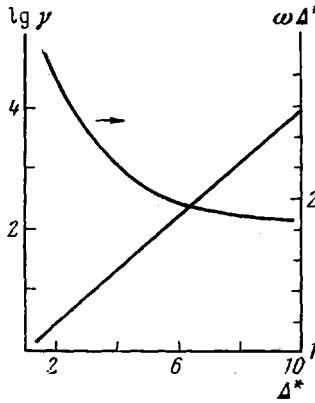


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметров уравнения (3) от экспериментальной полидисперсности:

1, 2 — m и $n\Delta^*$ для логарифмически нормального распределения; 3, 4 — для γ -распределения

Рис. 2. Зависимость параметров уравнения (4) от экспериментальной полидисперсности для γ -распределения

трудно. Например, $b=180\,000$. Для γ -распределения $M_n^*=15\,000$, $M_w^*=45\,000$, $M_z^*=-71\,000$ (истинные значения $M_n=15\,000$, $M_w=46\,000$, $M_z=77\,000$). Для логарифмически нормального распределения $M_n^*=15\,000$, $M_w^*=45\,000$, $M_z^*=84\,000$ (истинные значения $M_n=15\,000$, $M_w=79\,000$, $M_z=420\,000$). Таким образом, для γ -распределения M_z^* составляет 71 000, а для логарифмически нормального — 84 000. Такое различие в некоторых случаях уже близко к экспериментальной погрешности.

б. Усечение снизу. Пусть опять $M_n^*=15\,000$, $M_w^*=45\,000$, $\Delta^*=3$. Метод не чувствует молекулы с $M<1500$. Тогда $\alpha=0,1$.

Примем для γ -распределения $M_z^*=83\,000$; по рис. 2 находим $\omega=0,8$, $\gamma=8$. Отсюда $M_n=7000$, $M_w=45\,000$, $M_z=83\,000$.

Примем для логарифмически нормального распределения $M_z^*=140\,000$. По рис. 1 находим $m=3,2$; $n=2,5$. Тогда $x=1,06$. Отсюда $M_n=14\,000$, $M_w=45\,000$, $M_z=140\,000$. Значение третьего момента дает возможность выбрать форму распределения.

Результаты расчетов

Обозначим истинное ММР через $q(M)$. Тогда усеченное распределение будет выражено

$$\rho(M) = \begin{cases} 0 & M < a, M > b \\ Q q(M) & a < M < b \end{cases} \quad (5)$$

(Q — параметр нормировки).

1. Логарифмически нормальное распределение. Для такого распределения $q(M)$ имеет вид

$$q(M) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{M} \exp \left\{ \frac{-\ln^2 \left(\frac{M}{M_0} \right)}{\sigma^2} \right\} \quad (6)$$

Оно характеризуется симметрией в координатах $\ln(M/M_0)$. Моменты такого распределения равны: $M_n = M_0 e^{-\sigma^2/4}$, $M_w = M_0 e^{\sigma^2/4}$, $M_z = M_0 e^{3\sigma^2/4}$. В дальнейшем примем $M_0=1$, так как выбор масштаба не влияет на конкретные результаты. Если ввести интеграл

$$\text{ошибок [9]} \quad \Phi(t) = \int_{-\infty}^t e^{-\varphi^2} d\varphi$$

$$x = \frac{\Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma}\right)}{\Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} + \frac{\sigma}{2}\right) - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma} + \frac{\sigma}{2}\right)} \quad (7)$$

$$y = \frac{\Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} - \frac{\sigma}{2}\right) - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma} - \frac{\sigma}{2}\right)}{\Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma}\right)} \quad (8)$$

$$z = \frac{\Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} - \sigma\right) - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma} - \sigma\right)}{\Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} - \frac{\sigma}{2}\right) - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma} - \frac{\sigma}{2}\right)} \quad (9)$$

В некоторых случаях усечение ММР снизу и сверху, тем не менее, не будет приводить к изменению ММР, т. е. $x=1$, или $y=1$, или $z=1$. Условия такого усечения выражаются

$$ba = \begin{cases} M_n^{*2} & \text{для } x=1 \\ M_w^{*2} & \text{для } y=1 \\ M_z^{*2} & \text{для } z=1 \end{cases} \quad (10)$$

а. Усечение логарифмически нормального распределения сверху. В этом случае $a=0$. Тогда можно получить соотношения для x (ср. с выражением (7))

$$x = \frac{1 + \Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma}\right)}{1 + \Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} + \frac{\sigma}{2}\right)} \quad (11)$$

и аналогично для y и z . При этом $b=\beta y e^{\sigma^2/4}$. Используя соотношения для x и y получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} y &= \frac{1 + \Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} - \frac{\sigma}{2}\right)}{1 + \Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma}\right)} \\ y &= \Delta^* e^{-\sigma^2/4} \frac{1 + \Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma}\right)}{1 + \Phi\left(\frac{\ln b}{\sigma} + \frac{\sigma}{2}\right)} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(Мы получим совершенно аналогичные уравнения и для z , если в выражении (12) вместо β ввести $\beta_z = \frac{b}{M_z^*}$, вместо Δ^* : $\Delta_1^* = \frac{M_z^*}{M_w^*}$ а y соответственно заменить на z .)

Решение уравнений (12) дает возможность рассчитать $y(\beta, \Delta^*)$, $x(\beta, \Delta^*)$ и $A(\beta, \Delta^*)$. Численные результаты для двух полидисперсностей показаны на рис. 3. Из приведенных результатов видно, что для $\Delta^*=20$ кривые ниже, т. е. усечение влияет на

средние ММ при $\Delta^*=20$ более сильно, чем для $\Delta^*=2$. Для $\Delta^*=2$ и $\beta=5$ изменение ММ при усечении лежит в пределах 10%, а для $\Delta^*=20$ эффекты при том же β значительно больше: x имеет величину 0,75, $y=0,075$. Для расчетных данных мы использовали аппроксимацию (3). Расхождения между рассчитанной и аналитической зависимостью незначительные при $y>0,5$ (пунктиром на рис. 3 показаны аналитические зависимости для y).

б. Усечение логарифмически нормального распределения снизу. В этом случае $b=\infty$. Тогда для x получаем соотношение

$$x = \frac{1 - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma}\right)}{1 - \Phi\left(\frac{\ln a}{\sigma} + \frac{\sigma}{2}\right)} \quad (13)$$

и аналогично для y . Здесь $a=\alpha x e^{-\sigma^2/4}$. Симметрия логарифмически нормального распределения определяет симметрию выражений для усеченного снизу и усеченного

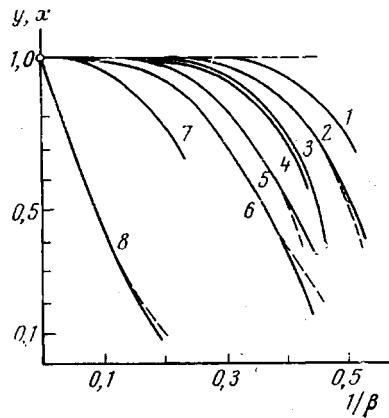


Рис. 3

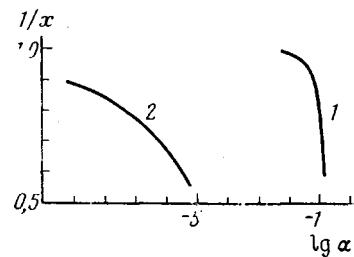


Рис. 4

Рис. 3. Расчетные зависимости изменения среднечисленного x (1, 3, 4, 7) и среднемассового y (2, 5, 6, 8) значения ММ от параметра усечения сверху β , пунктир — аналитическая зависимость вида (3) там, где появляется расхождение с расчетной кривой; 1—3, 5—γ-распределение; 4, 6—8 — логарифмически нормальное распределение; $\Delta^*=2$ (1, 2, 4, 6) и 20 (3, 5, 7, 8)

Рис. 4. Расчетные зависимости изменения среднечисленной ММ от параметра усечения снизу α с $\Delta^*=2$ (1) и 10 (2)

сверху распределений. Действительно, заменяя соответственно $1/\beta$ на α , y (или x) для усеченного сверху на $1/x$ (или $1/y$), получим зависимости для x и y усеченного снизу логарифмически нормального распределения (см. выражение (12)). С соответствующей заменой координат зависимости x , y от α для усеченного снизу логарифмически нормального распределения приведены на рис. 3. Аппроксимационная зависимость представляется соответственно соотношением (4).

2. Распределение Шульца. Это распределение (γ -распределение) имеет вид

$$q(M) = \frac{\mu^\nu}{\Gamma(\nu)} M^{\nu-1} (-\mu M) \quad (14)$$

где $\Gamma(\nu)$ — Г-функция, μ — параметр распределения. Средние ММ равны

$$M_n = \frac{\nu}{\mu}, \quad M_w = \frac{\nu+1}{\mu}, \quad M_z = \frac{\nu+2}{\mu} \quad (15)$$

Используем масштаб $\mu=1$. Параметры, характеризующие изменение ММ для усеченного γ -распределения, определяются следующим образом:

$$x = \frac{\gamma(\nu+1, b) - \gamma(\nu+1, a)}{\nu[\gamma(\nu, b) - \gamma(\nu, a)]} \quad (16)$$

$$y = \frac{\gamma(v+2, b) - \gamma(v+2, a)}{(v+1)[\gamma(v+1, b) - \gamma(v+1, a)]}, \quad (17)$$

где γ — известное обозначение неполной γ -функции:

$$\gamma(v, t) = \int_0^t \varphi^{v-1} e^{-\varphi} d\varphi = \Gamma(v) - \Gamma(v, t) \quad (18)$$

Из выражений (16) и (17) имеем условие усечения, которое не приводит к изменению одной из средних ММ

$$\frac{b-a}{\ln b - \ln a} = \begin{cases} M_n^* & \text{для } x=1 \\ M_w^* & \text{для } y=1 \\ M_z^* & \text{для } z=1 \end{cases} \quad (19)$$

a. Усечение γ -распределения сверху. Положим $a=0$; тогда

$$x = 1 - \frac{e^{-b} b^v}{v \Gamma(v, b)}; \quad y = 1 - \frac{e^{-b} b^{v+1}}{(v+1) \Gamma(v+1, b)} \quad (20)$$

Эти уравнения решаются численно. Для двух экспериментальных полидисперсностей на рис. 3 приведены зависимости x и y от $1/\beta$. Для $\Delta^*=20$ поправки $<10\%$ даже при $\beta=3$ (для логарифмически нормального при $\beta=5$). Для $\Delta^*=20$ поправки меньше, чем для логарифмически нормального распределения с полидисперсностью $\Delta^*=2$. Результаты подтверждают то, что логарифмически нормальное распределение имеет более сильный высокомолекулярный хвост. Хорошой аппроксимацией y также является уравнение вида (3), параметры которого приведены на рис. 1. В отличии от логарифмически нормального распределения здесь y довольно близко следует x , а изменение полидисперсности A мало.

b. Усеченное снизу γ -распределение. Положим $b=\infty$, тогда

$$x = 1 + \frac{e^{-a} a^v}{v \Gamma(v, a)}; \quad y = 1 + \frac{e^{-a} a^{v+1}}{(v+1) \Gamma(v+1, a)} \quad (21)$$

Численные результаты для x представлены в случае двух полидисперсностей на рис. 4. В показанном диапазоне изменения среднечисленной ММ изменения средневесового значения ММ были в пределах тысячных долей. Однако зависимость поправки среднечисленной ММ очень сильная. Для сравнения при $\Delta^*=2$, $\alpha=0,2$, γ -распределение дает $M_n/M_n^*=0,6$, а логарифмически нормальное $M_n/M_n^*=0,92$. Для $\Delta^*=10$ $M_n/M_n^*=1/x=0,5$ при $\alpha=10^{-5}$; в случае γ -распределения, для логарифмически нормального распределения $M_n/M_n^*=0,5$ при $\alpha=0,2$ для $\Delta^*=10$. Тем не менее параметрическая зависимость вида (4) дает хорошую аппроксимацию.

Таким образом, проведенные расчеты представили возможность разработать весьма простую методику восстановления параметров истинного распределения по данным для усеченного распределения. Знание трех моментов усеченного распределения позволяет определить моменты и вид истинного распределения. Знание двух моментов усеченного распределения требует независимого решения вопроса о виде распределения. Если заранее вид распределения неизвестен, то можно сделать оценки истинных моментов для двух обсужденных видов распределения.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
3. Р. Скритон, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966.
4. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
5. А. М. Kotliar, J. Polymer Sci., A2, 4303, 1964.
6. G. Lowry, Marcus Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science, 1970.
7. М. Кантов, Фракционирование полимеров, «Мир», 1971.
8. В. П. Будгов, Н. Г. Подосенова, Е. И. Егорова, Высокомолек. соед., B19, 2160, 1977.
9. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лемм, Специальные функции, «Наука», 1968.

ON THE DETERMINATION OF THE TRUE DISTRIBUTION PARAMETERS FROM THE CUT-OFF DISTRIBUTION DATA

Terent'eva L. M., Budtov V. P.

Summary

A study has been made of the important problem of compensating the inevitable losses in the ranges of high- and low-molecular tails of the MMD curve in practically all experimental methods of analysis. A fairly simple technique is proposed, based on calculation of different distribution moments for the cases of high- or low-molecular cut-off. Calculations have been carried out for log-normal and generalized exponential distribution. The procedure of determining true MMD from the cut-off one is accurate and relatively simple.

УДК 541.64:535.557

ИЗМЕРЕНИЕ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Корниухина Т. А., Кочергинский В. В., Зеленев Ю. В.

Для определения коэффициента двойного лучепреломления образцов с большой разностью хода (выше пятого интерференционного порядка) обычновенного и необыкновенного лучей используется метод разложения в спектр интерференционных окрасок полимера, находящегося между скрещенными поляризаторами. По положению узких полос поглощения спектров цветов интерференции таких образцов и по известной толщине их определяется коэффициент двойного лучепреломления.

Как известно, одним из наиболее чувствительных индикаторов степени анизотропии свойств полимеров и, следовательно, степени ориентации макромолекул является двойное лучепреломление (ДЛП). Значение коэффициента двойного лучепреломления Δn часто используется в качестве меры ориентации полимера, поскольку величина Δn линейно связана со средним квадратичным отклонением ориентации макромолекул от изотропного состояния.

В качестве методов оценки величины ДЛП полимера чаще всего используется метод компенсации, при котором ДЛП образца компенсируется равным и противоположным по знаку сдвигом по фазе эталона. Исследования при этом проводятся на поляризационном микроскопе по стандартной методике, в качестве компенсатора чаще всего используется компенсатор Берека. Обладая рядом достоинств (простотой методики измерений и расчетов, доступностью оборудования и т. п.), метод компенсации требует проведения достаточно большого числа измерений, особенно для неоднородных образцов, поскольку область измерения ограничена полем зрения микроскопа, и измерения проводятся по точкам. Кроме того, при работе с образцами с большой разностью хода (выше четвертого порядка) требуется дополнительная компенсация, например, при помощи образцов, значения Δn которых предварительно измерены. Качество измерений при этом будет зависеть от точности установки дополнительных компенсаторов.

При работе с образцами с большой разностью хода (выше пятого интерференционного порядка) может быть использован метод разложения в спектр интерференционных окрасок полимера, находящегося между скрещенными поляризаторами. Метод был предложен в работе [1] для измерения ДЛП волокон с помощью поляризационного микроскопа со спектральной насадкой и использован нами для измерения ДЛП полимерных пленок.

Суть поляризационно-спектрального метода состоит в следующем. Характерные интерференционные окраски образца, расположенного между двумя скрещенными поляризаторами, создаются путем поглощения в спектре белого света некоторых длин волн в зависимости от разности хода в образце. При малых разностях хода в спектрах цветов интерференции получаются широкие области поглощения и пропускания, дающие ясно выраженную интерференционную окраску. При больших разностях хода (выше пятого порядка) пленки окрашиваются в бледные интерференционные цвета (голубовато-зеленый, бледно-розовый). Объясняется это тем, что при большой разности хода все большее число длин волн удовлетворяет условию минимума интенсивности света [2].

$$\begin{aligned} \pi d(n_1 - n_2)/\lambda &= m\pi \\ \delta = d(n_1 - n_2) &= m\lambda, \end{aligned} \tag{1}$$