

# 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  $\Delta n$  часто используется в качестве меры ориентации полимера, поскольку величина  $\Delta n$  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  $\Delta n$  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].

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

где  $d$  — толщина образца;  $\lambda$  — длина волны света,  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления обычного и необыкновенного лучей;  $\delta$  — разность хода лучей;  $m$  — целое число (1, 2, 3, ...).

В результате спектры цветов интерференции будут иметь много узких минимумов поглощения, распределенных по всему спектру (аналогично линейчатым спектрам солнечного света). Согласно условию (1), для темных полос справедливо

$$m\lambda_1 = (m+1)\lambda_2 = (m+2)\lambda_3 = \dots = \delta, \quad (2)$$

где  $\lambda_1$  — длина волны, ближайшей к красному концу спектра;  $\lambda_2, \lambda_3$  — более короткие длины волн.

Зная по крайней мере два значения  $\lambda$ , можно найти и  $\delta$ , а при наличии трех и более минимумов — средние значения этих величин. Измерив толщину образца, определяют  $\Delta n$  согласно уравнению (1).

Измерение разности хода  $\delta$  по предлагаемому методу проводилось на созданной на кафедре физики МТИ поляризационно-спектральной установке, в которой параллельный пучок белого света, прошедший через образец, помещенный между скрещенными поляризаторами, раскладывается в спектр при помощи монохроматора (например, УМ-2, ДМР-4 и т. п.). На рисунке (см. вклейку к стр. 665) приведены фотографии спектров, полученных для двух пленок ПЭТФ, с одинаковой ориентацией, но разной толщиной. Для образца 2 толщина, а следовательно, и разность хода были в 2 раза больше. Значения длии волн, соответствующих первым трем минимумам обоих образцов, приведены ниже.

Минимум, №	1	2	3
$\lambda, \text{ нм}:$			
образец 1	653	583	630
образец 2	686	647	611

Величина  $\Delta n$  для образцов 1 и 2 составила  $4,73 \cdot 10^{-2}$  и  $4,76 \cdot 10^{-2}$  соответственно. С целью проверки качества работы созданной поляризационно-спектральной установки было проведено измерение величин  $\Delta n$  одних и тех же образцов полимерных пленок из ПЭТФ и поликарбоната (ПК-4) методом компенсации и поляризационно-спектральным методом. Сопоставление полученных результатов приведено ниже.

Образец	ПЭТФ	ПК-4
$\Delta n \cdot 10^3$ :		
метод компенсации	$46 \pm 3$	$35 \pm 4$
поляризационно-спектральный	$47 \pm 1$	$36 \pm 1$

При этом следует отметить, что при работе на предлагаемой установке требуется значительно меньшее число измерений, поскольку рабочая площадь образца много больше, чем при работе с микроскопом, и получаемое значение  $\delta$  является средним значением для всей освещенной площади образца. Результаты получатся еще более представительными, если проводить измерения не одного, а одновременно нескольких слоев пленки. При этом очень важно правильно уложить образцы пленки друг относительно друга так, чтобы совпали оси их оптических индикаторов. В нашем случае укладка образцов контролировалась с помощью интерференционных фигур при наблюдении в сходящихся лучах [3].

В созданной поляризационно-спектральной установке предусмотрена возможность измерения разности хода полимерных пленок не только при нормальном, но и при наклонном падении лучей на пленку. Это позволяет произвести оценку величины  $\Delta n$  в трех характерных сечениях [4], что особенно существенно при работе с двухосными пленками. Кроме того, измерение  $\Delta n$  может проводиться при погружении образцов в жидкости с различными показателями преломления, что позволяет произвести разделение суммарного двулучепреломления на ДЛП собственное и ДЛП формы [5].

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
27 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Меланхолин, С. В. Грум-Гржимайло, Методы исследования оптических свойств кристаллов, Изд-во АН СССР, 1954.
2. А. В. Шубников, Основы оптической кристаллографии, Изд-во АН СССР, 1958.
3. М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, «Наука», 1973.
4. R. S. Stein, J. Polymer Sci., 24, 383, 1957.
5. Ф. Ринне, М. Берек, Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа, ОНТИ, 1937.

BIREFRINGENCE MEASUREMENTS OF POLYMERS  
BY THE POLARIZATION-SPECTRAL METHOD

*Kornyukhina T. A., Kochervinskii V. V., Zelenov Yu. V.*

Summary

The birefringence coefficient of samples with a large path difference (from the 5-th order upwards) of ordinary and extraordinary rays has been found by the spectral decomposition of interference colors of polymer placed between crossed polarizers. The birefringence coefficient is determined from the position of the narrow absorption bands in the spectra of the interference colors of the samples and from their thickness.

УДК 541.64:543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н.,  
Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б.*

Метод газовой хроматографии применен для исследования кинетических закономерностей реакции термической твердофазной циклизации гетероцепных полимеров. Показана возможность данного метода для изучения одно- и двухстадийных реакций циклизации при получении гетероциклических соединений.

Одним из новых видов полимерных реакций, с помощью которых получают многие гетероциклические полимеры, является реакция твердофазной термической полициклоконденсации. В связи с этим актуальной является проблема исследования этих реакций, в частности разработка методических подходов, с помощью которых можно изучать закономерности этих процессов. Использование методов ИК-спектроскопии [1, 2] или изотермической термогравиметрии [3] связано с рядом недостатков и ограничений в их применении. Недостатки ИК-спектроскопического метода — сравнительно низкая точность измерений и возможность проведения исследований лишь на тонких пленочных образцах, порядка 3—5 мкм. В случае использования изотермической термогравиметрии необходимо полное удаление растворителей и экстрагентов, сорбционной влаги и других летучих из исследуемых полимеров, что для ряда полимеров практически нереализуемо. Оба эти способа не позволяют оценить возможность протекания вторичных реакций в процессе термической полициклоконденсации полимеров, вследствие чего возникают существенные ошибки при определении величины степени конверсии (степени циклизации).

В работе [4] был предложен газохроматографический метод исследования кинетических закономерностей реакции термической полициклоконденсации полипамидокислот (ПАК). Принцип предлагаемого метода [4] заключается в непрерывном выделении низкомолекулярных продуктов из зоны реакции потоком газа-носителя в разделительную систему хроматографа. Однако с нашей точки зрения этот метод имеет лишь ограниченное применение, поскольку характеризуется рядом недостатков: влияние скорости газа-носителя на степень превращения полимера, возможность проведения исследований лишь с малыми навесками (около 5 мг), возможность исследования только быстро протекающих реакций, трудности анализа сопутствующих вторичных реакций, связанных с выделением газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и т. д.).

В данной работе для исследования закономерностей вышеуказанных термических реакций предлагается метод, основанный на приемах статической газовой хроматографии. Метод состоит в количественном проведении в инертной атмосфере реакции термической полициклоконденсации с использованием в единой схеме микрореактора и хроматографа. Используемый микрореактор был описан ранее и применялся при исследовании пиролиза полимеров и низкомолекулярных соединений [5].

Принцип изучения кинетики основан на периодическом накоплении продуктов реакции при малых временных экспозициях в среде аргона и их количественном хроматографировании. Времена экспозиций в каждом отдельном случае — в зависимости от температуры реакции и химического строения исследуемого вещества — выбирали таким образом, чтобы исключить возможность взаимодействия продуктов реакции с реакционными фрагментами или образующимися циклическими группировками в условиях проведения эксперимента, в первую очередь реакций гидролиза или алкоголиза. Критерием проведения реакций в жестких условиях было обнару-