

Таким образом, измерение коэффициента преломления полимерной пленки сводится к следующему. С помощью поляризатора 4 (рис. 1, в) выбирают плоскость поляризации, которая для TE -волны (направление Е) должна быть параллельна плоскости пленки (плоскость XOY на рис. 1, в). Выбором угла падения ϕ возбуждаются световые волны в пленке. Для этого значения Φ_m по формуле (3) вычисляют N_m и далее по формуле (1) коэффициент преломления пленки $n_{1\phi}$ в плоскости XOY . Значение $n_{1\phi}$ при этом соответствует направлению Е. Для TE -моды Е перпендикулярно направлению распространения волны в пленке. Ясно, что для данной поляризации (положение поляризатора 4), изменив направление распространения света в пленке поворотом пленки под призмой на угол ϕ (рис. 2), можно определить коэффициент преломления пленки в других направлениях, лежащих в плоскости пленки. Полученные таким путем значения $n_{1\phi}$ образуют эллипс в плоскости XOY (рис. 2). При повороте поляризатора 4 на 90° в пленке возбуждаются световые волны, для которых вектор Е перпендикулярен ее плоскости (TM -мода). Используя значения Φ_m , полученные в этом случае, и вычисляя N_m по формуле (3) из соотношения (2), определим n_{1z} в направлении, перпендикулярном плоскости пленки.

Экспериментально были исследованы промышленные полимерные пленки из ПП и других полимеров толщиной 5–50 мкм. Призма была изготовлена из стекла ТФ-2, $n_2=1,6725$, с углом у основания $A=61^\circ 29' 45''$. Призма с пленкой и подложкой была заключена в прижимную скобку и закреплена на поворотном столике, оборудованном на теодолите 2Т2А. Луч из лазера ЛГ-105 с длиной волны 0,6328 мкм, пройдя через поляризатор 4 с помощью объектива, через входную грань призмы был сфокусирован на локальную область пленки диаметром 10 мкм. Результаты измерений для пленки из ПП толщиной 12 мкм указаны на эллипсоиде показателя преломления (рис. 2). В данном случае ось OY соответствует направлению протяжки пленки. Из приведенных выше соотношений следует, что погрешность измерения показателя преломления зависит от точности измерения углов, Φ_m . Теодолит 2Т2А позволяет производить угловые измерения с точностью до $1''$, что при известных значениях n_2 , t и A обеспечивает измерение с точностью до 0,005%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриценко В. Л., Матвеева И. А., Поренин В. П. // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1977. С. 340.
2. Мюллер Ф. Одноосное растяжение и анизотропия. Физика полимеров/Пер. с англ. под ред. Роговина З. А., Малкина А. Я. М., 1969. С. 254.
3. Ulrich R., Torge R. // Appl. Opt. 1973. V. 12. № 12. P. 2901.

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркаса

Поступила в редакцию
12.III 1987

MEASUREMENT OF LOCAL PARAMETERS OF POLYMER FILMS

Gevorkyan S. Sh., Petrosyan A. S., Zabunyan M. A.

Summary

The prism connection element used in the integral optics to measure the parameters of optic waveguides can be used for precise measurement of parameters of commercial polymer films. The proposed method provides the high accuracy (0.005%) and locality of the refraction index measurement in direction both parallel and normal to the film plane.

УДК 541.64:543.422.23:539.72

ИНТРАСКОПИЯ ЯМР – НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕРАХ

Артемов Д. Ю., Самойленко А. А., Иорданский А. Л.,
Сибелльдина Л. А., Косенко Р. Ю.

С помощью метода ЯМР-интраскопии в твердых телах исследовали процессы диффузии воды и электролитов в полиамидах. Рассмотрены преимущества и указаны перспективы применения предложенной методики.

Исследования кинетических закономерностей и механизмов диффузии агрессивных сред в полимерных материалах необходимы при прогнозировании их эксплуатационных параметров. Ряд традиционных методов определения коэффициентов

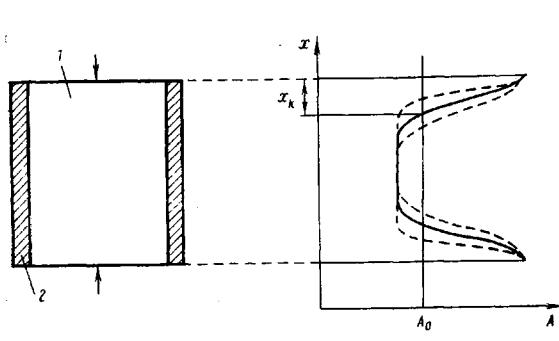


Рис. 1

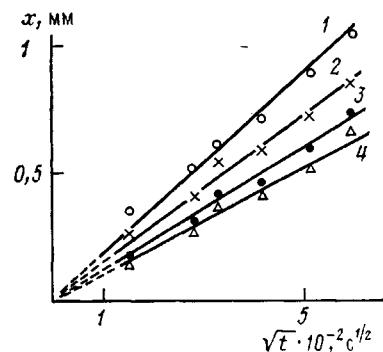


Рис. 2

Рис. 1. Схема измерения: 1 – полимер, 2 – слой герметика. Пояснения в тексте

Рис. 2. Зависимость глубины проникновения диффузанта в полимерную матрицу от времени для следующих комбинаций полимер – растворитель: 1 – PA-6-T-30 – 1 н. HNO_3 ; 2 – PA-6 – 1 н. HNO_3 ; 3 – PA-6 – H_2O ; 4 – PA-6-T-30 – H_2O

диффузии описан в работе [1]. Соответствующие способы исследования обеспечивают высокую точность измерений, однако не позволяют непосредственно определять распределение диффузанта в полимерной матрице без разрушения образца, либо требуют использования прозрачных полимерных материалов. Особые трудности, связанные с регистрацией фронтов диффузии, возникают при исследовании систем полимер – вода.

Перспективным методом изучения диффузии в полимерах может стать интраскопия ЯМР [2], которая дает возможность определять пространственное распределение спиновой плотности и времен ядерной релаксации объекта, что обычно достигается наложением на образец дополнительных градиентных магнитных полей. Можно выделить основные преимущества интраскопии ЯМР как метода исследования: эксперимент не связан с разрушением образца или с внедрением в его структуру специальных зондов; исследуемые образцы могут иметь произвольную форму, не требуется оптическая прозрачность полимера; метод позволяет визуализовать фронт диффузии и его движение во времени; возможно одновременное измерение пространственного распределения концентрации дифундирующего вещества и свойств самой полимерной матрицы.

До недавнего времени реализации указанных преимуществ препятствовали трудности, связанные с отсутствием универсальной методики интраскопии ЯМР твердых тел, обладающих широкими резонансными линиями. Последнее обстоятельство не позволяло достичь приемлемого пространственного разрешения в интраскопических экспериментах [2]. В работе [3] описан новый метод интраскопии ЯМР твердых тел, преодолевающий указанные трудности. В настоящей работе для изучения диффузии воды и электролитов в PA был использован одномерный вариант этого метода.

Исследовали образцы PA-6, стабилизированного Н-10 0,1% и ацетатом меди 0,08%, и PA-6-T30 92Б с наполнителем (15% TiO_2 +15% каолина), выполненные в виде параллелепипедов $16 \times 11 \times 3$ мм, боковые грани которых (кроме двух противоположных) для устранения диффузии через них, были покрыты слоем герметика, непроницаемого для воды и электролита (рис. 1). Полимеры выдерживали в чистой воде и в 1 н. растворе HNO_3 в течение 100 ч. За этот период было проведено семь измерений одномерных проекций исследуемых объектов на направление диффузионного потока. Измеряли зависимость амплитуды сигналов ЯМР, возникающих в результате воздействия последовательности радиочастотных импульсов, от пространственной координаты. Продолжительность измерения ~ 5 мин, что позволяло пренебречь погрешностью, вносимой извлечением образцов из растворов, в процесс диффузии. Все эксперименты проводили при 300 K; модифицированный спектрометр ЯМР CXР-200T использовали для наблюдения резонанса ядер ^1H . Пространственное разрешение эксперимента было не хуже 125 мкм.

Схема эксперимента и характерный вид зависимости амплитуды сигналов $A(x, t)$ от расстояния вдоль оси x , параллельной направлению диффузии, и от времени t приведены на рис. 1. Величина A является сложной функцией от параметров импульсной последовательности, от общего количества N резонирующих ядер ^1H , а также их времен корреляции τ_i . Выбор параметров импульсной последовательности позволяет наблюдать возрастание значений A при повышении концентрации растворителя с в полимере, которое вызывает изменения как τ_i , благодаря повышению сегментальной подвижности, обусловленной пластификацией [4], так и N . Поскольку A является однозначной функцией s , для определения скорости движения фронта растворителя в полимере достаточно измерять значения x_k , соответствующие $A(x_k, t_k) = A_0 = \text{const}$ в областях, затронутых диффузией (рис. 1), где индекс « k » относится к различным моментам измерений. Выбор A_0 обеспечивал максимальную точность измерений x_k . Изменения $A(x, t)$ по мере увеличения t даны на рис. 1

серий штриховых кривых, форма которых близка для всех исследованных систем. Зависимости x_t от \sqrt{t} для различных комбинаций полимер – растворитель (рис. 2), показывают, что во всех рассмотренных системах диффузия соответствует фикновской диффузии в полубесконечную среду. Анализ экспериментальных результатов, представленных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что скорость диффузии 1 н. раствора HNO_3 в рассмотренных ПА оказывается выше, чем у воды. Это свидетельствует о влиянии компонентов кислот на механизм переноса в ПА [5]. Интересно, что окись титана представляет дополнительное диффузионное сопротивление движению фронта воды, но увеличивает скорость переноса электролита. Последний эффект, по-видимому, обусловлен кислотно-основным взаимодействием кислоты и амфотерного наполнителя, что следует учитывать при конструировании защитных полимерных покрытий и наполненных материалов.

На основании приведенных на рис. 2 зависимостей можно оценить значения коэффициентов диффузии $D \sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, что согласуется с имеющимися литературными данными [5] (отсутствие явного вида зависимости $A(c)$ не позволяет определить значения D точно).

Полученные результаты показывают, что интраскопия ЯМР в твердых телах применена к изучению процессов диффузии воды и электролитов в полимерах. Вместе с тем предложенный метод отражает пластифицирующее влияние диффундирующего вещества на полимерную матрицу, что дает возможность использовать его для исследования диффузионных параметров органических растворителей, пластификаторов и других агентов, изменяющих сегментальную подвижность полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979.
2. Сороко Л. М. Интроскопия на основе ядерного магнитного резонанса. М., 1986.
3. Самойленко А. А., Артемов Д. Ю., Сибелльдина Л. А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3082.
4. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. С. 252.
5. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.VI.1987

NMR-INTRASCOPY – A NEW METHOD OF STUDY OF DIFFUSION IN POLYMERS

Artemov D. Yu., Samoilenco A. A., Iordanskii A. L.,
Sibel'dina L. A., Kosenko R. Yu.

Summary

Diffusion of water and electrolytes in polyamides has been studied using NMR-intrascopy method in solids. The advantages and outlooks of application of proposed technique are discussed.

УДК 541(64+24):543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФА «МИЛИХРОМ» ДЛЯ АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Эстрин Я. И.

Описана модификация жидкостного микроколоночного хроматографа «Милихром» для его использования в качестве гель-хроматографа. Модификация заключается в замене стандартной колонки на колонку большего размера с полным объемом $\sim 2,5$ мл. Колонка набивается сорбентом, обеспечивающим линейную калибровку. Приводятся результаты калибровки колонки, наполненной силианизированным сорбентом «Lichrospher Si 100» и результаты сравнительного измерения нескольких образцов полимеров.

ММР является одной из важнейших характеристик, во многом определяющей весь комплекс свойств полимера. В настоящее время основной способ анализа ММР – ГПХ, часто называемая эксклюзационная жидкостная хроматография. Поскольку знание ММР необходимо для контроля качества полимера как на стадии