

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

O. B. Каллистов, Е. В. Корнеева

Одним из чувствительных методов исследования молекулярной структуры полимеров в твердой фазе является изучение фотоэластического эффекта в пленках. В настоящее время на основании теории, разработанной для равновесных процессов в области высокоэластического состояния [1,2], можно получать сведения об анизотропии сегментов молекулярной цепочки и оценивать степень заторможенности вращения вокруг валентных связей. В свое время при изучении полиметилметакрилата [3], со-полимеров полистирола, полиметилметакрилата и полип-*n*-трет-бутилфенилметакрилата [4,5] было показано влияние строения основной молекулярной цепи и ее боковых привесков на величину и знак двойного лучепреломления при фотоэластическом эффекте. Однако до настоящего времени не производилось изучения фотоэластического эффекта полимеров регулярного строения. Экспериментальные данные отмечают появление кристаллической фазы с прогреванием аморфного изотактического полистирола при температурах высокоэластического состояния. Естественно, что появляющиеся при этом неравновесные и необратимые процессы, ограничивая применимость указанной выше теории, должны в свою очередь вызывать специфические закономерности фотоэластических свойств в пленках.

В связи с этим перед настоящей работой стояла задача определения величины фотоэластического коэффициента аморфного изотактического полистирола и изучение влияния кристалличности на двойное лучепреломление и фотоэластические свойства в пленках.

Методика

Оптическая схема установки, примененной в нашей работе, представлена на рис. 1. В качестве источника света *S* (рис. 1) использовалась кинолампа с прямой нитью накаливания, которая фокусировалась конден-

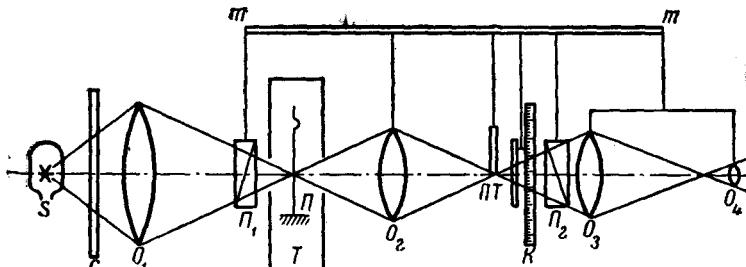


Рис. 1. Схема оптической части установки для изучения двойного лучепреломления в пленках

сопром O_1' в плоскости пленки Π , «фиксируя» точку наблюдения. Скрепленные призмы Франка — Риттера Π_1 и Π_2 при помощи механической связки m — m вместе с компенсатором K , полуутеневой пластинкой ΠT , линзой O_2 и зрительной трубой O_3 , O_4 могли вращаться вокруг горизонтальной оптической оси системы. Отсчет угла поворота производился по лимбу. Эта методика позволяла определять угол гашения и оценивать оптическую анизотропию исследуемого образца.



Рис. 2. Механический узел для зажима и фиксации пленок при растяжении

Тонкая, практически не имеющая собственного двойного лучепреломления, линза O_2 фокусировала изображение нити источника света на край полуутеневой пластиинки.

Таким образом, рассматривая исследуемую пленку при помощи зрительной трубы O_3 , O_4 , мы могли видеть изображение источника света, пленки и края полуутеневой пластиинки, лежащие в одной плоскости. Используя светофильтр C ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$), мы градуировали компенсатор по схеме, приведенной в одной из работ [6], применяя для увеличения чувствительности и точности полуутеневой метод с рабочей полуутеневой пластиинкой. Расчет фотоэластического коэффициента ε производился по известному соотношению [5]:

$$\varepsilon = \delta \frac{\lambda}{F} h_0 = \frac{\Delta n}{P}, \quad (1)$$

где δ — разность фаз, вносимая исследуемым образцом; P — напряжение на поперечном сечении пленки; λ — длина световой волны; F — нагрузка в динах; h_0 — ширина пленки; Δn — разность двух главных показателей преломления.

Поправками на деформацию пленки мы пренебрегали, так как работа производилась при весьма малых напряжениях, не вызывающих заметных растяжений. Влияние набухания исключалось прокаливанием образца при высоких температурах.

В настоящей работе нами был применен специальный механический узел для зажима и фиксации пленок, позволяющий значительно облегчить и расширить возможность наблюдений фотоэластического эффекта (рис. 2). Для увеличения чувствительности верхний (подвижный) зажим (рис. 2, 1 и 3, а) был сделан возможно более легким ($\sim 0,7$ г) и представлял собой сдвоенные тонкие, упругие, стальные пластины, стягивающиеся винтом. Блочно-подвесная система растяжения имела чувствительность к изменению нагрузки $\pm 0,02$ г от положения равновесия. Нижний зажим 1 (рис. 2 и 3) при помощи выведенного наружу винта 2 мог вращать пленку вокруг вертикальной оси, возвращая (при возможном искривлении) плоскость пленки в точке наблюдения в положение, перпендикулярное к оптической оси системы. Ножи 3, по парно смыкающиеся в плоскости пленки при вращении выведенной за пределы термостата рукоятки 4, служили для фиксации направляющих верхнего зажима. Для определения возможного собственного двойного лучепреломления пленки последняя вместе с зажимным устройством (по направляющим 5) могла быть выведена из поля зрения. Весь описанный выше узел помещался в термостат на плату 6 и, в случае необходимости исследования различных участков пленки, мог перемещаться на заданную высоту при помощи микрометрического винта вертикального подъема 7 по направляющим 8. Для равномерной подачи нагрузки на пленку применялся дополнительный стопор тяговой нити 9, имеющий вид двух ножей, сходящихся друг к другу в центре нити при вращении стопорного винта.

Опыты показали, что наиболее удобным растворителем для приготовления пленок оказался α -бромнафталин. Растворение производилось при $120-160^\circ$. Очистка раствора от появляющейся в небольшом количестве гелеобразной фазы производилась последовательным фильтрованием раствора через стеклянные фильтры № 1, 3, 4. Ввиду большого удельного веса растворителя центрифугирование не дало положительных результатов. Для оценки качества очистки растворов в α -бромнафталине производилось измерение их двойного лучепреломления в электрическом поле. Данные этих измерений показали практически отсутствие в растворе коллоидных частиц. Также для контроля были проведены измерения светорассеяния и вязкости растворов в толуоле. Полученные молекулярные константы ($M_b = 8 \cdot 10^5$, $[\eta] = -1,3$, $V_{\bar{h}_z^2} = 1200$, $A_2 = 0,2 \cdot 10^4$) не

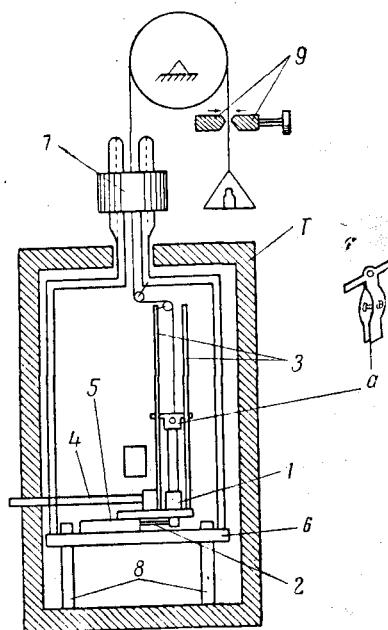


Рис. 3. Термостат с общей механической схемой растягивающего устройства

выходили из рамок, характерных для истинных растворов клубкообразных полимеров.

Как будет видно ниже, пленки, полученные из растворов в толуоле, обнаруживали те же закономерности, как и изготовленные из растворов в α -бромнафталине.

Выпаривание производилось в кольцевом стеклянном ограничителе на поверхности ртути. Последняя (предварительно очищенная обычным способом) очищалась также совместно с выбранным растворителем, который затем перегонялся и после контрольного выпаривания его на ртуть

(проверка отсутствия нелетучих примесей) использовался для приготовления растворов.

Полученные пленки (как в α -бромнафталине, так и в толуоле) оказывались всегда непрозрачными. Обращает на себя внимание тот факт, что пленки (в особенности полученные из растворов в толуоле) получались всегда деформированными в форме концентрических волн, т. е. поверхность пленки была больше поверхности ртутной подложки. По-видимому, это обстоятельство связано со своеобразием перехода данного образца в твердую фазу.

Отжиганием на стекле при температуре 230—260° мы получали достаточно прозрачные и плоские пленки, стабильные по своим оптическим свойствам во времени при комнатной температуре и пригодные для изучения двойного лучепреломления.

Экспериментальные результаты и обсуждение

При измерении фотоэластического эффекта стереорегулярного (изотактического) полистирола в области температур, лежащих ниже температуры размягчения, мы получали обычные релаксационные (обратимые во времени) зависимости типа представленных на рис. 4, *a* и *b*. Начало отсчета времени совпадает с моментом подачи напряжения на пленку. При температурах выше области «фотоэластического размягчения» были обнаружены зависимости угла компенсации от времени (рис. 4, *c*, *d*). Используя то обстоятельство, что при этих температурах (рис. 4, *d*, *c*) имеет место мгновенное установление фотоэластического эффекта, мы

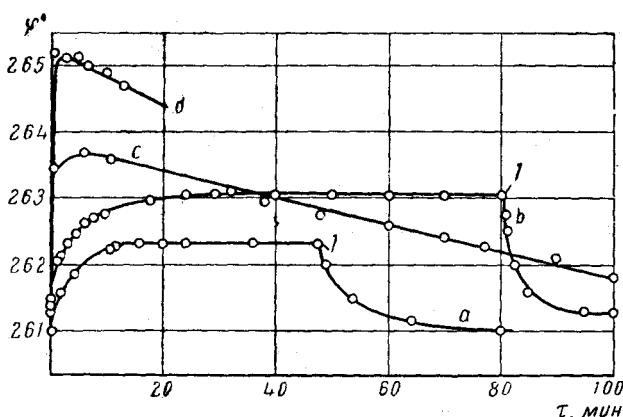


Рис. 4. Зависимости угла компенсации от времени при различных температурах: *a* — 94°, $p = 1$ г; *b* — 100°, $p = 1$ г; *c* — 120°, $p = 0.7$ г; *d* — 130°, $p = 1$ г.

Точка 1 на зависимостях *a* и *b* соответствует моменту снятия нагрузки. Начало отсчета времени выбрано в момент подачи нагрузки на прогретый до данной температуры образец.

имели возможность производить измерения зависимостей Δn от нагрузок в различные моменты времени нахождения пленки при заданной температуре. При этом необходимо отметить, что время измерений было на порядок меньше интервала между измерениями.

Из данных, представленных на рис. 5, видно, что при постоянной температуре наблюдается не только изменение во времени двойного лучепреломления нагруженной пленки, но также и двойного лучепреломления ненагруженного образца. Фотоэластический эффект в этом случае также оказался переменным во времени, уменьшаясь по абсолютной величине. Принимая во внимание изменение двойного лучепреломления ненагру-

женного образца, были рассчитаны зависимости фотоэластического коэффициента от времени прогрева пленки (рис. 6).

Начало отсчета времени выбрано с момента установления заданной температуры образца. Из рис. 6 видно, что по мере прогрева идет изменение фотоэластических свойств и тем быстрее, чем выше температура.

Кроме изменения двойного лучепреломления, при высоких температурах наблюдается нарастающее просветление поля зрения, которое в дальнейшем не может быть затемнено поворотом компенсатора. Это обстоятельство связано с деполяризацией света, вызванной появлением хаотически расположенных в пространстве анизотропных областей. При снятии нагрузки оптические свойства такого «мозаичного» образца не изменились.

По нашей просьбе, в лаборатории М. В. Волькенштейна, И. А. Андреевой были сняты рентгенограммы с пленок, прошедших стадию измерений

двойного лучепреломления и фотоэластического эффекта. Полученные данные показали, наличие незначительной кристалличности. У пленок,

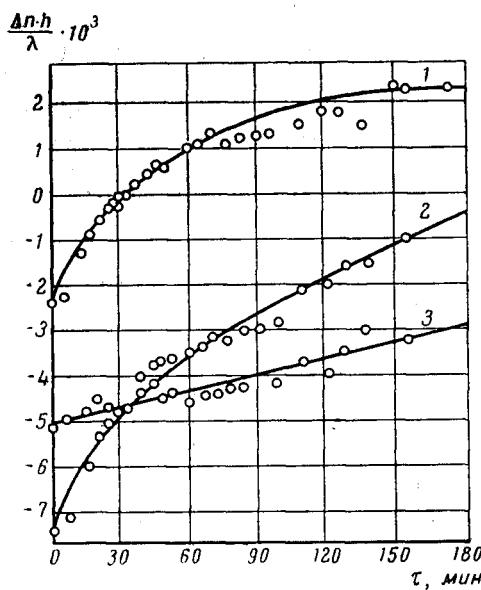


Рис. 5. Зависимости двойного лучепреломления пленки от времени прогрева ее при

температуре 119°:
1 — для пленки без нагрузки; 2 — для пленки под нагрузкой 0,7 г, приложенной в момент измерений;
3 — двойное лучепреломление, вызванное только действием нагрузки. На оси ординат множитель h обозначает толщину пленки

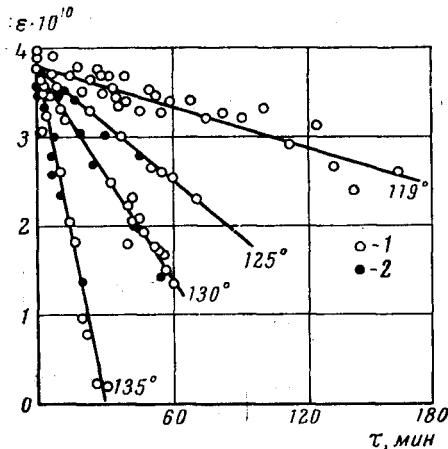


Рис. 6.

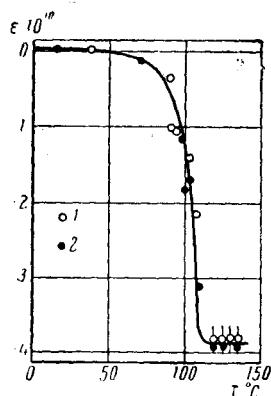
1 — для пленок, полученных из растворов в α -бромнафталине; 2 — для пленок, полученных из растворов в толуоле

отожженных при температуре выше 230° , кристалличности обнаружено не было. Эти результаты согласуются с данными, имеющимися в литературе [7].

Таким образом, появление начальной фазы кристаллизации сильно сказывается как на значении двойного лучепреломления, так и на величине фотоэластического эффекта, вызывая их зависимости от времени. Уменьшение абсолютного значения фотоэластического коэффициента ϵ со временем при данной температуре говорит о том, что, по-видимому, появление незначительных кристаллических областей, «цементируя» всю область пленки, затрудняет развитие фотоэластического эффекта основной (аморфной) части.

В настоящей работе мы пока оставим открытым вопрос о возможности количественной корреляции между весьма значительным эффектом изменения двойного лучепреломления и появлением начальной фазы кристаллизации, так как это требует специального эксперимента.

Рис. 7. Зависимость фотоэластического коэффициента аморфного изотактического и атактического полистиролов от температуры:
1 — для изотактического полистирола; 2 — для атактического полистирола



На рис. 7 представлены полученные нами зависимости фотоэластической постоянной от температуры для аморфного изотактического и атактического полистирола. Данные для первого в высокоеэластическом состоянии получены экстраполяцией прямых, приведенных на рис. 6, к начальному времени.

Как видно из рисунка, фотоэластические коэффициенты аморфного изотактического полистирола и атактического совпадают в пределах погрешности во всем исследованном температурном интервале.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность профессору В. Н. Цветкову за ценные консультации в процессе работы и при обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. В высокоеэластическом состоянии стереорегулярного (изотактического) полистирола обнаружены временные зависимости двойного лучепреломления и фотоэластического эффекта в пленках, связанные с появлением начальной фазы кристаллизации.

2. Получена температурная зависимость фотоэластической постоянной для аморфного изотактического полистирола.

3. Описана методика изучения двойного лучепреломления и фотоэластического эффекта в пленках изотактического полистирола.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, F. Grün. Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
2. A. J. Трелоар, Физика упругости каучука, М., 1953.
3. М. Н. Журина, О. Н. Трапезникова, Ж. физ. химии, 24, 1471, 1950.
4. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник Ленинградского университета, 16, 5, 1956.
5. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.
6. С. Я. Магарик, Приборы и стенды, Тема 8, N-II-56-07, М., 1956.
7. G. Natta, R. Coggradini, Makromolek. Chem., 16, 77, 1955.

A STUDY OF THE FLOW BIREFRINGENCE OF ISOTACTIC POLYSTYRENE FILMS***O. V. Kallistov, E. V. Korneeva*****S u m m a r y**

The flow birefringence of isotactic polystyrene films has been investigated. The flow birefringence and photoelastic coefficient have been found to depend upon the time of heating the films above the softening temperature. It was noted that such a relationship is associated with the initial phase of crystallization of the film.

A correlation has been obtained between the photoelastic coefficient and temperature for the isotactic polymer. The method employed in the study of the photoelastic properties of isotactic polystyrene films has been described.