

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

П. К. Царев, В. Г. Баранов, Ю. С. Липатов

Вследствие неоднородности условий отверждения, поверхностные слои полимерных изделий могут существенно отличаться от внутренних областей по структуре [1], плотности, показателю преломления и другим характеристикам. Эти различия играют большую роль, например при создании слоистых пластиков, полимерных светопроводников и т. д. Однако определение градиентов свойств и характера изменения строения по мере удаления от поверхности удается проводить лишь в случае хорошо кристаллизующихся полимеров, способных образовывать различные типы сферолитных и надсферолитных образований [2]. Обычно приготавливаются поперечные срезы, на которых и наблюдаются изменения структуры по толщине образца; показано [1], что характер этих изменений коррелирует со свойствами полимерных изделий.

Для изучения слоистости аморфных полимерных систем нами были проведены измерения оптической активности различных слоев образцов технического полиметилметакрилата (ПММА).

ПлоскопарALLELьную пластинку ПММА изгибали в виде полукольца (рис. 1), радиус которого выбирали согласно принципу Ферма из условий наименьшей величины оптической длины пути и постоянства инвариантного вектора вдоль этого пути. Выполнение этих условий соответствует соблюдению определенных соотношений между радиусом изгиба и градиентом показателя преломления по толщине слоистого анизотропного тела [3]. В этом случае луч, идущий вдоль определенного слоя, не переходит в соседние слои, и его анализ на выходе может дать определенную информацию об этом слое. При непрерывном изменении показателя преломления и определенном радиусе изгиба плоскополяризованный луч света, падающий в торец образца на выходе, расслаивается. Наблюдения при помощи микроскопа МИР-2 приводят к выводу, что разность граничных показателей преломления слоев зависит от радиуса изгиба образца. При увеличении радиуса изгиба количество слоев увеличивается, а их толщина соответственно уменьшается.

Анализ лучей на выходе показывает, что при прохождении плоскополяризованного света через образец происходит поворот плоскости поляризации на угол φ , характерный для данного слоя. Как известно:

$$\varphi = \omega(t + nl/c), \quad (1)$$

где ω — круговая частота, t — время, n — показатель преломления, c — скорость света и l — длина пути. При $t = 0$, $c = \lambda f$ и $\omega = 2\pi f$ (где λ — длина волны падающего света и f — частота колебаний) получим:

$$\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda} n \quad (2)$$

Обозначим угол поворота плоскости поляризации в поверхностном слое через φ_u , во внутреннем — через φ_v и разность углов как $\Delta\varphi = \varphi_u - \varphi_v$, тогда

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_u - n_v) = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n \quad (3)$$

или

$$\Delta n = \frac{\Delta\varphi \lambda}{2\pi l} \quad (3a)$$

Отсюда, используя представление о молярной рефракции (R), можно перейти к отношению плотностей поверхностного слоя и объема

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (4)$$

где ρ — плотность и M — молекулярный вес. Так как R не изменяется даже при фазовых переходах [4], можно приравнять рефракции слоев с плотностью ρ_u и показателем преломления n_u и с ρ_v и n_v , тогда

$$\rho_u/\rho_v = \frac{(n_u^2 - 1)(n_v^2 + 2)}{(n_v^2 - 1)(n_u^2 + 2)} \quad (5)$$

Заменяя n_u на $\Delta n + n_v$ и подставляя Δn из (3а), получим, считая $(\Delta n)^2 \ll \Delta n$:

$$\rho_u/\rho_v = \frac{\pi l(n_v^4 + n_v^2 - 2) + (n_v^3 + 2n_v)\Delta\varphi\lambda}{\pi l(n_v^4 + n_v^2 - 2) + (n_v^3 - n_v)\Delta\varphi\lambda} \quad (6)$$

Откуда следует, что при положительном $\Delta\varphi$ плотность поверхностного слоя будет выше плотности объема, а при отрицательном — наоборот.

Экспериментальное определение вращения плоскости поляризации каждого слоя производили при помощи установки, схема которой приведена на рис. 1. В качестве источника плоскополяризованного света использовали газовый лазер 1 типа ОКГ-11 с $\lambda = 6328$ Å. Падающий луч, ограниченной диафрагмой диаметром 0,2 мм, перемещали вдоль торца дугообразного образца 3 микровинтом 2. На выходе интенсивность и поляризацию лучей, фокусируемых линзой, анализировали при помощи поляроида 5 и ФЭУ-19М 6.

Известно [5], что для ПММА очень трудно снять внутренние напряжения. Для того чтобы эффекты внутренних напряжений свести до минимума, образцы органического стекла типа ПА в виде пластинок толщиной 4 мм нагревали до температуры вязко-текущего состояния, приблизи-

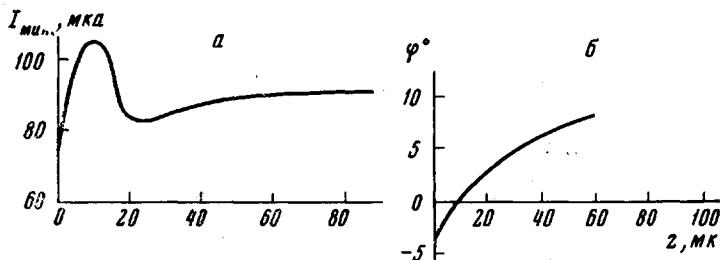


Рис. 2. Изменения I_{\min} (а) и угла поворота плоскости поляризации φ (б) по толщине образца

тельно 150—155°, изгибали на шаблоне радиусом 90 мм, затем постепенно охлаждали до комнатной температуры в течение 10 час. При перемещении луча по торцу (координата z) измеряли следующие величины: угол поворота (φ) анализатора 5, при котором интенсивность пропущенного луча минимальна и значения тока ФЭУ при этом положении поляроида (I_{\min}). В случае эллиптической поляризации I_{\min} соответствует малой оси эллипса поляризации.

На рис. 2, а и б представлены зависимости I_{\min} и φ от z , соответственно, для образца ПММА длиною 105 мм. Изучение различных образцов показывает, что изменения φ и I_{\min} на единицу длины практически не зависят от длины образца. Сравнение рис. 2, а и б показывает, что при перемещении от поверхности ($z = 0$) в глубь образца наблюдается по крайней мере четыре отличающихся друг от друга слоя. Вблизи поверхности имеет место поворот плоскости поляризации влево, поляризация эллипти-

ческая с дипольно-вытянутым эллипсом поляризации. Вероятно, это свидетельствует о довольно высокоорганизованной структуре поверхностного слоя с круговой поляризацией и $\varphi = 0$. В третьем слое наблюдается широкий эллипс поляризации и поворот максимальной оси поляризации вправо. И, наконец, в четвертом слое (в блоке) плоскость поляризации еще больше поворачивается вправо, и эллипс поляризации становится шире.

Разность углов вращения плоскости поляризации первого и четвертого слоя для данного образца (рис. 2, б) равна -12° или $-0,2 \text{ rad}$. Подставляя это значение в (6), получаем $\rho_u / \rho_v = 0,999995$. Хотя плотность поверхностного слоя меньше плотности блока, это различие для ПММА ничтожно мало.

В заключение отметим, что этот же метод может быть использован для оценки разности напряжений в поверхностном слое и в объеме материала, обладающего заметными фотоупругими свойствами и деформируемого в стеклообразном состоянии или при температуре, незначительно превышающей температуру стеклования.

Выводы

1. Предложена методика и сконструирована установка для изучения слоистости аморфных полимерных систем.
2. На примере атактического полиметилметакрилата показано сложное строение поверхностного слоя и изучен характер перехода от поверхности образца к блоку.
3. Найдено, что плотность поверхностного слоя полиметилметакрилата меньше плотности блока, но это различие крайне мало.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР Поступила в редакцию
Институт высокомолекулярных соединений 3 I 1969
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коврига, Р. Г. Гумец, Механика полимеров, 1968, 394.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 3.
3. Л. М. Бреховских, Волны в слойстых средах, Изд-во АН СССР, 1957.
4. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд-во МГУ, 1959.
5. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.

УДК 678.01:53:678.743

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕЛОМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

B. И. Зегельман, Е. Н. Зильберман

В предыдущих работах [1—3] было показано, что кристаллический поливинилхлорид (ПВХ) представляет собой твердые кристаллизующиеся теломеры винилхлорида с молекулярным весом от 800 до 3000. Поскольку в теломерах винилхлорида кристалличность меняется в широких пределах, представляло интерес на примере этих соединений изучить влияние кристалличности на термостабильность ПВХ. В качестве объектов исследования были выбраны теломеры винилхлорида с четыреххлористым углеродом с различным молекулярным весом и соответственно с кристалличностью от 36 до 6 % (таблица).

С учетом данных о температурах плавления теломеров винилхлорида различной степени кристалличности [3] термостабильность теломеров с различным молекулярным весом определяли по методике [4] при 130 и