

УДК 535.551+347.541.6

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ
В АМОРФНОМ ПОЛИСТИРОЛЕ МЕТОДАМИ
ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин

Высокоэластическая деформация полимеров сопровождается появлением в них оптической анизотропии и двойного лучепреломления. Опыт показывает, что доля двойного лучепреломления, обусловленная ориентацией молекул полистирола, по величине примерно в 500 раз больше той доли, которая отвечает упругой гуковской деформации. Гуковская деформация в чистом виде реализуется при деформации твердого тела и сопровождается деформацией валентных углов и атомных связей молекул.

В настоящей статье мы хотим показать, что двойное лучепреломление ориентированного полистирола (ПС) может быть использовано для количественного определения степени ориентации его молекул в направлении вытяжки.

Двойное лучепреломление Δn любого полимера определяется пространственным расположением и поляризуемостями всех атомных связей, составляющих его молекулы. В процессе деформирования полимера пространственное расположение связей молекул меняется, что приводит к изменению Δn . Кинетическая теория фотоупругости сеточных аморфных полимеров дает следующую зависимость двойного лучепреломления от деформации [1]

$$\Delta n = AN_c(a_1 - a_2)(L^2 - L^{-1}), \quad (1)$$

где A — постоянный коэффициент, N_c — число цепочек молекулярной сетки полимера, L — отношение длины деформированного к длине недеформированного образца, $a_1 - a_2$ — разность между продольной и поперечной поляризуемостями статистического сегмента.

Линейная молекула ПС имеет строение $(-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-)_n$, где n — степень полимеризации. Величина $a_1 - a_2$ в ПС зависит, следовательно, от пространственного расположения атомных связей как основной цепи, так и боковой фенильной группы C_6H_5 .

Расчет Δn для ПС с учетом поляризуемости конкретных связей и значений валентных углов произведен сначала Гарни [2], а затем Стейном [3].

По теории Стейна

$$\Delta n = (0,194 - 0,51 \overline{\cos^2 \omega}) F, \quad (2)$$

$$\text{где } F = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}{2}$$

Здесь ω — угол между нормалью к плоскости бензольного кольца и осью сегмента (рис. 1); F — фактор ориентации, характеризующий относительное содержание в полимере ориентированных в направлении вытяжки молекулярных сегментов; θ — угол, образованный осью сегмента с направлением вытяжки.

Если все сегменты, независимо от расположения бензольных колец ПС, ориентированы в направлении вытяжки (т. е. $\theta = 0$), то $F = 1$.

Значение Δn зависит от величины угла ω . В соответствии с уравнением (2), при $F = 1$ и углах ω , равных $0, 45$ и 90° , Δn принимает значения $-0,316; -0,061$ и $0,194$. Обозначим наибольшие значения Δn через ΔN . Как Δn деформированного ПС, так и ΔN зависят, следовательно, от того, какое значение может принимать угол ω в процессе деформации.

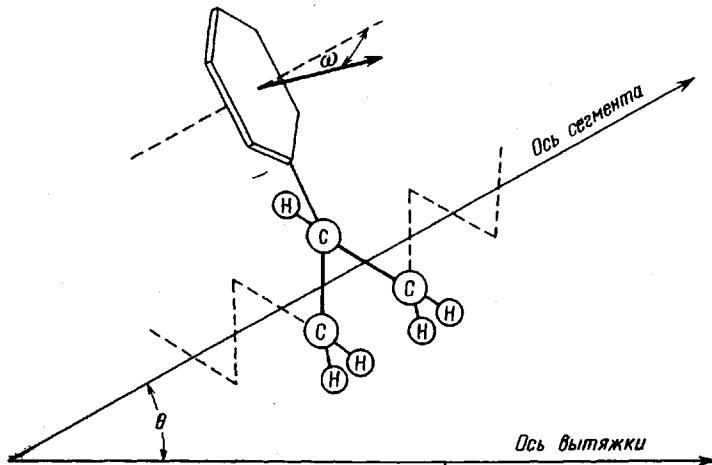


Рис. 1. Участок макромолекулы ПС

Некоторые опытные данные указывают на то, что в ПС угол $\omega = \text{const}$. Во-первых, на это указывают данные по фотоупругости блочного аморфного ПС [4—7]. Результаты работ [4—7] показывают, что величина $a_1 - a_2$ для ПС сохраняется постоянной при изменении в широких пределах температуры образцов, временного режима деформации, молекулярного веса и степени растяжения. Лишь для сильно ориентированных образцов ПС не удается пока на основании изучения их фотоупругих свойств установить истинные значения $a_1 - a_2$. На это указывают и данные Цветкова и Бойцовой по исследованию динамического двойного лучепреломления растворов ПС. В работе [8] этих авторов установлено, что $\omega = 38^\circ$.

Если угол ω в молекулах ПС, находящихся в блоке, как и в растворах, равен 38° , тогда в соответствии с теорией Стейна блочный ПС имеет только одно значение ΔN , примерно равное $-0,12$, а отношение $\Delta n / \Delta N$ равно фактору ориентации.

Таким образом, из имеющихся в литературе данных следует, что величины Δn и F должны быть прямо пропорциональны друг другу.

В настоящей работе проводилось экспериментальное исследование двойного лучепреломления Δn и фактора ориентации F для ориентированных образцов аморфного блочного ПС. При этом фактор ориентации F определяли методом ИК-спектроскопии. Это позволило установить корреляцию между Δn и F и определить значение ΔN .

Методическая часть

Неориентированные образцы. Исследовали аморфный нефракционированный полистирол (ПС) двух средних молекулярных весов 700 000 и 200 000. ПС растворяли в бензоле и затем раствор выливали при комнатной температуре на стеклянную поверхность. После того как основная масса растворителя улетучивалась, пленку снимали со стекла и тщательно высушивали в термостате при высоких температурах до установления постоянного веса. Полученную таким образом неориентированную пленку разрезали на полоски, которые и использовали далее как образцы для исследования.

Начальные размеры образцов делали такими, чтобы в ориентированном состоянии толщина образцов была равна примерно 0,02 мм, а ширина — не менее 5 мм. Эти

размеры образцов были наиболее удобными для их спектроскопического изучения на выбранных частотах.

Ориентационная вытяжка. Образцы ПС деформировали под действием постоянных грузов P при разных фиксированных температурах $T_{\text{оп}}$, ($T_{\text{оп}} \geq T_c$)*. По истечении заданного времени $t_{\text{оп}}$ образцы резко охлаждали от температуры $T_{\text{оп}}$ до комнатной температуры (20°). Таким путем одноосно-ориентированные образцы ПС переводили из размягченного в твердое состояние, в котором ориентация молекул

Таблица 1

Условия получения и параметры строения некоторых ориентированных образцов ПС

Образец, №	$M \cdot 10^{-6}$	$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{оп}}, \text{сек}$	$-\Delta n \cdot 10^2$	L	$F_{\text{макс}}$	$F_{\text{инт}}$	$-\frac{\Delta n}{L^2 - L^{-1}} \cdot 10^2$	Обозначение точек на рис. 4	Примечание
1	7	100	600	0,56	1,4	0,067	0,043	4,5	▲	—
2	7	100	600	0,86	1,5	0,066	0,066	5,5	▲	—
3	7	100	600	2,65	3,9	0,162	0,145	1,8	▲	Среднее из четырех измерений
4	7	110	10	0,63	1,4	0,034	0,027	5,0	+	—
5	7	110	10	3,73	4,9	0,184	0,239	1,6	+	—
6	7	110	300	2,88	5,7	0,172	0,182	0,9	▽	Среднее из двух измерений
7	7	110	300	1,82	3,8	0,117	0,098	1,3	▽	—
8	7	110	900	2,43	5,5	0,144	0,143	0,8	*	—
9	2	130	60	1,50	7,9	0,106	0,090	0,24	⊕	Среднее из двух измерений
10	2	130	200	0,29	3,2	0,024	0,017	0,29	×	—
11	2	130	200	0,58	6,5	0,035	0,041	0,14	×	—
12	2	130	200	1,31	13,3	0,092	0,083	0,08	×	Среднее из трех измерений
13	7	130	10	1,40	5,6	0,095	0,091	0,45	●	—
14	7	130	10	1,54	6,2	0,076	0,081	0,40	●	—
15	2	150	5	1,49	27,6	—	—	0,02	—	—
16	2	150	30	0,45	11,2	—	—	0,04	—	—

Таблица 2

Условия фиксированного отжига и параметры строения отожженных ориентированных образцов ПС 13 и 14 (табл. 1)

Образец, №	$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{отж}}, \text{сек}$	$-\Delta n \cdot 10^2$	$F_{\text{макс}}$	$F_{\text{инт}}$	$-\frac{\Delta n}{L^2 - L^{-1}} \cdot 10^2$	Обозначение точек на рис. 4	Примечание
13	120	1800	0,84	0,085	0,056	0,27	⊕	Среднее из трех измерений
14	130	900	0,45	0,100	0,036	0,14	⊕	Среднее из двух измерений

и удлинение образцов оставались фиксированными. Технология ориентационной вытяжки детальнее описана в работе [7]. При комнатной температуре грузы с образцами снимали и производили определение степени вытяжки, двойного лучепреломления и запись ИК-спектров. Мы стремились получить образцы, ориентированные наибольшим числом способов. С этой целью вес груза P , температуру вытяжки $T_{\text{оп}}$ и длительность вытяжки $t_{\text{оп}}$ варьировали так, чтобы ориентированные образцы ПС имели различную деформацию (включая и близкую к разрывной), различное двойное лучепреломление и различную длину ориентированных в них цепочек. Вес груза P меняли от 0 до 200 г. Температуры и длительности вытяжки образцов приведены в табл. 1. Некоторые из твердых ориентированных образцов подвергали затем отжигу в различных условиях: при постоянной температуре $T_{\text{отж}}$ как при фиксированной длине образцов («фиксированный» отжиг), так и при незакрепленных концах образцов («свободный» отжиг). Температура и длительность ($t_{\text{отж}}$) отжига указаны в табл. 2

* По данным работ [9–11] температура стеклования T_c полистирола равна 100° .

и 3. Известно, что в этом случае в результате релаксации происходит уменьшение внутренних напряжений в образцах и уменьшение их двойного лучепреломления. По истечении определенного времени $t_{\text{отж}}$ образцы охлаждали от температуры $T_{\text{отж}}$ до комнатной, при которой опять исследовали их двойное лучепреломление и ИК-спектры.

В данной работе рассматриваются лишь такие отожженные при незакрепленных концах образцы, которые сохраняли после отжига некоторую ориентацию молекул и способность сокращаться до первоначальных размеров. Для двух ориентированных образцов (табл. 1, образцы 15 и 16) создавали такие условия отжига, при

Таблица 3
Условия свободного отжига и параметры строения отожженных ориентированных образцов ПС 5, 9, 15 и 16 (табл. 1)

Образец, №	$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{отж}}, \text{сек}$	$-\Delta n \cdot 10^2$	$-L$	$F_{\text{макс}}$	$F_{\text{инт}}$	$-\frac{\Delta n}{L^2 - L^{-1}} \cdot 10^8$	Обозначение точек на рис. 4
5	112	90	0,57	2,8	0,048	0,052	0,8	●
9	115	180	0,08	4,0	0,000	0,005	0,06	●
15	150	180	0,45	22,6	0,030	0,024	0,01	□
16	150	180	0,27	9,5	0,015	0,014	0,03	□

которых они сокращались при незакрепленных концах лишь до определенной длины (при 150° это происходило за время, меньшее 2 сек). Далее их выдерживали уже при фиксированной длине в течение 30 мин. при 150° .

Изменение условий вытяжки и отжига, которое осуществляли в данной работе, обеспечивало получение твердых образцов ПС, ориентированных за счет разной длины цепочек молекулярной сетки и имеющих различную замороженную деформацию (от 0 до 3000%) и различное двойное лучепреломление (от 0 до $-3,7 \cdot 10^{-2}$).

Степень вытяжки. Степень вытяжки определяли как $L = l_0 d_0 / h d^*$, где l_0 , d_0 и h , d — ширина и толщина образцов до и после вытяжки соответственно. Ширину и толщину образцов измеряли на горизонтальном (ИЗА-2) и вертикальном (ИЗВ-1) микропарторах. Погрешность определения L была $\pm 5\%$.

Двойное лучепреломление. Двойное лучепреломление Δn ориентированных образцов определяли при комнатной температуре в белом свете на поляризационном микроскопе МИ-6 с помощью компенсатора Берека.

Инфракрасный дихроизм. ИК-спектры образцов записывали на дуалучевом спектрометре UR-10 с использованием призмы из кристалла LiE и поляризаторов из стеклы селеновых пленок. Величину дихроизма полосы поглощения, отвечающей симметричным валентным колебаниям CH_2 -групп, принимали в качестве характеристики средней степени ориентации молекулярных цепочек полимера. Эта полоса поглощения простирается в диапазоне частот v примерно от 2820 до 2880 см^{-1} и частично перекрывается полосой поглощения, отвечающей асимметричным валентным колебаниям CH_2 групп **. Базовую линию для рассматриваемой полосы поглощения проводили так, как это показано пунктирной линией на рис. 2.

Согласно литературным данным [13], дипольный момент перехода для симметричных валентных колебаний CH_2 -групп составляет угол 90° с осью цепочки. В этом случае средняя степень ориентации молекулярных цепочек F рассчитывается из дихроизма R этих колебаний по формуле [14]

$$F = 2 \frac{1 - R}{2 + R} \quad (3)$$

В тех случаях, когда форма кривых оптическая плотность — частота не меняется при изменении поляризации ИК-излучения, дихроизм можно определять простым способом, как

$$R = \frac{D_{\parallel}(v_0)}{D_{\perp}(v_0)}, \quad (4)$$

где $D_{\parallel}(v_0)$ и $D_{\perp}(v_0)$ — значения оптических плотностей в максимуме поглощения.

* Поскольку удельный объем ПС не меняется при растяжении [12], то $L = \frac{l}{l_0} = \frac{h_0 d_0}{h d} = \frac{l_0}{l}$ (l_0 и l — длина образцов до и после вытяжки соответственно).

** Кривые оптическая плотность — частота, отвечающие симметричным и асимметричным валентным колебаниям CH_2 -групп, имеют максимумы при частотах v_0 , равных 2850 и 2923 см^{-1} соответственно.

В тех случаях, когда вопрос о форме кривых $D = f(v)$ не изучен, правильнее определять дихроизм более сложным и трудоемким, но зато и более правильным интегральным способом [13–15], как

$$R = \frac{\int_0^{\infty} D_{\parallel}(v) dv}{\int_0^{\infty} D_{\perp}(v) dv}. \quad (5)$$

В этом случае учитывается вклад в дихроизм от всех частот рассматриваемой полосы. Для ПС этот метод удается использовать, так как наложение других полос в спектре на полосу 2820 – 2880 см^{-1} , хотя и происходит, но не очень затрудняет определение интегралов.

В данной работе дихроизм образцов рассчитывали как по формуле (4), так и по формуле (5). Соответственно для каждого ориентированного образца получено два значения степени ориентации F_{\max} и $F_{\text{инт}}$.

Интегральные оптические плотности или значения интегралов $\int_0^{\infty} D_{\parallel} dv$ и $\int_0^{\infty} D_{\perp} dv$

измеряли с помощью планиметра ПП-2к. Предварительно из кривых пропускания (%) — частота примерно через 3 см^{-1} в диапазоне частот от 2820 до 2880 см^{-1} рассчитывали ряд значений оптических плотностей, и на миллиметровке графически строили кривые зависимости оптической плотности от частоты.

Результаты измерений

На рис. 3, а представлены данные зависимости двойного лучепреломления Δn от степени вытяжки L для ориентированных при 130° образцов ПС. Каждая кривая на рис. 3 отвечает одной фиксированной длительности вытяжки $t_{\text{оп}}$.

На рис. 3, б приведены данные зависимости средней степени ориентации F_{\max} от степени вытяжки для тех же образцов, что и на рис. 3, а. Значения F_{\max} определяли по формуле (3), в которой величины дихроизма представляли собой отношение оптических плотностей в максимуме. Из рис. 3 видно, что характер изменения Δn и F_{\max} с L примерно одинаков.

На рис. 4, а для этих образцов произведено сопоставление величин двойного лучепреломления и молекулярной ориентации, а также представлены данные для других исследованных в данной работе образцов ПС. В таблицах 1–3 указаны условия получения некоторых ориентированных образцов ПС и параметры, характеризующие их строение.

Следует заметить, что величины $\Delta n / (L^2 - L^{-1})$, а следовательно, и такие параметры сеточного строения, как число напряженных цепочек молекулярной сетки N_c и длины цепочек, для исследованных образцов различаются весьма значительно (например, N_c менялось более чем на два порядка).

Пунктирная прямая на рис. 4, а проведена в соответствии с данными нашей прежней работы [16], в которой исследовали ориентированные образцы ПС, полученные при трех различных температурах вытяжки (130 , 150 и 180°), но при одной длительности вытяжки, примерно равной 2 сек.

Представленные на рис. 3, 4, а экспериментальные данные отвечают, как правило, однократным измерениям Δn и F .

В некоторых случаях, однако, для одного и того же образца несколько раз повторяли запись ИК-спектров и определяли несколько значений F . Было обнаружено, что усредненные значения F_{\max} ложатся ближе к

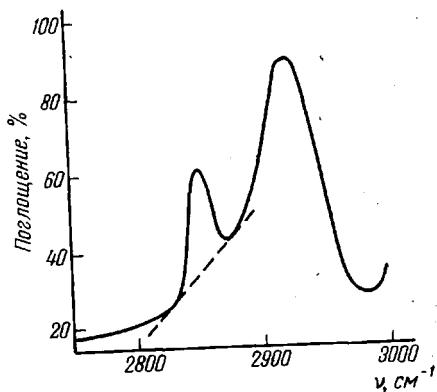


Рис. 2. ИК-спектр ориентированного образца ПС. Образец 10, толщина $d = 0,0145 \text{ мм}$, электрический вектор параллелен к направлению растяжения

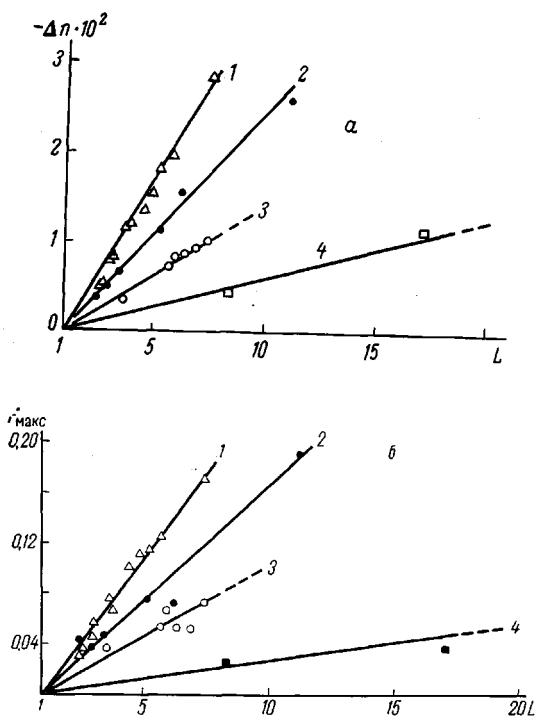


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления (а) и фактора ориентации (б) от степени вытяжки

Длительность вытяжки, сек: 1 — 2, 2 — 10, 3 — 300, 4 — 2000. Данные, относящиеся к $t_{\text{top}} = 2$ сек., взяты из работы [16]

укладываются на одну прямую. Наблюдающийся в этом случае разброс экспериментальных точек имеет статистический характер и может быть

пунктирной линии, чем значения F_{\max} , отвечающие отдельным измерениям. Разброс точек на рис. 4, а в основном возникает из-за погрешности определения F_{\max} , а не Δn ; однако для нескольких исследованных образцов (в частности для образцов 13 и 14) экспериментальные точки, отвечающие усредненным значениям F_{\max} и Δn , располагаются явно в стороне от пунктирной прямой. Величины F_{\max} этих образцов в процессе отжига при фиксированной длине не уменьшаются, как это должно быть, исходя из общепринятых релаксационных представлений. Двойное лучепреломление ориентированных образцов 13 и 14 уменьшается в соответствии с литературными данными [17, 18], т. е. в этом случае Δn лучше, чем F_{\max} характеризует изменение молекулярной ориентации.

Из рис. 4, б видно, что точки, относящиеся ко всем образцам без исключения, укладываются на одну прямую. Наблюдающийся в этом случае разброс экспериментальных точек имеет статистический характер и может быть

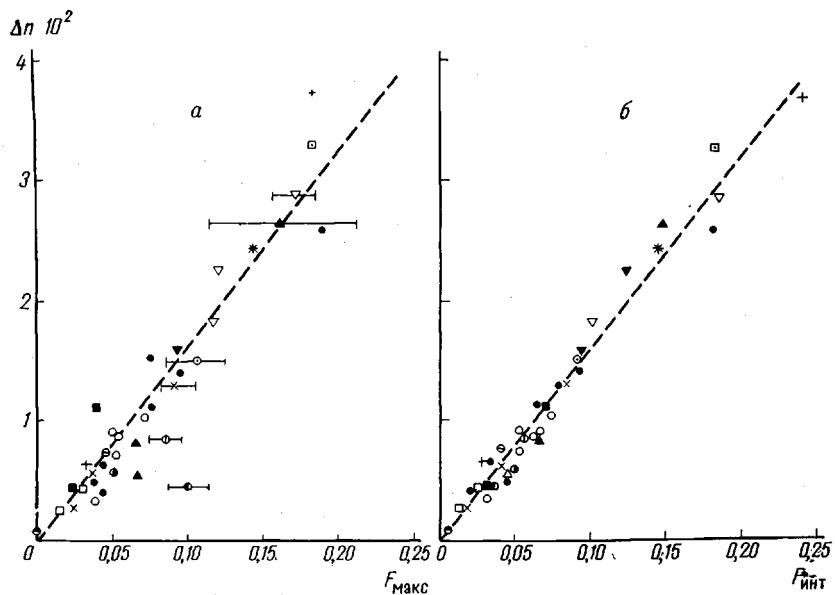


Рис. 4. Сопоставление величин двойного лучепреломления — Δn и молекулярной ориентации для ориентированных образцов

уменьшен, если увеличивать для каждого образца количество измерений и рассматривать усредненные величины Δn и $F_{\text{инт}}$.

Таким образом, наши данные показывают, что все экспериментальные точки в координатах $\Delta n - F_{\text{инт}}$ и большинство точек в координатах $\Delta n - F_{\text{макс}}$ (за исключением тех, которые отвечают образцам с ошибочным значением степени ориентации) удовлетворительно описываются одним уравнением вида:

$$\Delta n = -0,16 F. \quad (6)$$

Если теперь сопоставить эту экспериментально установленную нами зависимость с теорией Стейна, то следует заключить, что независимо от того, в какой степени вытянут и ориентирован полимер, и независимо от того, какова длина ориентированных в нем цепочек, угол ω в ПС сохраняется постоянным, примерно равным 34° . Этот факт, в свою очередь, означает, что $a_1 - a_2$ в блочном ПС есть постоянная величина как при малых степенях растяжения, так и при больших, близких к разрывным.

Результаты настоящей работы, следовательно, показывают, что метод двойного лучепреломления, примененный к аморфному блочному ПС, дает возможность не только исследовать его фотоупругие свойства, но и определять количественно относительную долю ориентированных в нем молекулярных сегментов.

Пользуясь случаем, приносим нашу благодарность К. В. Нельсону за помощь в проведении спектроскопических измерений.

Выводы

Показано, что величина двойного лучепреломления ориентированного аморфного полистирола может быть использована для количественного определения степени его молекулярной ориентации.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford, 1958.
2. E. F. Gurnee, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1232, 1954.
3. R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1280, 1961.
4. H. Müller, *Kolloid-Z.*, **95**, 2, 1942.
5. L. E. Nielsen, R. Buchdahl, *J. Chem. Phys.*, **17**, 839, 1949.
6. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, Л. Д. Розенштейн, *Ж. техн. физики*, **26**, 1737, 1956.
7. Н. И. Шишкян, М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, *Физика твердого тела*, **5**, 3453, 1963.
8. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
9. В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, *Докл. АН СССР*, **72**, 915, 1950.
10. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **2**, 215, 1961.
11. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Г. А. Отрадина, А. Д. Габараева, М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, *Механика полимеров*, 1967, 777.
13. Р. Зайден, *Инфракрасная спектроскопия высокополимеров*, изд-во «Мир», 1966.
14. R. D. Fraser, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1511, 1953; **28**, 111, 1958.
15. I. Sandeman, A. Keller, *J. Polymer Sci.*, **19**, 401, 1956.
16. А. Д. Габараева, М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, *Механика полимеров*, 1967, 1105.
17. R. D. Andrews, I. F. Rudd, *J. Appl. Phys.*, **27**, 990, 1956.
18. М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, А. Д. Габараева, *Физика твердого тела*, **6**, 1413, 1964.

MOLECULAR ORIENTATION IN AMORPHOUS POLYSTYRENE AS STUDIED BY MEANS OF BIREFRINGENCE AND INFRARED SPECTROSCOPY

M. F. Milagin, A. D. Gabaraeva, N. I. Shishkin

Summary

The birefringence and infrared dichroism measurements of oriented examples of amorphous polystyrene are reported. It is shown that the value of birefringence Δn in deformed polystyrene (in high elastic state) one may use for determining the value of factor F of orientation of the macromolecules. The relationship obtained is $F = -6,25 \Delta n$.