

УДК 541.64:539.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ  
В ПРОЦЕССЕ РАСТЯЖЕНИЯ**

*Присс Л.С., Тюленев А.И., Вишняков И.И.*

Предложен метод определения степени кристалличности  $\omega$  прозрачных эластомеров на основе одновременного измерения напряжения  $\sigma$  и двойного лучепреломления  $\Delta n$  при ступенчатом I и непрерывном II растяжении образца. Показано, что величина  $\Delta n$  может быть разделена на аддитивные составляющие двойного лучепреломления в аморфной  $\Delta n_a$  и кристаллической  $\Delta n_k$  фазах в режиме I. Это дает возможность рассчитать  $\omega$  при растяжении в режиме II. Приведены зависимости  $\omega$  от степени растяжения в режимах I и II вплоть до разрыва на примере перекисного вулканизата натурального каучука. Оценка относительной погрешности измерений показывает, что наибольшая точность определения  $\omega$  достигается при деформациях, близких к разрывным.

Исследование процессов ориентационной кристаллизации эластомеров наиболее часто проводят при постоянных значениях деформации материала [1—4]. В этих условиях о кинетике кристаллизации судят по изменению степени кристалличности, рассчитанной на основе данных дилатометрии [1], калориметрии [2], двойного лучепреломления [3] и релаксации напряжения [4].

Однако значительный интерес представляет изучение ориентационной кристаллизации при растяжении образца вплоть до разрыва, поскольку существующие представления о взаимосвязи кристалличности и упруго-прочных свойств эластомеров регулярного строения носят лишь качественный характер. В связи с этим разработка методов определения степени кристалличности непосредственно в процессе растяжения стереорегулярных эластомеров приобретает важное практическое значение.

Для этой цели используют два метода. Один из них является косвенным способом приведения данных, полученных при релаксации напряжения и двойного лучепреломления, к условиям, соответствующим постоянному растяжению образца [5]. Однако полученные таким образом кинетические кривые кристаллизации нельзя считать достоверными, поскольку возникает неопределенность как в применимости уравнения Авраами для описания кинетики кристаллизации эластомера в процессе растяжения, так и в отождествлении констант этого уравнения, характеризующих процессы кристаллизации при двух разных условиях деформирования образца.

Второй метод, калориметрический, основан на измерении тепловых эффектов в процессе растяжения эластомера [6, 7]. Для определения степени кристалличности этим методом необходимо знать деформационную зависимость теплоты плавления, которая в общем случае неизвестна. Поэтому калориметрический метод дает лишь качественную информацию о степени кристалличности [7].

Настоящая работа представляет собой первую попытку дальнейшего развития метода двойного лучепреломления для определения степени кристалличности прозрачных эластомеров в процессе растяжения.

Определение доли кристаллической фазы в материале из данных двойного лучепреломления основано на представлении о двухфазной модели, согласно которой кристаллы хаотично распределены в аморфной матрице вещества. Используя эту модель, достаточно строгую для кристаллизующихся эластомеров [8, 9], Тейлор и Дарин получили выражение для двойного лучепреломления одноосно растягиваемых

эластомеров в виде суммы вкладов аморфной и кристаллической фаз [3]

$$\Delta n = \Delta n_a(1-\omega) + \Delta n_k\omega, \quad (1)$$

где  $\Delta n_a$  и  $\Delta n_k = \Delta n_{k^0} f_k$  – удельное двойное лучепреломление аморфной и кристаллической фаз соответственно,  $\Delta n_{k^0}$  – двойное лучепреломление полностью ориентированных кристаллов;  $f_k$  – функция их ориентации;  $\omega$  – объемная степень кристалличности.

Если использовать известные рассчитанные значения  $\Delta n_{k^0}$  [10] и определить независимым способом  $f_k$ , то для расчета степени кристалличности необходимо знать изменение  $\Delta n_a$  в зависимости от напряжения  $\sigma$  или степени растяжения  $\lambda$ . Однако для многих кристаллизующихся эластомеров (натуральный каучук [11], синтетический цис-полиизопрен [12], транс-полипентенамер [5], полихлоропрен [13]) достаточно хорошим является приближение  $f_k=1$ , особенно в области умеренных и больших

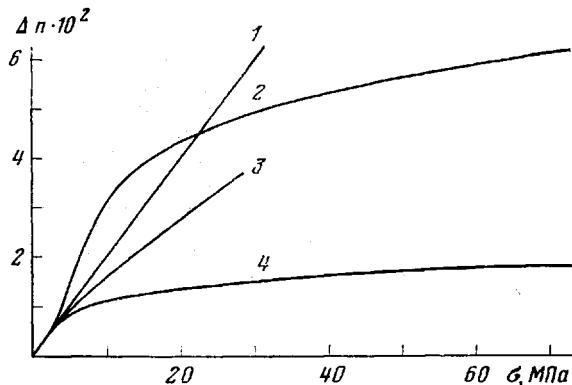


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления от истинного напряжения для вулканизата НК при 22°: 1 – по закону Брюстера; 2 – растяжение со скоростью 10 мм/мин; 3 – получена при 100° и приведена к температуре опыта; 4 – для аморфной фазы (рассчитана по данным кривой 2 с помощью уравнений (1) и (2))

деформаций  $\lambda > 4$  [14]. Постулируя применимость закона Брюстера для аморфной фазы, согласно которому  $\Delta n_a = C\sigma_a$ , где  $C$  – оптический коэффициент напряжения,  $\sigma_a$  – напряжение в аморфной фазе, и предполагая, что при малых степенях кристалличности  $\sigma_a \approx \sigma$ , авторы работы [3] рассчитали степень кристалличности полибутиадиена из выражения (1) при небольших заданных удлинениях образца и сравнили ее значения с данными рентгеноструктурного анализа. Совпадение значений  $\omega$ , полученных двумя независимыми методами, оказалось достаточно хорошим. Это дало повод в дальнейшем широко использовать указанный способ для расчета степени кристалличности при постоянных деформациях в транс-полибутиадиене [15], цис-полиизопрене [12] и транс-полипентенамере [5].

Таким образом, для определения  $\omega$  этим способом необходимо одновременно измерять  $\Delta n$  и  $\sigma$  в растягиваемых эластомерах. Для этих целей нами была сконструирована автоматическая установка [16] на базе универсальной разрывной машины типа 1232Р-0,5.

Исследовали вулканизат НК (1,5 вес. ч перекиси дикумила на 100 вес. ч каучука). Образцы в виде полосок с наплывами шириной 10 мм, толщиной 1 мм и расстоянием между наплывами 80 мм вырубали плоскопараллельными ножами из пластин, подготовленных на прессе, в течение 45 мин при давлении 15 МПа и температуре 143°.

Изменение двойного лучепреломления (относительная погрешность 1%) в зависимости от истинного напряжения в вулканизате НК при температуре 22° представлено на рис. 1. При малых значениях  $\sigma$  двойное лучепреломление в эластомере подчиняется закону Брюстера (прямая 1). Увеличение  $\sigma$  приводит к существенному росту  $\Delta n$ , обусловленному кристаллизацией материала (кривая 2), и далее экспериментальная зависимость  $\Delta n - \sigma$  становится пологой, пересекая прямую 1. Расчет  $\omega$  из выражения (1) с учетом применимости закона Брюстера для аморфной фазы НК показал, что ее времененная зависимость характеризуется кривой с максимумом, причем начиная с некоторого значения  $\sigma$  (точка пересечения прямой 1 с кривой 2) величина  $\omega$  становится отрицательной, что заведомо неверно. Поэтому было предположено, что закон Брюстера не выполняется для аморфной фазы вулканизата НК. Для проверки этого предположе-

ния была снята зависимость  $\Delta n$  от  $\sigma$  при  $100^\circ$  и приведена к условиям комнатной температуры на основе метода температурно-временного приведения [17] (кривая 3). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, вулканизат НК при указанных условиях эксперимента (температура  $100^\circ$ ,  $\lambda \leq 4,5$ ) является аморфным. Из рис. 1 видно, что зависимость  $\Delta n - \sigma$  для аморфного вулканизата НК действительно имеет нелинейный характер, что также ранее наблюдал Трелоар [18].

Если предположить, что оптико-механические свойства аморфной фазы вулканизата НК описываются зависимостью 3, то рассчитанное изменение  $\omega$  от времени также имеет экстремальный характер, что нельзя считать

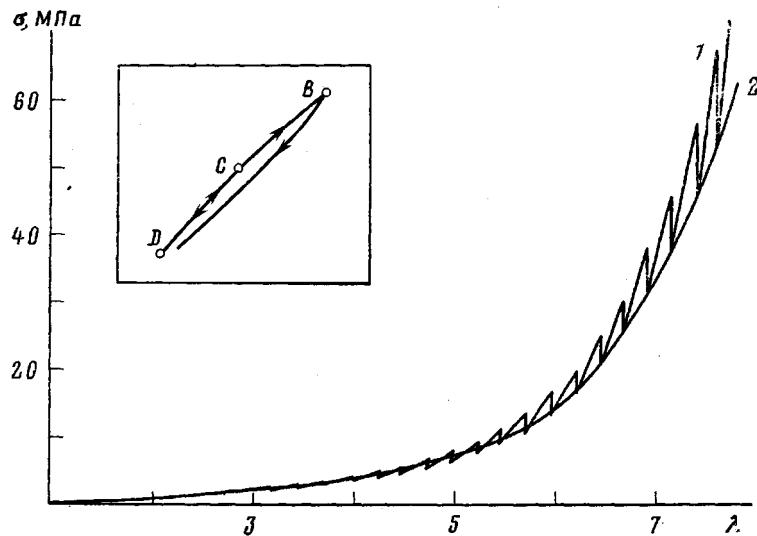


Рис. 2. Диаграммы растяжения вулканизата НК при  $22^\circ$ : 1 – ступенчатое растяжение, 2 – непрерывное растяжение. На вставке показана зависимость  $\sigma$  от  $\lambda$  для одной ступени растяжения в точках  $D$ ,  $C$  и  $B$  при прямом и обратном ходе деформации образца

правильным, поскольку возрастание деформации образца всегда приводит к росту  $\omega$  [2–4, 6, 15]. Следовательно, поведение аморфной фазы кристаллизующегося при растяжении вулканизата НК не подчиняется зависимости 1 и 3.

В последних работах Стейн [10, 15] попытался определить  $\Delta n_a$  с учетом эффекта наполнения, обусловленного наличием кристаллитов, на основе известного уравнения Гута – Голда – Смоллвуда. Однако применимость этого уравнения для эластомера с постоянно изменяющейся  $\omega$  и формой кристаллитов в виде вытянутых фибрill [11] является сомнительной.

Таким образом, известный способ оказался непригодным для определения степени кристалличности вулканизата НК, особенно в области больших деформаций.

Известно, что на механическое поведение кристаллизующихся эластомеров оказывают влияние два конкурирующих эффекта [19]. С одной стороны, армирующее действие кристаллитов как частиц наполнителя повышает жесткость системы, а с другой – кристаллизация вызывает релаксацию напряжения. Если исключить влияние вязкоупругого поведения материала на кристаллизацию (например, благодаря вулканизации [20] и выбору температуры кристаллизации значительно выше температуры стеклования), то релаксация напряжения будет определяться кинетикой кристаллизации эластомера [4]. Отсюда следует, что увеличение скорости деформации должно приводить к уменьшению влияния релаксации напряжения на форму диаграммы растяжения эластомера, причем при достаточно больших скоростях деформации образец не успевает за кристаллизоваться, т. е. материал сохраняет аморфное состояние [21].

Это дает возможность разделить два конкурирующих эффекта благодаря выбору такого режима растяжения, который позволяет в определенные промежутки времени обнаруживать реакцию только аморфной фазы на механическое нагружение кристаллизующегося образца. В качестве такого режима может быть использовано ступенчатое деформирование, заключающееся в том, что образец подвергается растяжению с большой скоростью на величину  $\Delta l$ , которая поддерживается постоянной до начала следующей ступени растяжения. Этот процесс повторяется многократно через равные промежутки времени  $\Delta t$ . Тогда временная зависимость напряжения будет состоять из чередующихся участков быстрого роста напряжения с последующей его релаксацией. Если величина  $\Delta l$  выбрана доста-

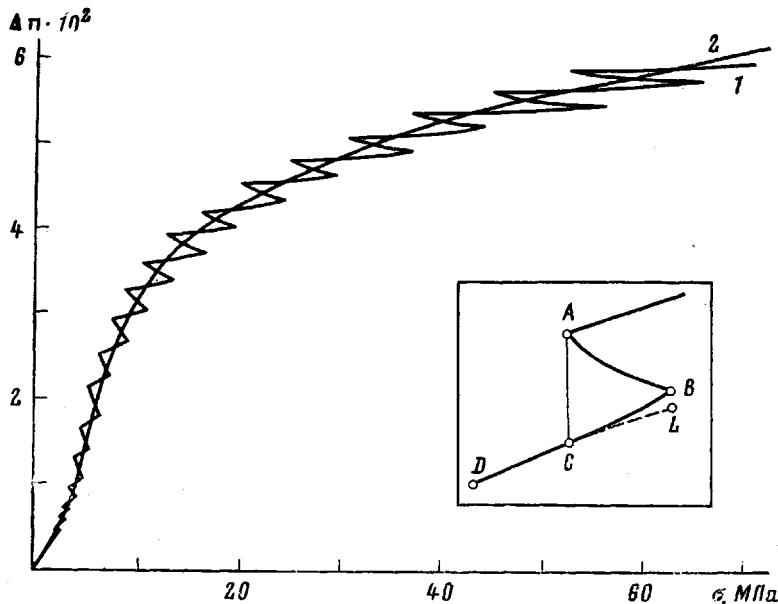


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления от истинного напряжения для вулканизата НК при  $22^\circ$ : 1 — ступенчатое растяжение, 2 — непрерывное растяжение. На вставке показана зависимость  $\Delta n$  от  $\sigma$  в процессе одной ступени растяжения (участок DCB) и при  $\lambda = \text{const}$  (участок BA)

точно малой, то ступенчатая кривая должна соответствовать диаграмме непрерывного растяжения образца со скоростью  $v = \Delta l / \Delta t$ .

Ступенчатое растяжение образца на величину  $\Delta l = 20$  мм осуществлялось со скоростью 750 мм/мин. Временной интервал  $\Delta t = 2$  мин был выбран в соответствии со скоростью непрерывного растяжения  $v = 10$  мм/мин.

Совпадение величин напряжений ступенчатой (значение  $\sigma$  в конце процесса релаксации) и непрерывной диаграмм растяжения (рис. 2) свидетельствует об их тождественности, причем тепловые условия растяжения образца для указанных точек совпадения кривых 1 и 2 аналогичны.

Для проверки представления о том, что релаксация напряжения на ступенчатой кривой 1 вызвана главным образом кристаллизацией, а влияние вязкоупругости незначительно, диаграммы непрерывного и ступенчатого растяжения были построены в координатах Муни — Ривлина. В этих координатах зависимости, соответствующие аморфному состоянию образца, ложатся на одну прямую с диаграммой равновесного растяжения аморфного вулканизата НК, полученной при  $100^\circ$  и приведенной к условиям комнатной температуры. Это свидетельствует о равновесном характере растяжения аморфной фазы кристаллизующегося вулканизата НК.

Поскольку выбор скорости растяжения и величины удлинения при ступенчатой деформации образца основан на предположении об отсутствии кристаллизации на участках быстрого роста напряжения, то для его проверки использован режим растяжение — сокращение [22] (показано в условно увеличенном масштабе на рис. 2). Из рис. 2 следует, что гисте-

резиновые потери в координатах  $\sigma - \lambda$  на полном участке растяжения  $DB$  значительно больше, чем на участке  $DC$ , где они практически отсутствуют. Построение диаграмм растяжение — сокращение в координатах  $\Delta n - \sigma$  приводит к аналогичному заключению. Следовательно, гистерезисные потери на участке  $CB$  связаны с развитием процесса ориентационной кристаллизации.

Для количественного анализа процесса кристаллизации на участках растяжения и релаксации напряжения были сняты диаграммы  $\Delta n - \sigma$  при ступенчатом и непрерывном растяжении вулканизата НК (рис. 3). Появление составляющей релаксации напряжения, наблюдаемое при  $\lambda = 3,15$  (рис. 2), и одновременное возрастание  $\Delta n$  (рис. 3) на ступенчатой кривой 1 свидетельствуют о начале процесса ориентационной кристаллизации.

Прирост степени кристалличности для каждой  $i$ -й ступени растяжения рассчитывали по формуле, полученной на основе двухфазной модели при условии  $f_k = 1$

$$\Delta \omega_i = \frac{\Delta n_A - \Delta n_c}{\Delta n_k^0 - \Delta n_c} \cdot (1 - \omega_{i-1}), \quad (2)$$

где  $\Delta n_A$  и  $\Delta n_c$  — значения двойного лучепреломления с обозначениями со-

гласно рис. 3,  $\omega_{i-1} = \sum_j^{i-1} \Delta \omega_j$  — суммарная степень кристалличности до  $i$ -й ступени растяжения. Суммирование степеней кристалличности по всем ступеням растяжения характеризует общее изменение степени кристалличности при ступенчатой деформации образца. Подстановка рассчитанных значений  $\omega$  в выражение

$$\Delta n_a = \frac{\Delta n_A - \Delta n_k^0 \omega}{1 - \omega}$$

позволяет получить реперную кривую для двойного лучепреломления в аморфной фазе вулканизата НК при ступенчатом растяжении (рис. 1, кривая 4).

Расчет степени кристалличности (рис. 3) в точке  $A(\omega_A)$  по формуле (2), а также в точках  $B(\omega_B)$ ,  $C(\omega_c)$  и  $D(\omega_d)$  из формулы (1) на основе полученной реперной кривой для  $\Delta n_a$  показывает, что  $\omega_d - \omega_c = 0$ ,  $\omega_A - \omega_c = -0,02 - 0,03$  и  $\omega_d - \omega_c \leq 0,004$  для всех степеней растяжения. Поскольку в конце растяжения на участке  $BC$  процесс кристаллизации все же происходит, то линией постоянных значений  $\omega$  является кривая  $DCL$ . Положение точки  $L$  может быть рассчитано из условия  $\omega_d = \omega_c = \omega_L$  с использованием формулы (1). Следовательно,  $\Delta \omega$ , определяемое по формуле (2), характеризует кристаллизацию на участке растяжения  $CB$  и релаксации напряжения  $AB$ . Приведенный количественный анализ прироста кристалличности на отдельных участках диаграммы растяжение — релаксация показывает, что участки быстрого роста напряжения вызваны главным образом растяжением аморфной фазы эластомера, а весь процесс кристаллизации происходит на участках релаксации напряжения.

Поскольку диаграммы непрерывного и ступенчатого растяжения образ-

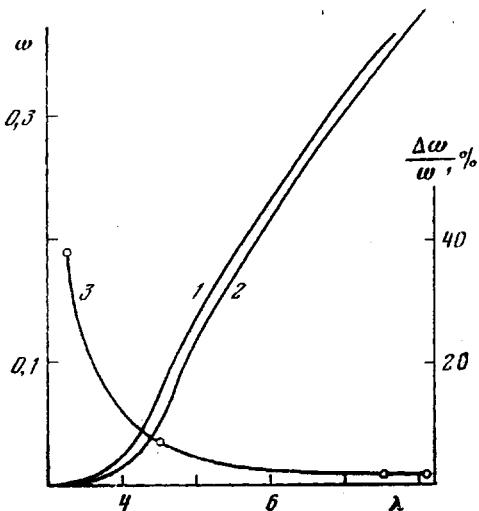


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности вулканизата НК от степени растяжения при  $22^\circ$ : 1 — ступенчатое растяжение, 2 — непрерывное растяжение, 3 — изменение относительной погрешности  $\Delta \omega / \omega$  в зависимости от  $\lambda$  при непрерывном растяжении

ца тождественны, полученная реперная кривая для  $\Delta n_a$  должна соответствовать обоим режимам деформации эластомера. Для проверки этого утверждения рассмотрено два случая.

Во-первых, точки пересечения диаграмм непрерывного и ступенчатого растяжения образца в координатах  $\Delta n - \sigma$  должны соответствовать одинаковым значениям  $\Delta n_a$ . Зная общее изменение  $\omega$  для ступенчатой кривой и используя зависимость  $\Delta n$  от  $\sigma$  при непрерывном растяжении, были рассчитаны значения  $\Delta n_a$  для точек пересечения по формуле (1). Совпадение полученных значений  $\Delta n_a$  с величинами для реперной кривой оказалось достаточно хорошим и равным 0,5%.

Во-вторых, предельное увеличение числа ступеней растяжения преобразует диаграмму ступенчатого растяжения в непрерывную, следовательно, кривые  $\Delta n_a$ , соответствующие двум режимам растяжения, также должны слиться. В этом случае, если полученная реперная кривая для  $\Delta n_a$  адекватно отражает поведение аморфной фазы, то значения  $\Delta n_a$ , полученные при ступенчатом растяжении образца с большим числом шагов, должны быть равны ее реперным величинам. Увеличение числа шагов в 2 раза ( $\Delta l=10$  мм,  $\Delta t=1$  мин) показало, что рассчитанные значения  $\Delta n_a$  отличаются от величин для реперной кривой на 1,5%. Указанная проверка также может служить критерием выбора минимальной длины шага растяжения (в нашем случае  $\Delta l=20$  мм), когда дальнейшее увеличение числа шагов фактически не изменяет значения  $\Delta n_a$  реперной кривой.

Из рис. 1 следует, что ориентация цепей в аморфной фазе кристаллизующегося в процессе растяжения эластомера, о которой косвенно можно судить по изменению  $\Delta n$  (кривая 4), меньше, чем в случае аморфного-вулканизата НК (кривая 3), и тем более меньше, чем это предсказываеться законом Брюстера (прямая 1).

Зависимость  $\omega$  от  $\lambda$  при ступенчатом и непрерывном растяжении вулканизата НК вплоть до разрыва представлена на рис. 4. Видно, что на начальных этапах кристаллизации характер этих зависимостей описывается участком S-образной кривой, что вообще типично для кристаллизационных процессов. Наличие индукционного периода при небольших растяжениях образца связано с образованием ориентированных зародышей кристаллизации. Дальнейшее увеличение  $\lambda$  вплоть до разрыва эластомера приводит к монотонному возрастанию  $\omega$ , причем на кривых отсутствуют участки, характеризующие вторичную кристаллизацию, которую, в частности, наблюдали при постоянной деформации образца [2, 5, 6]. Из рис. 4 также следует, что кривая 1 расположена выше кривой 2. Это связано с тем, что кристаллизация при непрерывном растяжении эластомера протекает медленнее, чем при ступенчатом. Действительно, поскольку скорость кристаллизации растет с увеличением  $\lambda$  [1, 4], то при непрерывном растяжении кристаллизация происходит преимущественно при меньших значениях  $\lambda$ , чем при ступенчатом.

Аналитическое выражение для относительной погрешности  $\omega$ , полученное из формулы (1), имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n - \Delta n_a} \left[ \frac{\Delta n}{\Delta n_a} \cdot \frac{\Delta(\Delta n)}{\Delta n} + (1-\omega) \frac{\Delta(\Delta n_a)}{\Delta n_a} + \right. \\ \left. + \left( \frac{\Delta n}{\Delta n_a} - 1 + \omega \right) \frac{\Delta f_k}{f_k} \right]$$

Относительные погрешности  $\Delta(\Delta n)/\Delta n$  и  $\Delta f_k/f_k$  являются убывающими функциями от  $\sigma$  или  $\lambda$ , причем  $\Delta(\Delta n)/\Delta n \leq 1\%$ , а значения  $\Delta f_k/f_k \leq 5\%$  при  $\lambda > 3,5$  [11]. Как уже отмечалось,  $\Delta(\Delta n_a)/\Delta n_a = 1,5\%$ . Учитывая функциональную зависимость  $\Delta(\Delta n)$ ,  $\Delta n$  и  $\Delta f_k/f_k$  от  $\lambda$  и используя экспериментальные данные для  $\Delta n$ ,  $\Delta n_a$  и  $\omega$  в процессе растяжения образца, была рассчитана кривая относительной погрешности  $\omega$  (рис. 4, кривая 3). Видно, что зависимость  $\Delta\omega/\omega$  является быстро убывающей функцией от  $\lambda$ . Несмотря на то что метод двойного лучепреломления является очень чувствительным к образованию кристаллов, точность измерения  $\omega$  в начале кристаллизации невелика. Однако при  $\lambda \geq 5$   $\Delta\omega/\omega \leq 4\%$  и далее в области

больших деформаций  $\Delta\omega/\omega=2\%$ , что составляет абсолютную ошибку при измерении, например предельного значения  $\omega$ , равную 0,008. Поэтому рассмотренный метод определения степени кристалличности наиболее точен при растяжениях, близких к разрывным.

Таким образом, использование ступенчатого режима растяжения эластомеров регулярной структуры (НК, синтетический полизопрен) при одновременном измерении двойного лучепреломления и напряжения позволяет определить как начало процесса ориентационной кристаллизации, так и степень кристалличности в условиях непрерывного растяжения образца вплоть до разрыва. Рассмотренный метод определения степени кристалличности, однако, нельзя использовать при скоростях непрерывного растяжения, близких к скорости ступенчатой деформации образца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 240.
2. Göritz D., Müller F. H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 241, S. 1075.
3. Taylor G. R., Darin S. R. J. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 9, p. 1075.
4. Hyo-Gun Kim, Mandelkern L. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 181.
5. Kraus G., Gruber J. T. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1972, v. 10, № 10, p. 2009.
6. Göritz D., Müller F. H. In: International Rubber Conference «Rubber-73». Prague, 1973, B. 23, S. 1.
7. Жбаков Б. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук. М.: НИИ шинной промышленности, 1972, с. 26.
8. Манделкерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966, с. 336.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976, с. 623.
10. Stein R. S. Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 3, p. 458.
11. Yeh G. S. Y. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 3, p. 138.
12. Hashiyama M., Gaylord R., Stein R. S. Makromolek. Chem., 1975, suppl. I, S. 579.
13. Krigbaum W. R., Roe R.-J. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 10, p. 4391.
14. Smith K. J. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 3, p. 168.
15. Akana Y., Stein R. S. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 11, p. 2195.
16. Тюленев А. И., Вишняков И. И., Корабельников В. А. Каучук и резина, 1980, № 8, с. 53.
17. Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резины. М.-Л.: Химия, 1968, с. 499.
18. Treloar L. R. G. Trans. Faraday Soc., 1947, v. 43, part 5, p. 284; Rubber Chem. and Technol., 1948, v. 21, № 2, p. 355.
19. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 240.
20. Stein R. S. Polymer Preprints, 1975, v. 16, p. 387; Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 3, p. 152.
21. Журков С. Н., Санфирова Т. П., Томашевский Э. Е. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 196.
22. Mukherjee D. P. Rubber Chem. and Technol., 1974, v. 47, № 5, p. 1234.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
6.VIII.1980

## THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY IN ELASTOMERS UNDER STRETCHING

Priss L. S., Tyulenev A. I., Vishnyakov I. I.

Summary

The method of the determination of the degree of crystallinity  $\omega$  in transparent elastomers is proposed based on simultaneous measuring of the stress  $\sigma$  and birefringence  $\Delta n$  under stepwise (I) and continuous (II) stretching of a sample. It is shown for regime I that the  $\Delta n$  value can be divided into additive components of birefringence in amorphous  $\Delta n_a$  and crystalline  $\Delta n_c$  phases. This permits to calculate  $\omega$  for stretching in regime II. The dependences of  $\omega$  on the degree of stretching in both regimes up to the rupture are given for the peroxide vulcanizate of the natural rubber as an example. The evaluation of the relative error of measurements shows that the highest accuracy is attained at the deformations close to the breaking one.