

УДК 541.64:535.557

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В СИНУСОИДАЛЬНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

*Грищенко А. Е., Афонин С. Н., Попов А. Е.,  
Сказка В. С.*

Методом двойного лучепреломления в осциллирующем механическом поле исследованы температурная зависимость коэффициента фотоупругости  $\varepsilon$  и разности фаз  $\phi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  ПММА. В температурном интервале области инверсии знака  $\Delta n$  ПММА обнаружен разрыв экспериментальной зависимости  $\phi$  от температуры. При температурах, близких к температуре стеклования ПММА, обнаружен максимум зависимости  $\phi$  от температуры. Наблюдаемые зависимости удовлетворительно объясняются из предположения о существовании двух механизмов, вносящих вклад в суммарный эффект  $\Delta n$ : атомарного и высокоэластического. Показано, что разность фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n$  отражает не только механические свойства ПММА, но и оптические свойства, связанные с наличием нескольких механизмов, характеризующихся разными по величине и по знаку оптическими анизотропиями соответствующих молекулярных структур.

Известно, что в качестве меры ориентации структурных элементов полимерных систем при их деформации часто используют двойное лучепреломление [1]. Очевидно, что временные и частотные зависимости двойного лучепреломления содержат фундаментальную информацию о свойствах полимеров и о подвижности молекулярных и надмолекулярных структур. Однако вопросу о зависимости двойного лучепреломления от частоты прилагаемой к полимеру нагрузки и изучению разности фаз между двойным лучепреломлением и напряжением посвящено незначительное число исследований [2–12].

В настоящей работе приводятся данные о фотоупругости полимеров в осциллирующем механическом поле на примере ПММА.

В работе исследованы пленки ПММА, спитые введением в реакцию полимеризации небольшого количества (0,5%) диметилакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Роль ДМЭГ сводилась к образованию узлов пространственной сетки [13], что позволило расширить диапазон высокомеханической прочности в сторону высоких температур. Исследована температурная зависимость коэффициента фотоупругости и фазовые соотношения между двойным лучепреломлением  $\Delta n$  и механическим напряжением  $\sigma$ , меняющимся по синусоидальному закону. Все измерения были проведены на частоте  $v=0,1$  Гц по методике [7].

Для измерения угла сдвига фаз  $\phi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  использовали двухкоординатный потенциометр ПДП4-002, на входы X и Y которого подавали синусоидальные сигналы, пропорциональные  $\Delta n$  и  $\sigma$  соответственно. Получающиеся при этом фигуры представляли собой эллипсы (рис. 1). Эллиптическая петля гистерезиса позволяла определить значение коэффициента фотоупругости  $\varepsilon=\Delta n_0/\sigma_0$  и угол сдвига фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n$  по формуле  $\phi=\arcsin x/\sigma_0$ . Знак фазы определялся по направлению обхода пера самописца. Под величинами  $\Delta n_0$  и  $\sigma_0$  здесь понимаются амплитудные значения двойного лучепреломления и напряжения соответственно. Смысл величины  $x$  понятен из рис. 1.

Оптическая схема установки в качестве компенсатора содержала четвертьволновую пластинку. При такой схеме интенсивность света, падающего на фотоэлектронный умножитель, пропорциональна  $\Delta n$  [14], что позволяло определять как величину двойного лучепреломления, так и его знак.

Рис. 2 и 3 демонстрируют полученные данные по температурной зависимости коэффициента фотоупругости  $\varepsilon$  и зависимости угла сдвига фазы  $\phi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  для одного и того же образца ПММА. Была также исследована температурная зависимость разности фаз  $\phi$  между  $\sigma$  и деформацией образца  $\lambda=l/l_0$  в области температуры стеклования ПММА. Здесь  $l_0$  – исходные размеры недеформированного образца ПММА,  $l$  – его размеры при приложении напряжения  $\sigma$ .

При приложении к полимерной пленке синусоидального напряжения  $\sigma$  пленка деформируется, что приводит к появлению двойного лучепреломления  $\Delta n$ . Деформация пленки  $\lambda$  и  $\Delta n$  меняются также синусоидально, но не совпадают с напряжением  $\sigma$  по фазе (рис. 4). Зависимости  $\sigma$ ,  $\lambda$  и  $\Delta n$  от времени могут быть представлены следующими соотношениями:

$$\sigma = \frac{1}{2} \sigma_0 (1 + \cos 2\pi\nu t) \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \lambda_0 [1 + \cos(2\pi\nu t + \delta)] \quad (2)$$

$$\Delta n = \frac{1}{2} \Delta n_0 [1 + \cos(2\pi\nu t + \varphi)] \quad (3)$$

Введем комплексный коэффициент двойного лучепреломления  $\Delta n^*$

$$\Delta n^* = \Delta n' + \Delta n'' = \Delta n_0 (\cos \varphi + i \sin \varphi) = \Delta n_0 e^{i\varphi} \quad (4)$$

Величина  $\Delta n_0$  выражается через действительную  $\Delta n'$  и мнимую  $\Delta n''$  части комплексного коэффициента двойного лучепреломления  $\Delta n^*$  с по-

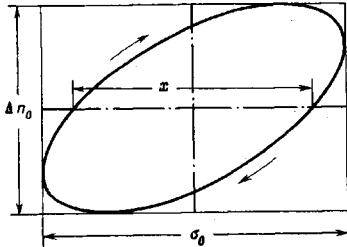


Рис. 1

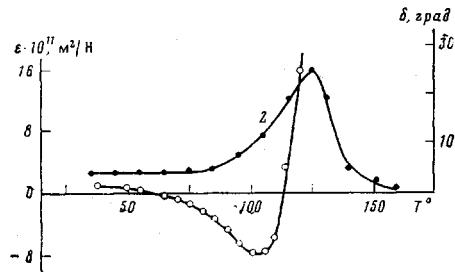


Рис. 2

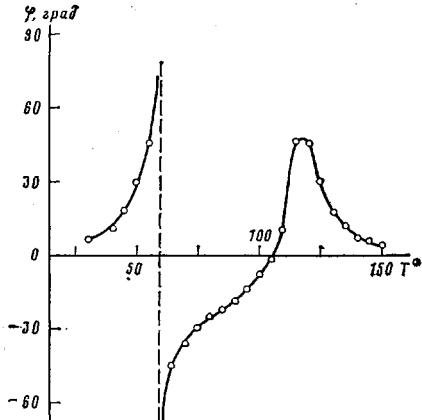


Рис. 3

Рис. 1. Фигура Лиссажу при записи соотношения между напряжением  $\sigma_0$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n_0$  для образца ПММА на частоте 0,1 Гц

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости  $\varepsilon$  (1) и разности фаз  $\delta$  между напряжением  $\sigma$  и деформацией  $\lambda$  образца ПММА на частоте 0,1 Гц (2)

Рис. 3. Температурная зависимость угла сдвига фаз  $\varphi$  между напряжением  $\sigma$  и двойным лучепреломлением  $\Delta n$  для образца ПММА на частоте 0,1 Гц

мощью очевидной формулы

$$\Delta n_0 = \sqrt{(\Delta n')^2 + (\Delta n'')^2} \quad (5)$$

Тангенс угла сдвига фазы  $\varphi$  связан с  $\Delta n'$  и  $\Delta n''$  соотношением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta n''}{\Delta n'} \quad (6)$$

Величина  $\Delta n^*$  определяет комплексный коэффициент фотоупругости  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$

$$\varepsilon^* = \frac{\Delta n^*}{\sigma} = \frac{\Delta n'}{\sigma} + i \frac{\Delta n''}{\sigma} = \varepsilon_0 (\cos \varphi + i \sin \varphi) = \varepsilon_0 e^{i\varphi}, \quad (7)$$

где

$$\varepsilon_0 = \sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta n'}{\sigma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n''}{\sigma}\right)^2}$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (8)$$

Как видно из рис. 2, температурная зависимость  $\varepsilon = \Delta n/\sigma$  имеет сложный характер. При комнатной температуре ПММА находится в стеклообразном состоянии, и двойное лучепреломление обусловлено атомарным

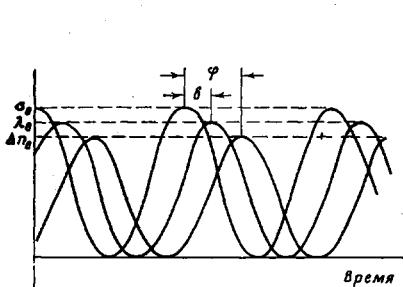


Рис. 4

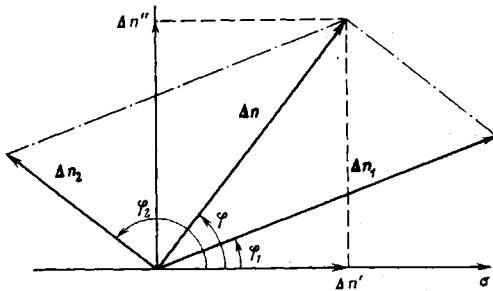


Рис. 5

Рис. 4. Временные зависимости напряжения  $\sigma_0$ , деформации  $\lambda_0$  и двойного лучепреломления  $\Delta n_0$

Рис. 5. К определению суммарного двойного лучепреломления ПММА (пояснение в тексте)

эффектом, т. е. изменением поляризуемости атомов и химических радикалов при увеличении расстояния между ними по мере растяжения образца. С увеличением температуры ПММА переходит в высокоэластическое состояние. Двойное лучепреломление ПММА в высокоэластическом состоянии обусловлено ориентацией сегментов полимерной цепи. Знак двойного лучепреломления определяется знаком анизотропии поляризуемости мономерных единиц ( $a_1 - a_2$ ). В случае ПММА оптические анизотропии групп  $-\text{CH}_2-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ , соизмеримы, что приводит к инверсии знака  $\varepsilon$  при  $115^\circ$ .

Это является результатом температурной зависимости характера вращения боковой группы [15]. Из рис. 2 видно, что переход в высокоэластическое состояние происходит в весьма широком температурном диапазоне. За среднюю температуру перехода можно принять температуру, соответствующую минимуму кривой зависимости  $\varepsilon=f(T)$ , т. е.  $105^\circ$ . Эта оценка температуры стеклования коррелирует с данными о механических потерях, представленными зависимостью  $\delta=f(T)$  на рис. 2. Видно, что угол  $\delta$ , характеризующий механические потери, возрастает с увеличением температуры, достигает максимума при  $115^\circ$  и затем вновь уменьшается. Максимум зависимости  $\delta=f(T)$  соответствует температуре перехода ПММА из стеклообразного в высокоэластическое состояние, т. е.  $\alpha$ -релаксационному процессу [16].

Анализ зависимости  $\varphi=f(T)$  показывает, что температурная зависимость разности фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n$  является весьма чувствительной характеристикой к изменениям свойств, происходящих в полимере при его нагревании. Из рис. 2 видно, что в области  $60^\circ$  экспериментальная зависимость  $\varphi$  от  $T$  терпит разрыв. В этой же области температур происходит инверсия знака двойного лучепреломления. Для интерпретации этого явления удобно использовать векторную диаграмму [15], в соответствии с которой двойное лучепреломление многокомпонентных систем складывается по правилам сложения векторов.

Обозначим двойное лучепреломление, вызванное атомарным и высокоэластическим эффектами, как  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$ , а разность фаз между  $\sigma$  и названными эффектами —  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  соответственно (рис. 5). Суммарное двойное

лучепреломление  $\Delta n$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2 \quad (9)$$

Ориентация векторов  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$  на рис. 5 определяется углами  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . При этом углы, отсчитываемые от направления  $\sigma$  против часовой стрелки, принимаются положительными, а по часовой стрелке — отрицательными. Двойное лучепреломление считается положительным, если угол  $\varphi$  отсчитывается от направления  $\sigma$  до направления  $\Delta n$ ; если угол отсчитывается от  $\sigma$  до направления, противоположного  $\Delta n$ , то двойное лучепреломление по отношению к выбранной оси считается отрицательным.

Из рис. 5 видно, что действительная и мнимая части комплексного двойного лучепреломления  $\Delta n^*$  определяются через величины  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$

$$\Delta n' = \Delta n_1 \cos \varphi_1 + \Delta n_2 \cos \varphi_2$$

$$\Delta n'' = \Delta n_1 \sin \varphi_1 + \Delta n_2 \sin \varphi_2$$

Следовательно, фаза суммарного двойного лучепреломления определяется из формулы

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta n''}{\Delta n'} = \frac{\Delta n_1 \sin \varphi_1 + \Delta n_2 \sin \varphi_2}{\Delta n_1 \cos \varphi_1 + \Delta n_2 \cos \varphi_2} \quad (10)$$

Обозначив  $\Delta n_2 / \Delta n_1 = K$ , получаем

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin \varphi_1 + K \sin \varphi_2}{\cos \varphi_1 + K \cos \varphi_2} \quad (11)$$

Отождествляя с  $\Delta n_1$  двойное лучепреломление, вызванное атомарным эффектом, а с  $\Delta n_2$  — высокоэластическим, подразумевая под  $\varphi_1$  разность фаз между  $\sigma$  и атомарным двойным лучепреломлением, а под  $\varphi_2$  — между  $\sigma$  и высокоэластическим эффектом, с помощью формулы (11) нетрудно объяснить факт разрыва функции  $\varphi(T)$  в области  $60^\circ$ , где суммарное двойное лучепреломление  $\Delta n = 0$  и, следовательно,  $K = 1$ . В самом деле, в этом случае  $\varphi_1 \approx 0$ ,  $\varphi_2 \approx 180^\circ$ . Тогда в первом приближении вместо формулы (11) можно получить

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{K \sin \varphi_2}{1 - K} \quad (12)$$

Видно, что при  $K = 1$  функция  $\varphi(T)$  терпит разрыв.

При дальнейшем нагревании наблюдается экспериментальный максимум функции  $\varphi(T)$  при  $115^\circ$ . Очевидно, что этот максимум соответствует  $\alpha$ -релаксационному процессу в ПММА, обнаруженному в этой же области температур и другими методами [17].

Таким образом, разность фаз между  $\sigma$  и  $\Delta n$  в осциллирующем механическом поле отражает не только механические свойства полимера, но и в значительной степени оптические свойства, связанные с тем, что суммарное двойное лучепреломление в полимерах может быть вызвано в общем случае несколькими механизмами, характеризующимися разными по величине или по знаку оптическими анизотропиями соответствующих молекулярных или надмолекулярных структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
2. Stein R. S., Onogi S., Sasaguri K., Keedy D. A. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, p. 801.
3. Stein R. S., Onogi S., Sasaguri K., Keedy D. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 1, p. 80.
4. Read B. E. Polymer, 1962, v. 3, p. 143.
5. Read B. E. Polymer, 1964, v. 5, p. 1.
6. Read B. E. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1887.
7. Грищенко А. Е., Мызников В. Г., Афонин С. Н., Сказка В. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 504.
8. Grischtschenko A. E., Skaska W. S. Plaste und Kautschuk, 1977, B. 24, № 11, S. 754.
9. Грищенко А. Е., Мызников В. Г., Афонин С. Н., Дайнека Ю. Б., Сказка В. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 53.
10. Suehiro S., Yamada T., Kyu T., Fujita K., Hashimoto T., Kawai H. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 13, p. 929.

11. Suehiro S., Yamada T., Inagaki H., Kyu T., Nomura S., Kawai H. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 605.
12. Kyu T., Suehiro S., Kawai H. Polymer J., 1980, v. 12, № 4, p. 251.
13. Грищенко А. Е., Битовская М. Г., Цветков В. Н., Боробьева Е. П., Сапрыкина Н. М., Мезенцева Л. Я. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1280.
14. Толстой Н. А., Феофилов П. П. Докл. АН СССР, 1948, т. 60, № 2, с. 219.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
16. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
17. Boyer R. F. Rubber Chem. and Technol., 1963, v. 36, № 5, p. 1303.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию  
27.XI.1980

### BIREFRINGENCE OF POLYMETHYL METHACRYLATE IN SINUSOIDAL MECHANICAL FIELD

*Grishchenko A. Ye., Afonin S. N., Popov A. Ye., Skazka V. S.*

#### Summary

The temperature dependence of the coefficient of photoelasticity  $\varepsilon$  and displacement in phase  $\varphi$  between stress  $\sigma$  and birefringence  $\Delta n$  of PMMA have been studied by the birefringence method in the oscillating mechanical field. In the temperature range corresponding to the region of the inversion of  $\Delta n$  sign the break of the experimental dependence of  $\varphi$  on temperature was found. For temperatures close to the glass transition temperature of PMMA the maximum on the  $\varphi(T)$  curve was observed. The dependences obtained are satisfactorily explained basing on the assumption about existence of two mechanisms contributing into total  $\Delta n$  effect: atomar and highly elastic. The displacement in phase between  $\sigma$  and  $\Delta n$  is shown to reflect not only mechanical properties of PMMA, but also the optical properties related with existence of several mechanisms being characterized by optical anisotropies of corresponding molecular structures of different values and different signs.