

УДК 541.64+678.71+678.01 : 5

О ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ
ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НАПРЯЖЕНИЙ

I. ПРОДУКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВИНИЛЬНЫХ
МОНОМЕРОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ

С. И. Соколов, Т. В. Шамраевская, Н. А. Щеголевская

Явление двойного лучепреломления, возникающее в изотропных прозрачных телах при воздействии внешних сил, широко используется в научных исследованиях и в технике в качестве метода для изучения напряжений или деформаций. Одно из направлений этого использования представляет путь построения моделей разного рода деталей машин, конструкций и сооружений, нагружаемых соответственным образом и исследуемых в поляризованном свете.

В принципе для этих целей могут быть использованы любые прозрачные материалы. Однако практика привела к тому, что для указанных целей применяется некоторый набор материалов самого различного происхождения и свойств, в первую очередь органические высокомолекулярные соединения. Некоторые из них появились в результате специальных исследований по получению материалов с определенными специфическими для данного метода свойствами. Так как поляризационно-оптический метод находит все новые области применения и появляются новые приемы его использования, проблема материалов не только оказалась не исчерпанной сделанным до сих пор, но продолжает все более расширяться и усложняться.

С точки зрения физико-химической эта проблема представляется как очень актуальная задача создания полимерных материалов с заранее заданным комплексом свойств, определяемых требованиями оптического метода. Задача может решаться только на основе представлений о связи между составом, строением и структурой полимеров, с одной стороны, и их физическими свойствами, с другой стороны. Поэтому наряду с работами по получению и изучению свойств полимерных материалов сложного состава и строения, найденных путем эмпирических поисков с прикладными целями [1—4], нами было предпринято получение и изучение таких полимеров, состав и строение которых были бы более простыми и известными. Установление связи между строением и интересующими нас свойствами на такого рода объектах представлялось более доступной задачей, а результаты более убедительными.

Наш выбор остановился на чистых и совместных полимерах, продуктах цепной полимеризации — процесса, в общем, достаточно изученного. В качестве мономеров были взяты также хорошо изученные соединения винильного ряда: метилметакрилат, стирол и бензилметакрилат. Одновременно выбор именно этих мономеров основывался

на том, что метилметакрилат образует полимер с небольшой отрицательной константой двойного лучепреломления при растяжении, стирол же с положительной константой в области стеклообразного состояния; оба полимера с относительно высокими значениями модуля упругости. Что касается бензилметакрилата, то его полимер обладает низким модулем упругости и высокой положительной константой двойчепреломления. Комбинируя в разных соотношениях компоненты в данной тройной системе мономеров, мы рассчитывали получить продукты их совместной полимеризации со свойствами, достаточно сильно варьирующими в зависимости от состава.

Таблица 1
Состав полимеров и сополимеров системы

Опыт, №	Состав, мол. %			Опыт, №	Состав, мол. %		
	ММА	СТ	БМА		ММА	СТ	БМА
1—6	—	—	100	19	60	20	20
17	100	—	—	717	50	50	—
18	—	100	—	718	80	20	—
11	—	75	25	723	20	80	—
12	—	50	50	731	76,6	—	23,4
13	—	25	75	629	60,0	—	40,0
14	33,3	33,3	33,3	730	89,0	—	11,0
15	20	60	20	729	94,6	—	5,4
16	20	20	60				

Состав исследованных полимеров и сополимеров представлен в табл. 1.

Стирол и метилметакрилат предварительно очищали от гидрохинона и перегоняли в вакууме.

Бензилметакрилат получали из метакриловой кислоты и бензилового спирта в присутствии серной кислоты и гидрохинона. Реакцию проводили в среде бензола.

Полимеризацию проводили с предварительным получением форполимера при температурах 60—80°. Инициатором служила перекись бензоила (0,2% по весу). Перекись бензоила предварительно очищали перекристаллизацией из этилового спирта.

Форполимер полимеризовали в стеклянных плоских формах при температурах 35, 45, 55, 80, 100°. Выбор времени прогрева при разных температурах определялся тем, чтобы полимеризация шла достаточно медленно в первой стадии и не произошло образования пузырьков и чтобы полимерная масса отслоилась от стенок формы при более высоких температурах. Прогрев при 100° проводили в целях доведения до конца процесса полимеризации и в качестве своего рода отжига, снимающего внутренние напряжения в материале.

Исследовали образцы в виде параллелепипедов средних размеров $5 \times 10 \times 80 \text{ mm}^3$. Мы сознательно выбрали для исследования массивные образцы, так как работа с пленками, хотя и более экономична с точки зрения количества расходуемого материала, может дать искаженные результаты исследований вследствие неизбежной ориентации в плоскости пленки, связанной с ее приготовлением.

При исследовании системы необходимо было считаться со структурой сравниваемых материалов. Как известно, любые свойства полимерных тел (в том числе и оптические) значительно зависят от температуры. Поэтому проводить какие-либо сопоставления свойств сложных полимеров системы можно только, предварительно убедившись, что данные полимеры характеризуются однотипными структурами. Необходимость исследования термомеханических свойств диктовалась также требованиями практики метода фотоупругости (так называемый «метод замораживания» предполагает знание оптических и механических характеристик полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состоянии).

Для изучения физических состояний системы в широком интервале температур был применен метод снятия термомеханических кривых (ТМ-кривые), подробно разработанный Каргиным с сотрудниками [5—8]. В настоящее время разработан целый ряд способов снятия ТМ-кривых (например с автоматической записью в работе Тейтельбаума и Дианова [9]). Обычно используется деформация образца на сжатие. Нам пришлось выбрать методику, основанную на деформации растяжения, чтобы проводить на одной основе изучение всех свойств полимеров системы (оптические и механические свойства изучались также при растяжении).

Термомеханические кривые снимали на динамометре типа Поляни. Образец помешали в термостат с полыми стенками, обогрев осуществляли от ультратермостата по Вобсеру. Температура повышалась по ступенчатому режиму, чтобы, по возможности, приблизиться к статическим условиям, с интервалом 5—8°. Образец выдерживали при заданной температуре в течение 10 мин. Измерение деформации проводилось на 3-й минуте после нагружения.

За T_c принято начало перехода, когда относительная деформация $\epsilon = 0,25\%$.

В соответствии с представлениями о релаксационном характере перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое нами была подтверждена зависимость T_c от напряжения.

В связи с вышесказанным, мы не можем согласиться с заключением Тейтельбаума и Дианова [9], которые утверждают, что T_c не зависит от напряжения. Можно предположить, что метод, примененный авторами, не позволял с достаточной точностью обнаружить эту зависимость.

Зависимость T_c от напряжения выводится из известного уравнения Гуревича [10], связывающего время релаксации τ , температуру T и напряжение σ [11].

$$T_c = \frac{U_0}{Ak} - \frac{\alpha}{Ak} \sigma, \quad (1)$$

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от напряжения для полистирола. $T_c = 103^\circ$, $\sigma = 0$

где U_0 , α и A — константы.

Подобный расчет впервые приведен в статье Барга, Мельтьевой и Спятковского [12], где авторами подробно рассматривается влияние напряжения и добавок пластификаторов на температуру стеклования.

На рис. 1 представлена зависимость температуры стеклования полистирола от напряжения с экстраполяцией на напряжение, равное нулю.

На рис. 2 изображены термомеханические кривые и зависимость T_c от σ для полибензилметакрилата.

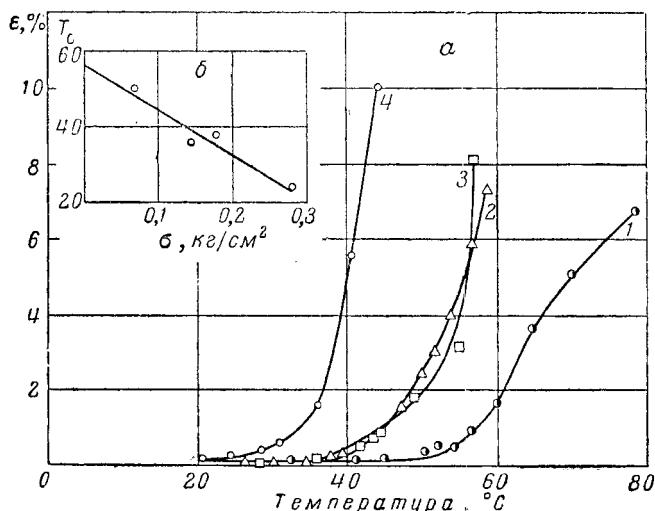


Рис. 2. Термомеханические кривые и экстраполяционная зависимость T_c — σ для полибензилметакрилата.

a: 1 — $\sigma = 0,0691$; 2 — $\sigma = 0,138$; 3 — $\sigma = 0,178$; 4 — $\sigma = 0,276$;
б: $T_c = 57^\circ$, $\sigma = 0$

В табл. 2 дана сводка данных о трех полимерах, позволяющая сопоставить их между собою и с данными других авторов для первых двух полимеров.

Аналогичные зависимости для ПСТ и ПММА приводятся в работах Кувшинского с сотрудниками [13, 14].

Полученные нами численные значения коэффициентов пропорциональности (производная T_c по напряжению) (см. табл. 2) значительно отличаются от результатов упомянутых авторов. Как следует из теории, на

величину этого коэффициента большое влияние оказывают структурные факторы, в том числе наличие или отсутствие ориентации в исследуемых объектах. В цитируемой работе, так же как в работе Барга с сотрудниками [12], изучались полимерные пленки. Наличие неизбежной анизотропии свойств в пленках, возникающей при их приготовлении, влияет на коэффициент пропорциональности в сторону его снижения.

Таблица 2

Данные термомеханических испытаний исследованных гомополимеров

№ п. п.	Полимеры	$\frac{U_0}{Ak}$, °C	$\frac{\Delta T_c}{\Delta \sigma} = \frac{\alpha}{Ak}$	Модуль упругости E , кГ/см ²	$\Delta T_c / \Delta \sigma \cdot E \cdot 10$
1	Полистирол	103	18,5	31 700	5,86
2	Полиметилметакрилат	121	5,0	35 300	1,76
3	Полибензилметакрилат	57	121,5	1360	1,35

К интересным выводам можно прийти, если сопоставить T_c и коэффициенты пропорциональности с модулями упругости соответствующих полимеров. Для материала с большим модулем упругости (E , кГ/см²) выше T_c и меньше значение производной T_c по σ .

Этот результат находится в соответствии с формулой Догадкина, Бартенева и Резниковского [15], хотя по этой формуле сдвиг T_c зависит линейно от σ^2 , но в состав коэффициента при этом входит величина, обратная модулю.

По-видимому,rationально и в формуле Гуревича вместо α ставить: β/E . Как видно из табл. 2, величина: $\Delta T_c / \Delta \sigma \cdot E$ обладает большим постоянством, чем $\Delta T / \Delta \sigma$.

Температура стеклования, определенная путем экстраполяции на нулевую нагрузку, является все же условной, так как при этом остается не исключенным влияние режима нагревания.

Однако влияние скорости изменения температуры, по имеющимся данным, не велико [14].

Выводы

1. Для изучения зависимости механических, оптических (двупреломление при действии напряжений) и термомеханических свойств в полимерных системах получены продукты блочной полимеризации трех винильных соединений: метилметакрилата, бензилметакрилата и стирола как чистых, так и в смесях.

2. Для выяснения условий получения термомеханических характеристик, в минимальной степени зависящих от условий эксперимента, проверена зависимость температуры стеклования от прилагаемых нагрузок на чистых полимерах выбранной системы.

Подтверждена линейная зависимость T_c от напряжения, а также связь ее с величиной модуля упругости в стеклообразном состоянии.

3. Найденные коэффициенты пропорциональности ($\Delta T_c / \Delta \sigma$) сильно варьируют в зависимости от природы полимера и оказываются тем выше, чем меньше модуль упругости и чем ниже температура стеклования.

4. Коэффициенты пропорциональности, полученные в опытах с массивными образцами, сильно отличаются от полученных другими авторами на образцах в виде пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пригородный, А. К. Прейс, Б. Н. Рувовский, Н. А. Щеголовская, Изв. АН СССР, ОТН, 3, 1189, 1952.
2. Н. А. Щеголовская, С. И. Соколов, Заводск. лабор., 4, 511, 1958.
3. Н. А. Щеголовская, В. Б. Нетребко, И. А. Скорый, С. И. Соколов, Изв. Вузов МВО, Химия и хим. технол., 2, 280, 1959.
4. Г. Л. Хесин, В. Н. Савостьянов, Н. А. Щеголовская, Ю. Н. Лесничий, С. И. Соколов, Исследование сооружений и оборудования турбоэлектростанций, Сб. трудов МИСИ № 35, Госэнергоиздат, 1961, 114.
5. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 551, 1949.
6. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.
7. В. А. Карагин, Ю. А. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 915, 1950.
8. В. А. Карагин, М. Н. Штединг, Хим. пром-сть, 2, 74, 1955; 3, 137, 1955.
9. Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
10. Г. И. Гуревич, Ж. техн. физ., 17, 1491, 1947.
11. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Н. И. Шишкян, Ж. техн. физ., 8, 715, 1938.
12. Э. И. Барг, Н. М. Мельтьева, Д. М. Спятковский, Докл. АН СССР, 85, 1061, 1952.
13. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физ., 29, 514, 1959.
14. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 778, 1960.
15. Б. А. Догадкин, Г. М. Бартенев, М. О. Резниковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 297.

POLYMERIC MATERIALS FOR THE OPTICAL POLARIZATION METHOD OF STRESS DETERMINATION. I. POLYMERIZATION PRODUCTS OF A TERNARY SYSTEM OF VINYL MONOMERS AND METHODS FOR INVESTIGATION OF THEIR THERMOMECHANICAL PROPERTIES

S. I. Sokolov, T. V. Shamraevskaya, N. A. Shchegolevskaya

Summary

Copolymerization products of three vinyl compounds, methyl methacrylate, benzyl methacrylate and styrene have been prepared as photoresilient materials in order to investigate the dependence of certain physical properties upon the composition of the polymeric system. The stress dependence of the thermomechanical characteristics has been tested on the homopolymers of the system. The linear relationship between the glass temperature and the stress has been confirmed.