

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1968

УДК 678.746-13.678.01 : 53

### ФОТОУПРУГОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

*М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский*

С определением величины двойного лучепреломления растворов высокомолекулярных соединений, а также пленок полимеров обычно связано изучение конформационных особенностей макромолекул [1] и лишь для блочных полимеров, в связи с проблемой получения материалов для поляризационно-оптического метода исследования напряжений, определение фотоупругих свойств является самостоятельной задачей. С этой стороны изучены, в основном, линейные полимеры и сополимеры [2—4]. Из соединений пространственной структуры рассмотрена фотоупругость отверженных эпоксидных [5], полиэфирных [6] и фенолформальдегидных [7] смол, сополимеров стирола с дивинилбензолом, полидиаллилфталата [8].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования зависимости фотоупругих свойств от степени сшивания трехмерных блочных сополимеров стирола и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Частоту сшивки варьировали за счет изменения содержания сшивателя в пределах от 1 до 13 мол. %.

Сополимеры получали методом радикальной сополимеризации. В отличие от методики, изложенной в [9], для получения сополимеров с редкой частотой сшивки (1—2 моль % ДМЭГ) в качестве инициатора использовали дициклогексилпероксидикарбонат, что позволяло начинать полимеризацию при комнатной температуре. Во всех случаях полимеризацию завершали прогревом при 140° в течение 15 час.

Из готовых пластин вырезали образцы в виде брусков со средними размерами  $35 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$ . На этих образцах определяли температуру «замораживания» ( $T_{\text{зам}}$ ), модуль высокозластичности ( $E_{\text{зл}}$ ), коэффициенты оптической чувствительности по напряжению в стеклообразном и высокозластическом состояниях (соответственно  $C_{\sigma, \text{ст}}$  и  $C_{\sigma, \text{зл}}$ ). Кроме того, по методу [9] была найдена температура размягчения ( $\Theta_p^{50}$ ).

Для определения температурных зависимостей двойного лучепреломления образцы помещали в воздушный термостат и равномерно нагревали со средней скоростью 60°/час при постоянно приложенной растягивающей нагрузке ( $\sim 0,2 \text{ кГ/см}^2$ ); оптическую разность хода измеряли методом компенсации. Наиизшую температуру, при которой двойное лучепреломление достигало максимального по абсолютной величине значения, принимали за температуру «замораживания».

Все полученные сополимеры представляют собой пластики с высокой температурой размягчения (около 100° и выше). Как правило,  $T_{\text{зам}}$  на 5—15° выше  $\Theta_p^{50}$ . По мере увеличения мольного содержания сивающего агента  $T_{\text{зам}}$  сополимеров линейно растет аналогично росту  $\Theta_p^{50}$  [9].

Изучение временных зависимостей двойного лучепреломления показало, что при  $T \geq T_{\text{зам}}$  двойное лучепреломление устанавливается «практически мгновенно» с приложением нагрузки и затем со временем не изменяется. Это дает основание считать, что при температурах, превышающих  $T_{\text{зам}}$ , достигается равновесное высокозластическое состояние.

Как видно из рис. 1, у полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, величина двойного лучепреломления остается незначительной в широкой области температур; ее изменение при нагревании от 20° до

начала размягчения мало (не выше 20 мк на 1 см толщины образца). При температуре, близкой к  $T_{\text{зам}}$ , разность хода быстро возрастает, и при  $T_{\text{зам}}$  принимает максимальное значение. Дальнейшее нагревание приводит, как правило, к снижению разности хода. Наблюданное падение величины двойного лучепреломления можно объяснить, исходя из экспериментальных данных о возрастании модуля  $E_{\text{эл}}$  с температурой [9], а также из характерных для идеальных эластомеров теоретических зависимостей  $E_{\text{эл}}$  и  $C_{\sigma, \text{эл}}$  от температуры [10]. В ряде случаев, однако (например, при повторных испытаниях некоторых нормализованных после растяжения образцов), снижения разности хода при нагревании выше  $T_{\text{зам}}$  практически не наблюдалось.

Для определения величин фотоэластических констант  $C_{\sigma}$  были изучены зависимости двойного лучепреломления  $\delta$  (отнесенного к единице толщины образца  $d$ ) от растягивающего напряжения  $\sigma$ . Эти зависимости, представленные на рис. 2, *a* и *б* соответственно для

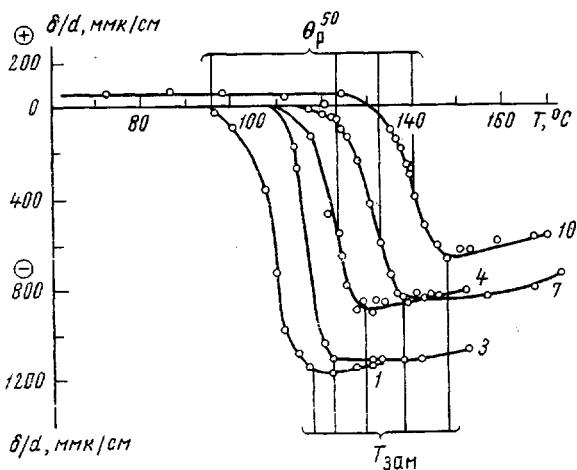


Рис. 1. Температурные зависимости двойного лучепреломления  $\delta$ , отнесенного к единице толщины  $d$  образца

Цифры у кривых соответствуют мольному содержанию ДМЭГ в сополимерах

стеклообразном и высокоэластичном состояниях. Цифрами отмечено содержание ДМЭГ в мол. %

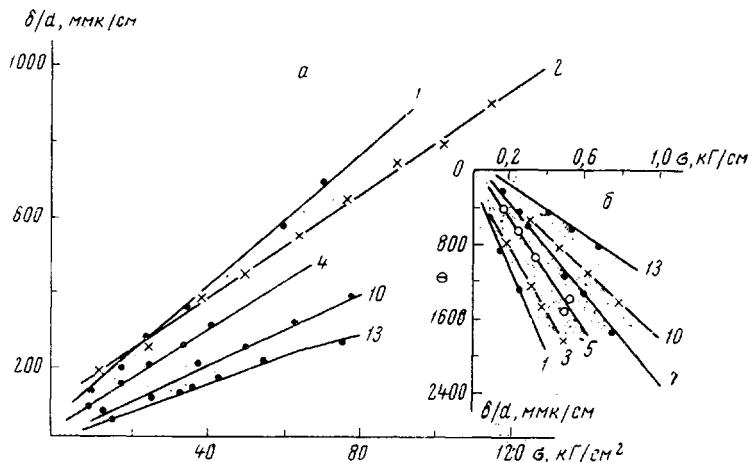


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления от напряжения:  
*а* — в стеклообразном, *б* — в высокоэластическом состоянии. Цифрами отмечено содержание ДМЭГ в мол. %

стеклообразного и высокоэластического состояний полимеров, показывают, что в исследованных диапазонах напряжений (для твердых полимеров  $\sigma = 5,0 - 100 \text{ кГ/см}^2$ , для эластомеров  $\sigma = 0,1 - 1,0 \text{ кГ/см}^2$ ) двойное лучепреломление возрастает прямо пропорционально приложенному напряжению. Значения  $C_{\sigma} = \frac{\delta}{d \cdot \sigma}$  вычисляли по углу наклона соответствующих прямых линий.

Для определения  $C_{\sigma}$ , ст образцы при  $\sim 20^\circ$  были подвергнуты одностороннему растяжению на прессе УП-2 при ступенчатом повышении нагрузки, и оптическую разность хода измеряли на координатно-синхронном полариметре КСП-5, спустя 30 сек. после нагружения.

При определении  $C_{\sigma}$ , эл исходили из двойного лучепреломления, фиксируемого в образце, переведенном в процессе нагревания при постоянной нагрузке в высокоэластическое состояние и охлажденном под той же нагрузкой. Конечную «замороженную» разность хода измеряли при комнатной температуре.

Установлено, что в стеклообразном состоянии все изученные сополимеры имеют положительный знак  $C_{\sigma}$ . В высокоэластическом состоянии эта константа отрицательна.

Для определения влияния строения сополимеров на фотоупругие свойства по известной из теории [10] формуле была оценена степень поперечного сшивания:

$$N = E_{\text{эл}} / 3kT,$$

где  $N$  — число цепей сетки в единице объема полимера;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура в  $^{\circ}\text{К}$  (в наших расчетах принимали  $T = T_{\text{зам}}$ ).

Модуль высокоэластичности  $E_{\text{эл}}$  вычисляли по величине «замороженной» деформации растяжения, определяемой после нагревания образца выше  $T_{\text{зам}}$  и охлаждения его под той же нагрузкой.

Как показали измерения, при переходе от сополимеров, содержащих 1 мол. % ДМЭГ, к сополимерам, содержащим 13 мол. % сшивателя, модули  $E_{\text{эл}}$  монотонно растут от 9  $\text{kG}/\text{см}^2$  до 255  $\text{kG}/\text{см}^2$ , что соответствует тридцатикратному изменению степени сшивания. Таким образом, влияние степени сшивания на фотоэластические свойства можно уяснить, анализируя зависимость  $C_{\sigma}$  от содержания ДМЭГ в системе.

Из рис. 2 следует, что у всех сополимеров при увеличении содержания ДМЭГ угол наклона прямых к оси напряжений уменьшается, т. е. фотоэластическая константа снижается. Это может быть вызвано двумя причинами: во-первых, заменой стирола — компонента с положительной фотоупругостью в твердом состоянии на ДМЭГ — компонент с отрицательной фотоупругостью; во-вторых, изменениями в структуре сополимеров, которым сопровождается переход от менее сшитых к более сшитым системам.

Если допустить, что: 1) фотоупругие свойства полиметилметакрилата (ПММА) и полидМЭГ должны характеризоваться одними и теми же по порядку величины значениями фотоэластической константы (оба эти полимера имеют приблизительно одно и тоже, с точки зрения фотоупругости, строение: в них нет групп, сообщающих высокую оптическую анизотропию; метильная группа сложноэфирного звена в ММА замещена на метиленовую группу в ДМЭГ); 2) оптическая анизотропия сополимеров меняется

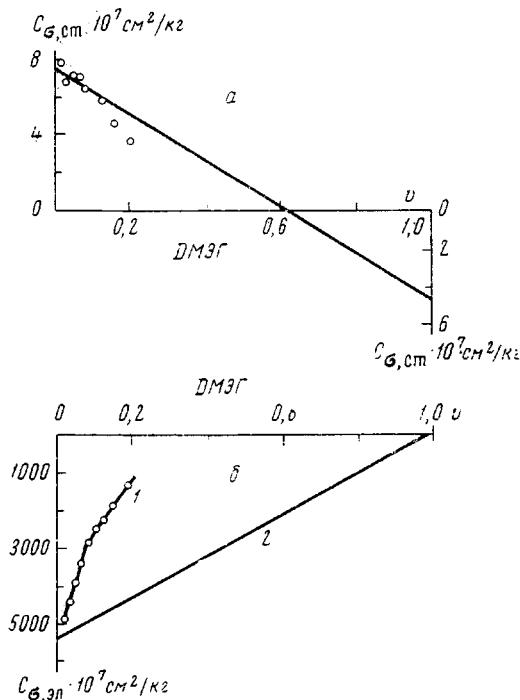


Рис. 3. Влияние состава сополимеров стирола с ДМЭГ на их фотоэластические константы:  
а — в стеклообразном; б — в высокоэластическом состоянии

пропорционально объемной доле  $v$  ДМЭГ, тогда значения фотоэластических констант должны ложиться на прямую, соединяющую точки, соответствующие величинам  $C_\sigma$  для гомополимеров стирола и метилметакрилата (рис. 3). Экспериментально найденные значения  $C_{\sigma, \text{ст}}$  для сополимеров с содержанием ДМЭГ до 8–10 моль % лежат близко к этой прямой. Следовательно, можно предположить, что до этого предела концентраций сшивавшего агента степень сшивания не оказывает существенного влияния на фотоэластическую константу  $C_{\sigma, \text{ст}}$  структурированного полистирола.

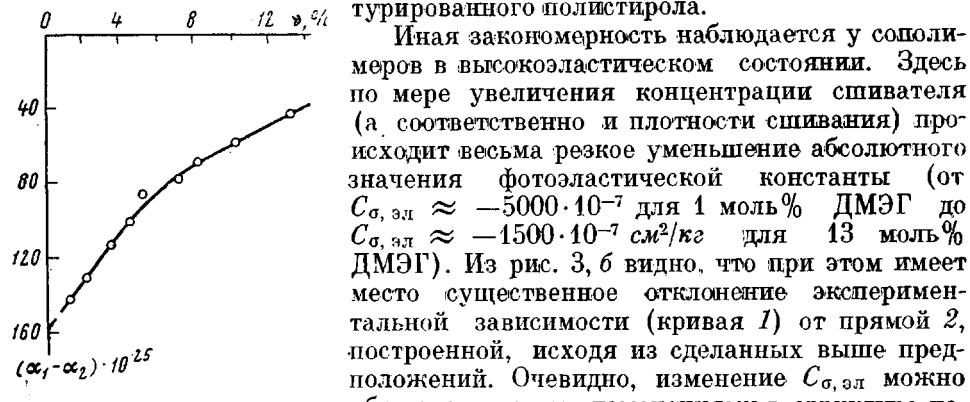


Рис. 4. Зависимость сегментной анизотропии от мольной концентрации ДМЭГ в сополимере

Иная закономерность наблюдается у сополимеров в высокоэластическом состоянии. Здесь по мере увеличения концентрации сшивателя (а соответственно и плотности сшивания) происходит весьма резкое уменьшение абсолютного значения фотоэластической константы (от  $C_{\sigma, \text{эл}} \approx -5000 \cdot 10^{-7}$  для 1 моль % ДМЭГ до  $C_{\sigma, \text{эл}} \approx -1500 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{кг}$  для 13 моль % ДМЭГ). Из рис. 3, б видно, что при этом имеет место существенное отклонение экспериментальной зависимости (кривая 1) от прямой 2, построенной, исходя из сделанных выше предположений. Очевидно, изменение  $C_{\sigma, \text{эл}}$  можно объяснить только изменениями в структуре цепей при их сшивке. Таким образом, степень структурирования оказывает весьма значительное влияние на фотоупругую константу высокоэластических сополимеров.

Как уже указывалось, при  $T \geq T_{\text{зам}}$  в исследованных сополимерах реализуется равновесное высокоэластическое состояние. Благодаря этому, используя теоретическое уравнение, связывающее величину фотоэластической константы с оптической анизотропией статического звена в идеальном сетчатом полимере [10], можно вычислить сегментную анизотропию  $\alpha_1 - \alpha_2$  макромолекулы сополимера:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = C_{\sigma, \text{эл}} \frac{45kT}{2\pi} \frac{n}{(n^2 + 2)},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура (при расчетах использовали значение  $T = T_{\text{зам}} \text{ }^{\circ}\text{K}$ );  $n$  — средний показатель преломления \*.

На рис. 4 представлена зависимость сегментной анизотропии от концентрации сшивателя. Экстраполяция сегментной анизотропии на нулевое содержание сшивателя дает значение  $\alpha_1 - \alpha_2 = -158 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , характеризующее анизотропию сегмента молекулы полистирола в блоке. Эта величина хорошо согласуется с литературными данными [1] (из динамооптических измерений растворов полистирола  $\alpha_1 - \alpha_2 = -145 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ). Такая близость значений сегментной анизотропии указывает, по-видимому, на отсутствие значительных эффектов формы непосредственно в самих блочных сополимерах, когда в последних частота сетки мала.

### Выводы

1. У блочных пространственных сополимеров стирола и диметакрилата этиленгликоля с изменением степени поперечного сшивания происходит изменение фотоэластической константы. В стеклообразном состоянии фотоэластическая константа положительна и для исследованных полимеров

\* Как показали измерения, показатель преломления мало зависит от степени сшивания и для изученных полимеров находится в пределах 1,57–1,58.

равна  $\sim 3-8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{кг}$ . В высокоэластическом состоянии она находится в пределах  $-1500 \div -5000 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{кг}$ .

2. Выше  $T_{\text{зам}}$  фотоэластическая константа существенным образом зависит от частоты пространственной сетки и не может быть определена по правилу аддитивности, исходя из содержания компонентов.

3. Экстраполяция зависимости сегментной анизотропии на нулевое содержание сшивателя дает значение анизотропии полистирола, совпадающее с величинами, полученными при изучении его растворов.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 IX 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. Т. В. Шамраевская, С. И. Соколов, Высокомолек. соед., 5, 1790, 1963.
3. Т. Д. Максутова, Исследования по упругости и пластичности, сб. 2, ЛГУ, 1963, стр. 167.
4. J. Rudd, R. Andrews, J. Appl. Phys., 31, 818, 1960.
5. A. Baumstein, J. Polymer Sci., A2, 2, 769, 1964.
6. Н. А. Щеголовская, Диссертация, 1955.
7. Z. Tuzi, K. Kawata, J. Nogi, Brit. J. Appl. Phys., 9, 5, 173, 1958.
8. K. Kawata, Z. Tuzi, Proceedings 3rd Japan Nat. Congr. for Appl. Mech., 1953, 91, 1954.
9. С. К. Захаров, Л. И. Медведева, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 7, 1554, 1965.
10. Л. Трелор, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.

---

#### PHOTOELASTISITY OF NETWORK STYRENE COPOLYMERS

*M. S. Zlotnikov, I. A. Arbu佐ova, E. V. Kuvshinskii*

#### Summary

Effect of crosslinking on photoelastic behavior has been considered on the example of copolymers of styrene with dimethacrylate of ethyleneglycole. In vireous state this effect is negligible but in high elastic state it is rather pronounced. Segmental anisotropies of polystyrene in block and in solution are approximally equal.

---