

УДК 539.2:541.64:678.84

ОПТИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И АНИЗОТРОПИЯ
ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ СШИТЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

*M. A. Рискина, С. И. Соколов, М. Е. Вараксин,
Т. В. Курлова*

В последнее время в литературе отмечалась аномалия температурной зависимости анизотропии поляризуемости статистического сегмента сшитого полидиметилсилоксана (ПДМС) [1]. Возрастание двойного лучепреломления с повышением температуры (до комнатной) наблюдали в отношении ПДМС и другие авторы [2]. С целью уточнения природы этой аномалии представляло интерес изучение термооптических зависимостей для силоксановых эластомеров подобного строения, а также другие аспекты их оптического поведения, например влияние степени спшивания, химической природы боковых групп и степени замещения ими групп CH_3 .

Объекты и методы исследования

Исследовали перекисные и радиационные вулканизаты метилвинилилсилокснового каучука (СКТВ-1), а также перекисные вулканизаты метилвинилилфенилсилокснового (СКТФВ), метилтрифторморфилсилокснового (СКТФт) и метил- γ -нитрилпропилсилокснового (СКТН) каучуков. Содержание винильных групп в каучуках не превышает 0,3–0,5 мол. %. Роль их сводится к облегчению перекисного спшивания. Каучуки, вальцованные совместно с перекисью дикумила, вулканизировали в прессе при 150° в течение 20 мин., после чего вулканизаты термостатировали в час. при 200°. Полученные при этом пластины прозрачны, оптически изотропны и не имеют начальной разности хода.

Образцы в форме полосок длиной 45–50, шириной 10 и толщиной 1–1,5 мм закрепляли в облегченных зажимах и помещали в термостат со стеклянными окнами. В центре окон имелись небольшие вертикальные прорези (по форме образца) для исключения наложения оптического эффекта стекла при повышенных температурах.

Оптическую разность хода Γ , мк, возникающую в растянутом образце при прохождении через него поляризованного света, измеряли на координатно-синхронном поляриметре методом компенсации. Удлинение образцов определяли с помощью катетометра.

Оптические свойства образцов характеризовали величиной коэффициента оптической чувствительности по напряжению C_σ , а также величинами анизотропии поляризуемости статистического сегмента ($a_1 - a_2$) и мономерного звена ($a_{\parallel} - a_{\perp}$). C_σ рассчитывали по формуле

$$C_\sigma = \frac{\Gamma}{d\sigma}, \quad (1)$$

где $d = d_0 \lambda^{-1/2}$ — толщина деформированного образца, рассчитанная по значениям толщины недеформированного образца d_0 и относительной длины $\lambda = l/l_0$ (l и l_0 — размер базы для деформированного и недеформированного образца соответственно; $\sigma = \sigma_0 \lambda$ — истинное напряжение в образце, рассчитанное по значению $\sigma_0 = P/s_0$ (P — задаваемая нагрузка, s_0 — сечение образца в недеформированном состоянии)).

Величину ($a_1 - a_2$) рассчитывали по формуле [3, 4]

$$(a_1 - a_2) = \frac{45kTC_{\sigma}n}{2\pi(n^2 + 2)^2}, \quad (2)$$

где T — абсолютная температура, k — константа Больцмана, n — показатель преломления.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние степени сшивания на оптические свойства силоксановых эластомеров исследовалось нами на примере вулканизатов метилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1 (мол. вес. 490 000, содержание винильных групп 0,5 мол. %).

Степень сшивания характеризовали величиной среднесеточного молекулярного веса M_c или концентрацией отрезков сетки в единице объема $n_c = \rho / M_c$, где ρ — плотность эластомера. Величину M_c вычисляли по формуле [3]

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная; E — модуль эластичности. Концентрация узлов сетки $N_c = n_c \cdot N_A$, где N_A — число Авогадро.

Получены были две группы вулканизатов: перекисные вулканизаты с содержанием перекиси дикумила от 0,1 до 0,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука имели модуль эластичности от 1,5 до 6 кГ/см². При дальнейшем увеличении содержания перекиси модуль эластичности и соответственно концентрации отрезков сетки не возрастили, что указывает на заторможенность процесса перекисного сшивания.

Образцы второй группы были получены радиационным сшиванием того же каучука. Влияние суммарной дозы радиации D на среднесеточный молекулярный вес показано на рис. 1. Видно, что с увеличением дозы радиации \sim до 20 Мрад величина M_c падает, после чего до $D \sim 30$ Мрад практически не меняется. Модуль эластичности образцов не превышает при этом 9,3 кГ/см².

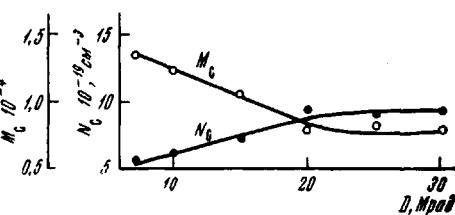


Рис. 1. Влияние суммарной дозы облучения на степень сшивания диметилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1

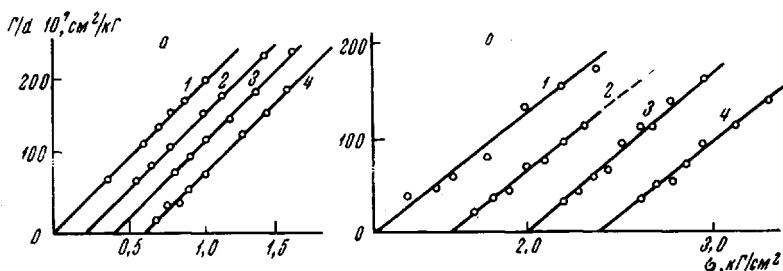


Рис. 2. Зависимость оптической разности хода от напряжения для образцов метилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1, имеющих различную степень сшивания. Все линии смещены параллельно относительно своего первоначального положения вдоль оси абсцисс на одну (а) или на две единицы (б) масштаба

— Модули эластичности E (кГ/см²): 1 — 1,5 (50 400); 2 — 3,2 (23 600); 3 — 4,0 (18 900); 4 — 6,0 (12 600); 5 — радиационные вулканизаты: 1 — 5,5 (13 700); 2 — 6,0 (12 600); 3 — 7,0 (10 800); 4 — 9,3 (8 120). В скобках даны молекулярные веса ветви M_c

Результаты определения зависимости $\frac{\Gamma}{d}$ от напряжения представлены на рис. 2. Видно, что наклоны линий $\frac{\Gamma}{d} = f(\sigma)$ к оси абсцисс, а, следова-

тельно, и величины C_σ во всех случаях примерно одинаковы. Несколько более высокий средний уровень C_σ для образцов первой группы является, очевидно, следствием присутствия в них перекиси дикумила; это превы-

шение, однако, составляет не $>5\%$ от общего среднего значения C_σ . Независимость оптической чувствительности от степени спиривания, установленная нами для метилвинилсилоксана, находится в соответствии с выводами теории двойного лучепреломления в полимерах [3, 4]. Пользуясь формулой (2) этой теории и полученными значениями C_σ , радиац. = $182 \cdot 10^{-7}$, C_σ , перек. = $200 \cdot 10^{-7}$ и $n_D^{25} = 1,403$, находим анизотропию поляризуемости сегмента метилвинилсилоксана при 25° :

$$(a_1 - a_2)_{\text{радиац}} = 4,84 \cdot 10^{-25} \text{ и } (a_1 - a_2)_{\text{перек}} = 5,26 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-3}.$$

Принимая число мономеров, составляющих статистический сегмент, равным шести (среднее из приводимых в литературе для ПДМС и его производных значений [1, 5]), получаем по формуле (4)

$$(a_1 - a_2) = S(a_{||} - a_{\perp}) \quad (4)$$

средние значения анизотропии поляризуемости мономерного звена ($a_{||} - a_{\perp}$) для перекисного и радиационного вулканизаторов СКТВ-1 соответственно равными $0,876$ и $0,808 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (и $0,965 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ при $S = 5$ [6]). Близкое совпадение этой величины с данными, полученными

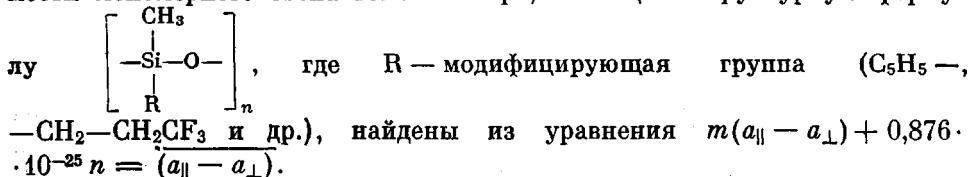
коэффициенты оптической чувствительности C_σ , анизотропия поляризуемости статистического сегмента ($a_1 - a_2$), средняя анизотропия мономерного звена ($a_{||} - a_{\perp}$) силоксановых эластомеров и анизотропия мономерного звена соответствующих гомополимеров ($a_{||} - a_{\perp}$) при 25°

Эластомер	Замещение метильных групп, %	Содержание винильных групп, %	$C_\sigma \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{нГ}$	n_D^{25}	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}$, см^3	s	$(a_{ } - a_{\perp}) \cdot 10^{25}$, см^3	$(a_{ } - a_{\perp}) \cdot 10^{-3}$, см^3
Метилвинилсилоксан	0,5	0,5	200	1,403	5,26	6	0,876	0,876
То же, радиационный	0,5	0,5	180	1,403	4,84	6	0,808	0,808
Метилвинилфенилсилоксан	8,0	0,3	-118	1,427	-3,09	5	0,965	0,965
Метилнитрил- γ -пропилсилоксан	33,0	0,3	170	1,4311	4,43	7	-0,515	-16,5
Метилтрифторметилсилоксан	54,0	0,3	485	1,3817	13,0	6	-0,441	-15,6
							0,74	0,62
							2,16	3,22

для ПДМС [5], не удивительно в связи с тем, что каучук СКТВ-1 отличается от ПДМС (по химическому составу) только небольшим содержанием (0,5 мол. %) винильных групп, что, очевидно, мало влияет на общий оптический эффект вулканизата.

Влияние природы боковых групп на оптические свойства. Введение анизотропных групп, таких, как фенильная C_6H_5 и трифторметильная $CH_2CH_2CF_3$, в значительных количествах вместо группы CH_3 существенным образом оказывается на абсолютной величине и знаке оптической чувствительности каучуков. Основные оптические свойства вулканизаторов силоксановых каучуков, определенные нами экспериментально, представлены в таблице.

Величины ($a_{||} - a_{\perp}$), представляющие собой анизотропии поляризуемости мономерного звена гомополимера, имеющего структурную форму-



Здесь $0,876 \cdot 10^{-25}$ — значение анизотропии поляризуемости мономерного звена метилвинилсилоксана, n и m — мольные содержания основного и модифицирующего звеньев соответственно. Полученные при этом значения ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) приведены в таблице.

Таким образом, изменение анизотропии поляризуемости метилвинилсилоксана при замене в нем метильной группы на фенильную составляет $\Delta a = -17,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (при $S = 6$) и $-16,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (при $S = 7$). Для трифторметилсилоксана подобная величина, вычисленная с учетом содержания групп $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, составляет $2,34 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Вследствие того, что группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ увеличивают положительную оптическую чувствительность, можно

предположить, что они ориентированы своей осью вдоль силоксановой цепи. По абсолютной величине вклад этих групп в общий оптический эффект в несколько раз меньше, чем фенильных. Это может быть следствием тетраэдрического строения $-\text{CF}_3$, а также удаленности этой группы от основной силоксановой цепи.

Температурная зависимость двойного лучепреломления. Оптическая чувствительность вулканизатов СКТВ-1 и СКТФВ с повышением температуры увеличивается в сторону больших положительных значений (рис. 3). При этом у вулканизатов СКТФВ при температуре $130-140^\circ$ знак оптической чувствительности меняется с $-$ на $+$, и затем положительный оптический эффект возрастает. Оптическая чувствительность образцов СКТН с ростом температуры также увеличивается, но менее интенсивно. У СКТФТ значения C_{σ} до $\sim 150^\circ$ остаются практически постоянными.

Можно предположить, что в случае полисилоксанов на термооптический эффект оказывает влияние способность главной силоксановой цепи или группы цепей к сворачиванию в спиралевидные структуры [7].

Весьма вероятно, что с повышением температуры изменяются конформации главной силоксановой цепи таким образом, что происходит выпрямление свернутых спиралевидных структур во все более вытянутые с одновременной ориентацией их вдоль оси растяжения. Тогда замещение части метильных групп метилвинилсилоксанового каучука более объемными фенильными и другими группами должно привести к ухудшению условий для спиралеобразования и к появлению спиралей более вытянутой формы, а следовательно, к снижению интенсивности возрастания оптической чувствительности при нагревании. И действительно, из рис. 3 видно, что при замещении части метильных групп на фенильные (8 мол. %) и γ -нитрилпропильные (~ 33 мол. %) склонность к повышению C_{σ} с ростом температуры уменьшается, а при 54%-ном замещении на трифторметильные группы до 150° пропадает совсем.

Вполне вероятно также, что на суммарный эффект оказывают влияние и происходящие с повышением температуры изменения в характере конформаций боковых групп, которые или все более ориентируются своею осью вдоль оси растяжения, как, например, группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, или располагаются своей плоскостью под все меньшим углом к основной цепи, как это имеет место, очевидно, у фенильных боковых групп.

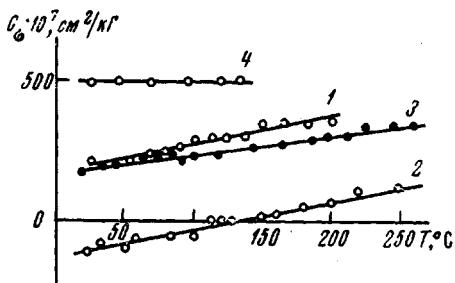


Рис. 3. Влияние температуры на оптическую чувствительность вулканизатов силоксановых эластомеров:

1 — СКТВ-1; 2 — СКТФВ; 3 — СКТН;

4 — СКТФТ

Выводы

1. Путем измерения двойного лучепреломления при растяжении в блоке исследованы оптические свойства и анизотропия поляризуемости сшитых полиметилвинил-, полиметилвинилфенил-, полиметил- γ -нитрилпропил- и полиметилтрифтторпропилсилоxановых эластомеров.

2. Увеличение степени сшивания до $N_c = 7,35 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($n_c = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$) практически не оказывает влияния на оптическую чувствительность и анизотропию поляризуемости полиметилвинилсилоxана.

3. Оптический эффект замены одной метильной группы полиметилвинилсилоxана на фенильную составляет $-16,5 - - 17,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, а на трифтторпропильную $-2,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

4. Обнаруженный аномальный ход температурной зависимости оптической чувствительности C_σ для исследованных эластомеров рассматривается как следствие суммарного изменения конформаций спиралеобразной структуры главной силоxановой цепи и боковых ответвлений.

5. Значения оптической анизотропии силоxановых эластомеров, приводимые в работе, находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными для аналогичных полимеров в растворе методом динамического двойного лучепреломления.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
2 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., 7, 817, 1965.
2. T. J. Hammack, R. D. Andrews, J. Appl. Phys., 36, 3571, 1965.
3. W. Kuhn, T. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
4. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
5. В. Н. Цветков, О. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967.
7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 166, 593, 1966.

OPTICAL SENSITIVITY AND POLARIZATION ANISOTROPY OF CROSSLINKED POLYSILOXANES

M. A. Riskina, S. I. Sokolov, M. E. Varakstn, T. V. Kurlova

Summary

By means of tension birefringence optical and thermo-mechano-optical behavior of peroxide and radiation vulcanizates of methylvinylsiloxane rubber (SKTV-1) and peroxide vulcanizates of other siloxane rubbers have been studied. Optical sensitivity (C_σ) and segmental anisotropy of SKTV-1 segment to the certain extent do not depend on the degree of crosslinking. At higher temperatures C_σ values either are not changed or attain more positive values.