

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1972

УДК 541.64:535.215

## ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

**В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская,  
Э. П. Астапенко**

Исследования микроструктуры циклонинейных полимеров, имеющих лестничное строение молекулярных цепей, представляют принципиальный интерес в связи с их ценными физико-техническими свойствами, с одной стороны, и уникальной молекулярной структурой — с другой.

В работах [1, 2] исследованиями гидродинамических и динамооптических свойств растворов фракций циклонинейного полифенилсилесквиоксана (ЦЛФС) было показано, что для макромолекул этого полимера характерна большая равновесная жесткость их двухтяжевых цепей и связанная с этим весьма большая анизотропия их оптических свойств.

Исследования механических свойств и рентгеноструктурный анализ ЦЛФС и полифенилсилесквиоксанов в масце [3, 4] выявили, что эти полимеры под действием больших напряжений способны к заметным, частично обратимым деформациям. При больших растяжениях деформации сопровождаются ориентацией лестничных цепей.

Одним из наиболее чувствительных методов обнаружения одноосной ориентации молекулярных цепей в полимере является изучение [5—7] возникающего при этом двойного лучепреломления. В связи с этим, в настоящей работе излагаются результаты изучения оптико-механических свойств, т. е. двойного лучепреломления, возникающего в пленках ЦЛФС под действием одноосных растягивающих напряжений (фотоупругость) в интервале температур от 20 до 200°.

**Некоторые методические данные.** Изучение фотоупругости проводили как на нефракционированном образце ЦЛФС ( $[\eta] = 2,6 \text{ дL/g}$ , в бензole), так и на его фракциях, полученных методом дробного осаждения из раствора в бензole метанолом. Синтез ЦЛФС проводили по способу, описанному в работе [8]. Для приготовления пленок полимер растворяли в бензole. Растворы тщательно очищали от нерастворимых примесей и коллоидов фильтрованием и центрифугированием. Пленки отливали на стекло при медленном испарении растворителя. При быстром испарении и ртутной подложке получались мутные волокнистые или расслаивающиеся пленки. Пленки ЦЛФС, приготовленные указанным выше способом и используемые для оптических измерений, были прозрачными и однородными по толщине (45—50  $\mu\text{m}$ ).

Измерение фотоупругости проводили на визуальной установке с применением слюдянного компенсатора и полутеневого устройства [5—7], которая в данном случае была усовершенствована. Оптическая схема установки представлена на рис. 1. Источником света является кинолампа  $S$  мощностью 400  $\text{вт}$ , питаемая от напряжения 30  $\text{в}$ . Изображение нити лампы проектируется линзой  $L_1$  на плоскость исследуемой полимерной пленки Пл., помещенной в термостат-печку. Вторая линза  $L_2$ , достаточно тонкая и не имеющая натяжений, фокусирует нить лампы и пленку на полутеневую пластинку Пт., на которую, в свою очередь, сфокусирована зрительная трубка ЗТ. Таким образом, в поле зрения одновременно видны изображения нити лампы, полутеневой пластиинки и поверхности исследуемого образца. В отличие от используемых ранее [5—7], в применяемой нами установке поляризатор Р, анализатор А, компенсатор К, укрепленный на лимбе  $L_1$ , и полутеневая пластиинка были смонтированы на одном поворотном рычаге  $R$ . Поворот рычага относительно горизонтальной оси системы, фиксируемый лимбом  $L_2$ , позволяет изменять угол между главным направлением поляризующего устройства и направлением силы, растягивающей пленку.

Для исследуемых здесь образцов последнее обстоятельство имело существенное значение, так как в ряде случаев ось измеряемой оптической анизотропии пленки не совпадала с направлением механической нагрузки, и направление этой оси можно было определить лишь вращением оптической системы до положения «гашения». Двойное лучепреломление  $\Delta n$ , возникающее в нагруженной пленке, определялось по соотношению

$$\Delta n = \frac{\delta_0 \lambda}{d} \sin 2\Delta\varphi,$$

где  $\delta_0$  — разность фаз (в радианах), вносимая компенсатором,  $\Delta\varphi$  — разность «попутеневых» азимутов компенсатора, отсчитываемых по лимбу  $L_1$  и соответствующих нагруженному и ненагруженному состояниям пленки;  $d$  — толщина пленки,  $\lambda$  — длина волны падающего света, выделяемая светофильтром  $f$  (рис. 1).

### Результаты и их обсуждение

В поляризационном микроскопе при скрещенных николях было отчетливо видно, что пленки ЦЛФС, не подверженные внешним механическим воздействиям, в целом не являются оптически однородными. Пленка со-

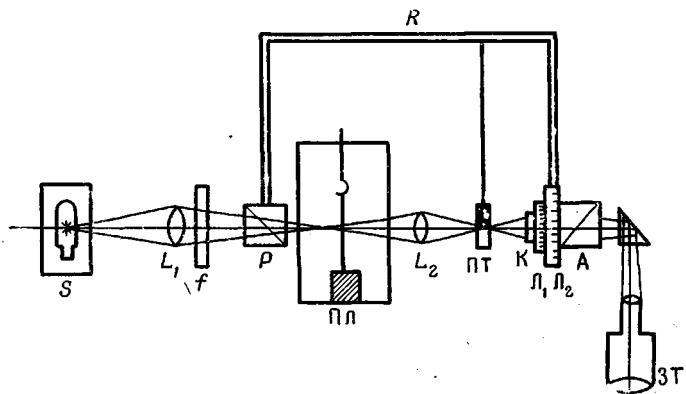


Рис. 1. Оптическая схема для измерения фотоупругости полимерных пленок. Пояснения в тексте

стоит из двоякпреломляющих участков, оптические оси которых ориентированы неупорядоченно по всему препарату. Величины «спонтанной» анизотропии  $\Delta n_{sp}$  различных участков пленки весьма различны и лежат в пределах от 0 до  $(2-3) \cdot 10^{-4}$ . Анизотропные участки не разделены один от другого резкими границами, как это имеет место у поликристаллических твердых тел. Напротив, локальная оптическая анизотропия пленки как по величине, так и по направлению оси непрерывно меняется при перемещении от одного участка к другому. Таким образом, наблюдаемая оптическая картина сходна с картиной слабо анизотропного нематического жидкого кристалла, не ориентированного внешним полем. Эта картина не претерпевала заметных изменений при изменении температуры от 20 до 200°. В то же время в пленках можно было наблюдать отдельные области (до 1  $\text{мм}^2$ ), ориентированные достаточно однородно для проведения в них количественных измерений двойного лучепреломления. С использованием таких участков из пленок вырезались образцы длиной 20—25  $\text{мм}$  и шириной 4—5  $\text{мм}$ , в которых и измерялся эффект фотоупругости. Наблюдение фотоупругости в деформируемых пленках проводилось в диагональном положении системы поляризатор — анализатор относительно оси растяжения пленки. Поэтому знак  $\Delta n_{sp}$ , фиксируемый в установке, мог быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от направления оптической оси выбранного участка пленки относительно направления ее растяжения. Величина определяемого  $\Delta n_{sp}$  соответственно также могла колебаться в указанных выше пределах. Измерения двойного луче-

преломления, возникающего в пленках под действием растягивающих нагрузок, проводились с учетом  $\Delta n_{\text{сп}}$ .

Для определения величины «равновесного» двойного лучепреломления, соответствующего данной температуре и заданному напряжению, для каждой температуры и нагрузки изучались зависимости наблюдаемого двойного лучепреломления  $\Delta n$  от времени  $\tau$  с момента нагрузки или разгрузки пленки. Такие типичные временные зависимости для пленок ЦЛФС представлены на рис. 2 для нескольких температур и напряжений  $p$ . Моменты подачи и снятия напряжения с пленки отмечены на рисунке буквами  $A$  и  $B$  соответственно. При воздействии на пленки ЦЛФС очень малых растя-

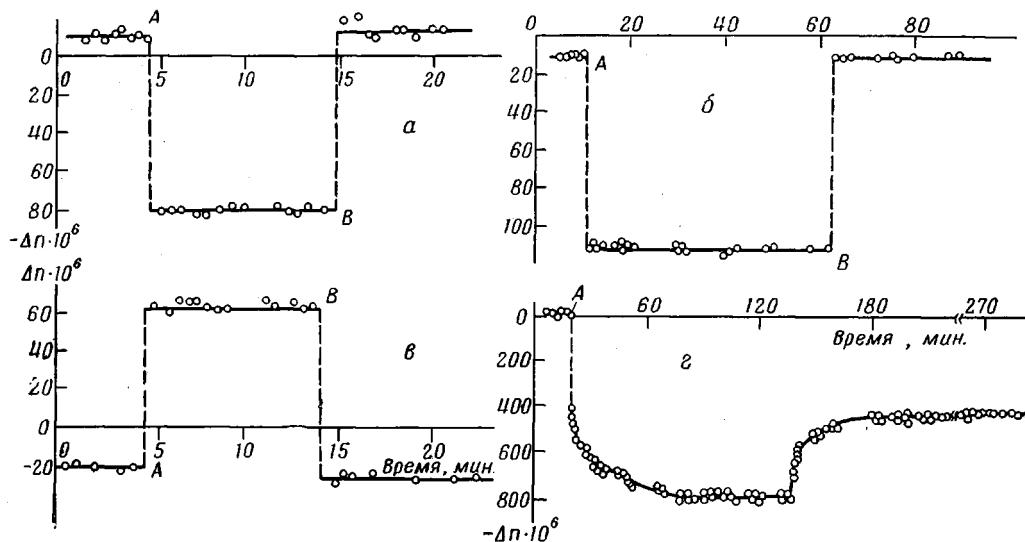


Рис. 2. Зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  пленок ЦЛФС от времени при 20 (а); 120 (б); 80 (в) и 150° (д) и при  $p = 1.4 \cdot 10^5$  (а);  $7 \cdot 10^5$  (б),  $2.8 \cdot 10^4$  (в) и  $6.1 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup> (д); А и В соответствуют моментам приложения и снятия напряжения с пленки

гивающих нагрузок (обычно применяемых при исследовании эластомеров [5—7]:  $p \leq 10^6$  дин/см<sup>2</sup>) во всей области измеренных температур возникающее двойное лучепреломление отрицательно, устанавливается практически мгновенно (при визуальном наблюдении) и не меняется в течение достаточно долгого времени — десятки минут (рис. 2, а, б). После снятия нагрузок пленки столь же быстро возвращаются в исходное оптическое состояние.

Аналогичные зависимости  $\Delta n = f(\tau)$  с практически неизмеримыми временами релаксации наблюдаются также и в области более высоких напряжений ( $10^7 \leq p \leq 10^8$  дин/см<sup>2</sup>) при комнатных температурах и близких к ним (рис. 2, в), если воздействие нагрузки на пленку не является слишком длительным (15—20 мин.). Однако двойное лучепреломление пленки, возникающее в этих условиях, положительно по знаку.

При очень больших напряжениях ( $p > 10^8$  дин/см<sup>2</sup> для комнатных температур и близких к ним) двойное лучепреломление в растягиваемых пленках ЦЛФС снова становится отрицательным и устанавливается со значительным временем релаксации (рис. 2, г). После снятия напряжения  $\Delta n$  убывает очень медленно, и не всегда удается достичь исходного оптического состояния даже через достаточно долгое (несколько часов) время. При высоких температурах (150—200°) подобное поведение наблюдается уже при более низких напряжениях ( $p \sim 10^7$  дин/см<sup>2</sup>).

На рис. 3, а, б для ряда температур представлены типичные зависимости наблюдаемого («эффективного») равновесного двойного лучепрелом-

ления  $\Delta n_{\text{эфф}}$  от постоянного растягивающего напряжения  $p$ . Точки, расположенные на оси ординат, характеризуют спонтанное двойное лучепреломление измеряемых участков пленок ЦЛФС в ненагруженном состоянии. Из приведенных рисунков следует, что экспериментальные зависимости

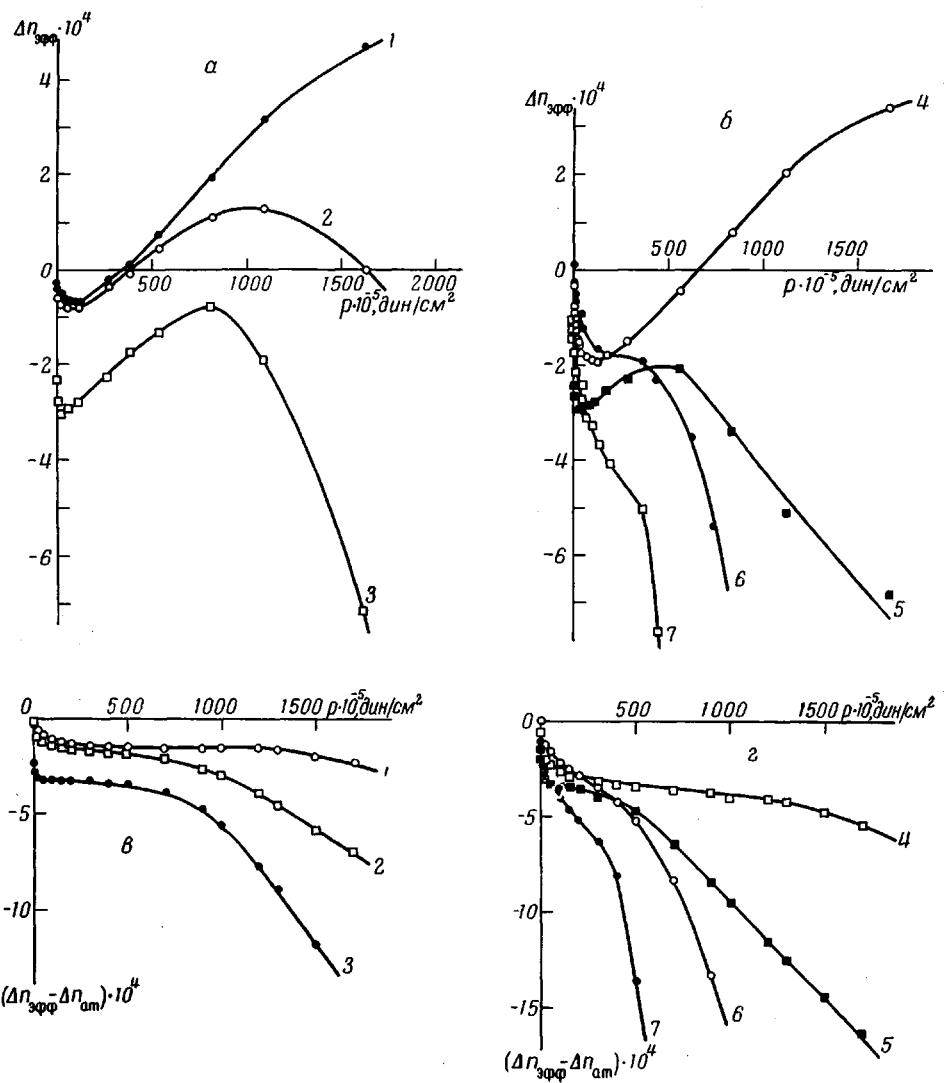


Рис. 3. Зависимости равновесной величины эффективного двойного лучепреломления  $\Delta n_{\text{эфф}}$  (а, б) и величины  $\Delta n_{\text{эфф}} - \Delta n_{\text{ат}}$  (в, г) от приложенного напряжения  $p$  при 20 (1); 52 (2); 76 (3); 22 (4); 102 (5); 152 (6) и 200° (7)

$\Delta n_{\text{эфф}} = f(p)$  для пленок ЦЛФС имеют сложный вид. Однако во всех кривых  $\Delta n_{\text{эфф}} = f(p)$  можно выделить три характерных участка.

1. В области самых малых растягивающих напряжений ( $10^5 < p < 5 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$ ) незначительное увеличение нагрузки приводит к резкому возрастанию отрицательного двойного лучепреломления. Развитие этого эффекта происходит тем интенсивнее, чем выше температура опыта.

2. При дальнейшем увеличении напряжения на пленке рост отрицательного  $\Delta n$  замедляется за счет появления и развития положительного двулучепреломления. При комнатных температурах и близких к ним наблюдаемое  $\Delta n_{\text{эфф}}$  проходит через ноль и переходит в положительную об-

ласть. При этом на кривой  $\Delta n_{\text{эфф}} = f(p)$  наблюдается область линейного изменения  $\Delta n$  с напряжением.

З. Наконец, в области наиболее высоких напряжений, которые удалось достичь в наших опытах ( $p \geq 10^8$  дин/ $\text{см}^2$ ), положительный фотоупругий эффект, в свою очередь, затушевывается снова отрицательным двойным лучепреломлением. Последующее увеличение  $p$  на пленке приводит к нарастанию отрицательного  $\Delta n$ , что происходит тем резче, чем выше температура образца. Следует заметить, что ход кривых  $\Delta n_{\text{эфф}} = f(p)$ , изображенных на рис. 3, *a, б*, является обратимым при изменении напряжения на пленке.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что фотоупругие свойства пленок ЦЛФС резко отличаются от аналогичных свойств гибкоцепных аморфных полимеров [5—7].

Прежде всего, описанные выше особенности относятся к стеклообразному состоянию полимера, которое для ЦЛФС сохраняется вплоть до температур его термической деструкции ( $450$ — $500^\circ$ ) [8, 9].

Как известно, пленки обычных аморфных полимеров в стеклообразном состоянии являются оптически изотропными. Наоборот, спонтанное двойное лучепреломление, наблюдаемое в ненагруженных пленках ЦЛФС, указывает на наличие известного ориентационного порядка в расположении молекулярных цепей (при отсутствии кристаллической пространственной решетки), напоминающего нематический порядок в мезоморфных жидкостях. По-видимому, это свойство является прямым следствием уникального строения ЦЛФС, большая жесткость, регулярность строения и палочкообразная форма молекул которого способствуют образованию надмолекулярных областей с мезоморфной структурой. Впрочем, часть вещества полимера, связанная с неоднородной мезоморфной структурой, не превышает доли процента, поскольку максимальная наблюдаемая спонтанная анизотропия на три порядка меньше анизотропии обычных нематических жидких кристаллов [10]. Фотоэластический эффект в аморфных полимерах в стеклообразном состоянии имеет атомарную природу; двойное лучепреломление, как правило, положительное по знаку, во времени не меняется и пропорционально действующему напряжению, а величина фотоэластических коэффициентов  $\varepsilon = \Delta n / p$  невелика и составляет несколько брюстеров.

В случае ЦЛФС природа наблюдаемого эффекта фотоупругости значительно сложнее.

Рассмотрение кривых  $\Delta n_{\text{эфф}} = f(p)$  (рис. 3, *a, б*) и характера временных зависимостей двойного лучепреломления (рис. 2) приводит к заключению о существовании трех вероятных механизмов, ответственных за двойное лучепреломление в пленках ЦЛФС при их одноосном растяжении.

Отрицательное двулучепреломление, развивающееся под действием малых напряжений, по-видимому, связано, с переориентацией нематических мезоморфных структур пленки. В то же время прилагаемые нагрузки не разрушают существующий ориентационный порядок, поскольку после снятия напряжения спонтанное двулучепреломление в пленке восстанавливается (рис. 2, *a, б*). Времена релаксации этого «мезоморфного эффекта» невелики (не превышают нескольких секунд). По-видимому, это обстоятельство указывает на то, что перестройка мезоморфных структур происходит без существенных деформаций двухтяжевых молекул ЦЛФС. Однако она сопровождается ориентацией молекулярных цепей (или их участков), входящих в мезоморфные структуры, в направлении растяжения, поскольку знак мезоморфного эффекта отрицателен.

Наблюдаемый положительный эффект двойного лучепреломления, по-видимому, имеет ту же «атомарную» природу, что и фотоупругость обычных аморфных полимеров в застеклованном состоянии. В пользу такого предположения могут свидетельствовать: положительный знак  $\Delta n$ , зависимость  $\Delta n$  от времени (при не очень больших  $p$ ), а также величина коэффициента фотоупругости  $\varepsilon_{\text{ат}} = \partial \Delta n / \partial p$ . Вычисления, проведенные на кривых

$\Delta n_{\text{эфф}} = f(p)$  для комнатных температур и близких к ним, где этот эффект проявляется наиболее отчетливо, дают для  $\epsilon_{\text{ат}}$  среднее значение, равное  $\bar{\epsilon}_{\text{ат}} = (40 \pm 15)$  брюстера. Эта величина несколько превосходит величину фотоэластических коэффициентов гибкоцепенных стеклообразных полимеров, однако, одного с ними порядка.

Наконец, третьей составной частью двойного лучепреломления, наблюдаемого в пленках ЦЛФС при очень больших напряжениях, является отрицательное  $\Delta n$ , развивающееся во времени и медленно исчезающее после снятия нагрузки с пленки. Если вычесть из значений наблюдаемого  $\Delta n_{\text{эфф}}$  (рис. 3, а, б) величину атомарного эффекта при соответствующем  $p$  (предполагая, что атомарный эффект практически не меняется с температурой), то зависимости  $\Delta n_{\text{эфф}} - \Delta n_{\text{ат}}$  от напряжения примут вид кривых, представленных на рис. 3, в, г. Здесь отрицательное  $\Delta n$ , соответствующее большим  $p$ , проявляется более отчетливо, чем на рис. 3, а, б. Величина коэффициентов  $\epsilon = \partial \Delta n / \partial p \equiv \epsilon_{\text{м.о.}}$  в этом случае возрастает с увеличением температуры (рис. 4) и при высоких температурах ( $>100^\circ$ ) составляет сотни брюстеров. Следует заметить, что эти величины лишь на порядок меньше, чем коэффициент фотоупругости полистирола в каучукоподобном состоянии — одного из наиболее оптически анизотропных полимеров ( $\epsilon = 4000$  брюстеров), — но того же порядка, что коэффициенты  $\epsilon$  многих полиэфиров акрилового и метакрилового рядов в состоянии размягчения [7].

Представляется очевидным, что этот отрицательный эффект в пленках ЦЛФС имеет молекулярно-ориентационную природу. Релаксационный характер его установления, большая величина коэффициентов  $\epsilon_{\text{м.о.}}$  указывают, что он связан с преимущественной ориентацией вдоль направления растяжения молекулярных цепей (или их участков) ЦЛФС, собственная оптическая анизотропия которых имеет большую отрицательную величину [1, 2].

Возможность такой ориентации для пленок ЦЛФС в области обратимых деформаций до 30% была установлена в работе [3]. В наших исследованиях «молекулярно-ориентационному» отрицательному эффекту фотоупругости в пленках ЦЛФС соответствовали относительные деформации пленок до 10—12%. Однако метод двойного лучепреломления гораздо более чувствителен к ориентации макромолекул в полимерных материалах, чем рентгеноструктурный анализ, особенно, если макромолекулы полимера оптически сильно анизотропны, как это имеет место в данном случае для ЦЛФС.

Таким образом, эффект фотоупругости в пленках циклонинейного полифенилсилесквиоксана имеет сложную молекулярную и надмолекулярную природу. Рассмотренные выше специфические особенности фотоупругих свойств ЦЛФС в конечном итоге определяются жесткоцепной лестничной структурой его макромолекул. В какой степени обнаруженные закономерности являются общими для полимеров лестничного типа, могут решить дальнейшие исследования фотоупругости других производных циклонинейных полисилесквиоксанов.

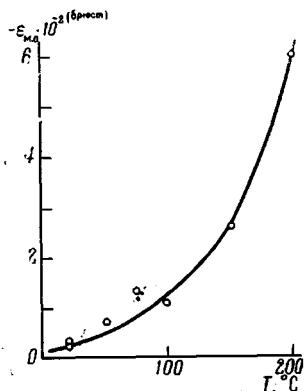


Рис. 4. Зависимости коэффициентов  $\epsilon_{\text{м.о.}}$  молекулярно-ориентационной части фотоупругости пленок ЦЛФС от температуры

Макромолекулярную природу. Рассмотренные выше специфические особенности фотоупругих свойств ЦЛФС в конечном итоге определяются жесткоцепной лестничной структурой его макромолекул. В какой степени обнаруженные закономерности являются общими для полимеров лестничного типа, могут решить дальнейшие исследования фотоупругости других производных циклонинейных полисилесквиоксанов.

## Выводы

- Изучены фотоупругие свойства пленок циклонинейного полифенилсилесквиоксана (ЦЛФС) в интервале температур от 20 до 200°.
- Обнаружено резкое отличие фотоупругости ЦЛФС от аналогичных свойств гибкоцепных аморфных полимеров.

3. При наблюдении в поляризационном микроскопе в скрещенных николях обнаружена оптическая неоднородность пленок ЦЛФС, которая имеет сходство с оптической картиной слабо анизотропных нематических жидких кристаллов, не ориентированных внешним полем.

4. Показано, что двойное лучепреломление, возникающее в пленках ЦЛФС под действием одноосных растягивающих напряжений  $p$ , имеет сложную природу.

5. Можно полагать, что в области весьма малых напряжений ( $p \leq 10^6$  дин/см<sup>2</sup>) двойное лучепреломление связано с переориентацией мезоморфных структур пленок ЦЛФС. В области средних напряжений фотоупругость ЦЛФС имеет «атомарную» природу. Наконец, при очень больших напряжениях ( $p > 10^8$  дин/см<sup>2</sup>), сопровождающихся обратимыми деформациями в исследованных пленках (до 10—12%), двойное лучепреломление имеет молекулярно-ориентационную природу, т. е. связано с преимущественной ориентацией лестничных макромолекул (или их участков) вдоль направления растяжения пленки.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 III 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., А12, 1892, 1970.
3. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
4. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, Н. Н. Макарова, Г. Н. Козлова, Высокомолек. соед., Б12, 875, 1970.
5. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник ЛГУ, 1956, № 16, 5.
6. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.
7. М. Г. Витовская, Диссертация, 1967.
8. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сущенкова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965.
9. I. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963; Химия и технол. полимеров, 1964, № 5, 3.
10. V. Freederisz, V. Zwetkoff, Physik Zs. d. Sowjetunion, 6, 490, 1934.

---

#### PHOTOELASTIC EFFECT IN CYCLOLINEAR POLYPHENYLSILSESQUIOXANE FILMS

*V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, M. G. Vitovskaya, E. P. Astapenko*

#### Summary

The photoelastic properties of cyclolinear polyphenylsilsesquioxane (CLPC) films have been studied in the temperature range 20—200°. It has been found, that the photoelasticity of CLPC films is of complex molecular and supermolecular natures. In the region of small stresses the birefringence is associated with the transorientation of mesomorphous structures of CLPC films; in the region of medium stresses the photoelasticity of CLPC is of atomic nature. At very large stresses ( $> 10^8$  dyne/cm<sup>2</sup>) accompanied by the reversible deformations the birefringence in CLPC films is governed by the prevalent orientation of ladder macromolecules (or their parts) in the direction of stretching of the films.

---