

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 9

УДК 541.14

ФОТОУПРУГОСТЬ СЩИТОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М. С. Злотников

Полиметилметакрилат (ПММА) принадлежит к числу весьма специфичных по своему фотоупругому поведению полимеров. Можно указать на следующие особенности его двулучепреломляющих свойств [1—5]: 1) отрицательное значение коэффициента фотоупругости в стеклообразном состоянии; 2) отсутствие скачкообразного изменения двулучепреломления при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние; 3) инверсия двойного лучепреломления при нагревании и охлаждении под нагрузкой.

Представлялось интересным проверить, сохраняются ли эти особенности линейного ПММА в спищтом полимере. Как было показано на ряде полимеров, эффект спишивания может вызвать изменение оптической анизотропии цепи [6—9]. Для оценки влияния этого эффекта основной мономер и спишающий агент должны иметь родственное строение, благодаря чему исключается влияние различий в поляризуемостях компонентов. К подобным системам, очевидно, следует отнести продукты сополимеризации стирола и дивинилбензола, метилметакрилата (ММА) и диметакрилового эфира этиленгликоля (ДМЭГ), рассмотренные соответственно в работах [3, 10]. В работе [3] объектами исследования служили набухшие пленки сополимеров с очень редкой пространственной сеткой. Поэтому представляло интерес изучить оптико-механические свойства блочных образцов, степень спишивания которых варьируется в широких пределах.

Экспериментальная часть

Сополимеры MMA с ДМЭГ получали путем термической сополимеризации мономеров, предварительно промытых щелочью и водой и перегнанных затем под вакуумом. Сополимеризацию проводили в плоских формах из зеркального стекла. Содержание тетрафункционального компонента изменяли в пределах 1—10 мол.% (2—18 вес.%).

Полученные сополимеры* характеризовали конверсией, определяемой путем экстракции этанолом. Известно, что присутствие низкомолекулярных примесей существенно влияет на упругие и фотоупругие свойства полимеров за счет пластификации, эффектов формы и т. п.

В нашем исследовании применяли образцы, в которых содержание растворимых веществ (включая несшитый полимер) не превышало 2—3% — величины, обычной для процессов трехмерной сополимеризации. Максимальные степени превращения реализовывались при проведении конечной стадии полимеризации при 140° в течение 16 час.

Из полученных блоков вырезали образцы со средними размерами $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$, которые подвергали термомеханическому исследованию для определения температуры перехода T_c (напряжение 1,2—1,4 kg/cm^2 ; скорость нагревания 1 град/мин; измерение деформаций микроскопом с точностью 20 μm). На таких же образцах определяли модуль высокогоэластичности, для чего по результатам измерения «замороженных» деформаций строили зависимости $\sigma - e$ (линейные). Модуль упругости в стеклообразном состоянии находили по углу наклона диаграмм сжатия цилиндри-

* Они обозначены буквами МД с указанием цифры, соответствующей мольному содержанию ДМЭГ, например МД-1, МД-3 и т. д.

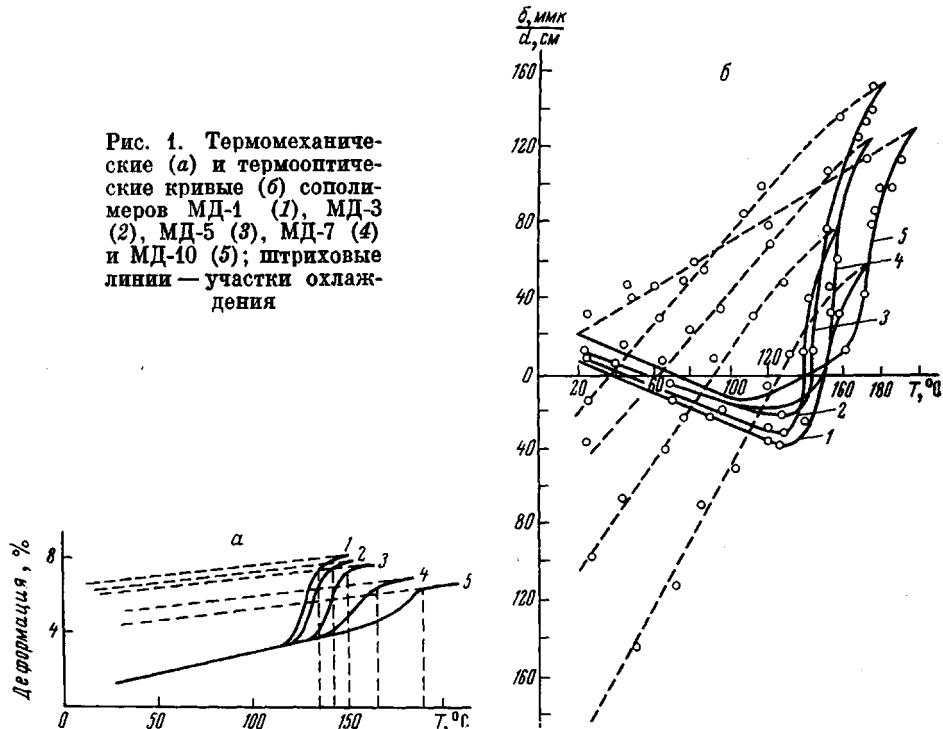
ческих образцов при скорости деформирования $0,056 \text{ мин}^{-1}$. Коэффициент фотоупругости в стеклообразном состоянии определяли на образцах в виде двусторонних лопаток по углу наклона зависимостей двулучепреломление — напряжение, снимавшихся при комнатной температуре (линейные).

Фотоэластическая константа обычно определяется измерением двулучепреломления, замороженного растягивающими нагрузками. Однако оптическая чувствительность ПММА очень мала, и поэтому необходимые для обеспечения приемлемой точности измерений разности хода можно получить только при достаточно больших удлинениях (разности хода определяли компенсатором СКК-2, который для малых величин дает существенную погрешность). Но так как при высоких температурах в высокоэластическом состоянии прочность сополимеров незначительна, получить большие деформации очень трудно — образцы разрушаются в месте их закрепления в зажимах. Поэтому нами была использована методика замораживания двулучепреломления в дисках, сжимаемых по диаметру [11]. На этих же дисках снимали термооптические кривые, т. е. зависимости разности хода от температуры при постоянной скорости ее изменения ($1 \text{ град}/\text{мин}$).

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, а, кривые имеют два линейных участка, характеризующих, в основном, термическое расширение в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, и переходный участок. Температура, соответ-

Рис. 1. Термомеханические (а) и термооптические кривые (б) сополимеров МД-1 (1), МД-3 (2), МД-5 (3), МД-7 (4) и МД-10 (5); штриховые линии — участки охлаждения



ствующая концу переходного участка, принималась нами за T_c . Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации сшивющего агента T_c растет. Одновременно понижается максимальная деформация, реализуемая в высокоэластическом состоянии, а также деформация, замороженная при охлаждении под нагрузкой (штриховые линии). Аналогичные закономерности наблюдались ранее [12, 13]. Очевидно, термомеханическое поведение спицовых сополимеров МД не содержит в себе каких-либо отклонений от существующих представлений о влиянии температуры на деформационные свойства полимеров трехмерной структуры.

Термооптическое поведение этих материалов, напротив, весьма специфично (рис. 1, б). Подобно линейному ПММА, для спицовых полимеров при нагревании наблюдается максимум отрицательного двулучепреломления,

за которым следует инверсия и рост положительной разности хода. Различие в плотностях спшивания не сказывается на форме термооптических кривых. В то же время можно заметить, что при переходе от менее спитых сополимеров к более спитым температура максимума понижается, хотя при этом, как отмечалось выше, T_c растет.

Заслуживает внимания ход кривых охлаждения (штриховые линии). Как видно, при замораживании двулучепреломление понижается. Для менее спитых сополимеров оно проходит через нуль. В сополимере МД-10 инверсия двулучепреломления не наблюдается (точнее она будет наблюдаться при более низких температурах). Таким образом, наличие большего числа поперечных связей приводит к замораживанию более положительного двулучепреломления.

Из рассмотрения кривых на рис. 1, б следует, что эффект «спшивания» не меняет качественно их специфического хода, присущего линейному полимеру, а приводит лишь к некоторому количественному смещению ряда характерных параметров (например, точка максимума, температура инверсии при охлаждении, величина замороженного эффекта). Поэтому для объяснения специфического хода кривых спитых полимеров можно прибегнуть к тем же допущениям, которые были приняты в отношении линейного ПММА [1–3, 14].

В частности, интерпретация наблюдавшихся явлений может быть основана на представлениях о внутреннем вращении в эфирной группе вокруг связей С—О и С—С, пропорциональном температуре и сообщающем структуре деформированного полимера положительную оптическую анизотропию. Ориентация основной цепи, напротив, приводит к появлению отрицательной анизотропии. Знак суммарного экспериментально измеряемого двулучепреломления определяется тем, какой из двух эффектов превалирует. Влияние спшивки в таком случае сводится к увеличению жесткости структуры, понижению способности цепей к деформации и соответственно уменьшению отрицательной компоненты анизотропии.

Для большинства высокомолекулярных соединений, как известно, температурные зависимости деформации и двулучепреломления по существу идентичны [13]. Для спитого, впрочем как и для линейного, ПММА они различны в принципе. Из сопоставления рис. 1, а и б видно, что температуры максимума термооптических кривых T_{\max} и T_c каждого типа сополимеров не совпадают. Ниже представлены значения этих параметров, откуда следует, что $T_c > T_{\max}$. Чем выше концентрация спиваемого агента, тем больше разница между ними.

Сополимер	МД-1	МД-3	МД-5	МД-7	МД-10
$T_c, ^\circ\text{C}$	134	139	145	156	193
$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	132	130	127	120	102

Таким образом, максимум на термооптических кривых не указывает на размягчение материала. Для сильноспитых систем он наступает даже гораздо раньше начала размягчения (начала скачка термомеханических кривых), еще в стеклообразном состоянии.

Рассмотрим теперь, каким образом изменения в составе и структуре сказываются на упругих и фотоупругих константах сополимеров.

Измерения показали, что модуль высокоэластичности $E_{\text{эл}}$ растет с повышением концентрации спивающего агента. Следовательно, плотность поперечных связей в материалах изменяется в том же направлении. Однако, как это наблюдалось и в отношении спитых винилароматических полимеров [7, 15], $E_{\text{эл}}$ и пропорциональный ему параметр $N_r = E_{\text{эл}} / 3kT$ (N_r — объемная концентрация цепей гауссовой сетки, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура) не пропорциональны содержанию спивающего агента.

На рис. 2 приведена соответствующая зависимость, из которой видно, что при $c \approx 5 \text{ мол. \%}$ N_r начинает резко возрастать. Здесь же приведена за-

висимость плотности N_t идеализированной тетрагональной сетки от c . Этот параметр определялся нами по формуле, предложенной Кувшинским с сотр. [11], исходя из предположений, что, во-первых, каждая молекула спивающего агента активно участвует в построении сетки, и, во-вторых, из каждого узла выходит четыре отрезка цепи основного мономера (т. е. узлом является короткая молекула спивателя). Из рисунка видно, что при небольших $c N_r < N_t$, а при больших — $N_r > N_t$.

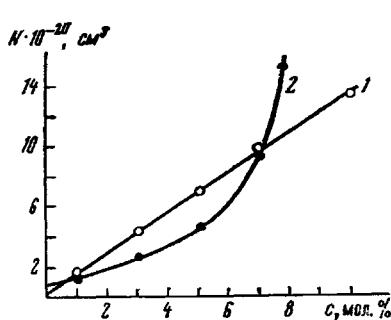


Рис. 2. Влияние концентрации спивающего агента на число цепей идеализированной N_t (1) и реальной N_r (2) сеток

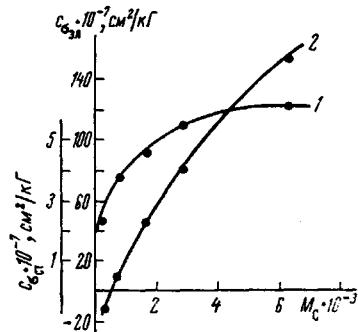


Рис. 3. Зависимость коэффициентов фотоупругости $C_{\sigma_{st}}$ (1) и фотоэластичности $C_{\sigma_{el}}$ (2) от E_{el}

Подобного рода зависимости уже обсуждались ранее [7, 15], и их объяснение для рассматриваемых материалов получили новое подтверждение. Они могут быть интерпретированы, исходя из известных представлений Флори о дефектности трехмерных полимерных структур. Преобладающим типом дефектов в нашем случае являются так называемые «петли» и «хвосты» (в области $N_r < N_t$), образующиеся вследствие неэффективного использования двойных связей ДМЭГ. По мере увеличения плотности спшивания (начиная с $c \approx 5$ мол. %) существенно возрастает доля «физических» узлов, образованных переплетениями цепей. В результате значения E_{el} и N_r имеют тенденцию к резкому возрастанию при увеличении концентрации спивателя. Характерно, что сополимер МД-10 оказался настолько спитым, что экспериментально определить его модуль оказалось невозможным. В области высокоэластического состояния (выше 200°) практически удавалось реализовать в нем очень маленькие деформации (погрешность их измерения велика), а большие деформации получить не удалось из-за низкой прочности материала при высоких температурах. Поэтому E_{el} этого сополимера определяли путем экстраполяции зависимости $E_{el} = f(c)$ ($c = 10$ мол. %).

Деформирование сополимеров МД при комнатной температуре происходит независимо от плотности сетки подобно деформированию стеклообразных линейных и пространственных материалов с переходом в вынужденно-эластическую область.

Степень спшивания, помимо ее влияния на T_c и E_{el} , влияет, правда, в различной мере и на фотоупругую $C_{\sigma_{st}}$ и фотоэластическую $C_{\sigma_{el}}$ константы сополимеров (соответственно в стеклообразном и высокоэластических состояниях).

Величины коэффициентов $C_{\sigma_{st}}$ сополимеров МД невелики и уменьшаются с увеличением содержания ДМЭГ от $6,1 \times 10^{-7}$ для материала МД-1 до $2,7 \times 10^{-7}$ см²/кг для материала МД-10. Знак постоянной для всех модификаций отрицательный. Но если малая величина и отрицательный знак $C_{\sigma_{st}}$ рассматриваемых спитых сополимеров не вызывает удивления, так как аналогичная картина наблюдается и для линейного полимера, то более чем двукратное изменение $C_{\sigma_{st}}$ при изменении состава сополимера нуж-

дается в объяснении. Действительно, ММА и ДМЭГ имеют родственное строение. Поэтому замена одного компонента на другой не должна, казалось бы, сказываться на величине коэффициента фотоупругости в стеклообразном состоянии. Такое поведение следовало бы еще ожидать и потому, что модули упругости материалов в стеклообразном состоянии примерно одинаковы. Имеются данные о том, что оптический коэффициент напряжений $C_{\sigma_{ст}}$ в статистических бинарных сополимерах типа стирол — а-метилстирол, стирол — ММА не является аддитивной величиной, и что ответственным за это является взаимодействие между соседними мономерными звеньями [5].

В нашем случае неаддитивность коэффициента фотоупругости также имеет место (так как $C_{\sigma_{ст}} \neq \text{const}$ для различных модификаций). Однако считать это результатом взаимного влияния соседних мономерных звеньев было бы недостаточным, ибо по существу при добавлении ДМЭГ к ММА дополнительные принципиально иные анизотропные группы в макромолекулы не вносятся. Поэтому можно предположить, что изменение $C_{\sigma_{ст}}$ с изменением состава сополимеров вызывается различием в плотности попечерных связей (помимо того, что с введением нового компонента может измениться поляризуемость всей системы). Характерно, что фотоупругая константа понижается с увеличением густоты структурной сетки полимера независимо от того, положительный знак у нее, как это имеет место в случае спицых полистирола и его аналогов [6, 7], или отрицательный (рассматриваемый случай). По-видимому, наличие мостичных связей повышает общую структурную жесткость системы, понижая тем самым возможность анизотропного ее изменения, что и сказывается на величине $C_{\sigma_{ст}}$.

Таким образом, для объяснения двойного лучепреломления полимеров в стеклообразном состоянии следует исходить из того, что известную роль в нем играет не только деформация валентных углов (атомарный эффект), но и способность отдельных цепей и их участков к деформациям энтропийной природы (ориентационный эффект). Доля последнего в общем эффекте, правда, не столь велика, как это имеет место для высокоэластического состояния.

В высокоэластическом состоянии фотоэластическая постоянная $C_{\sigma_{эл}}$ также изменяется с изменением состава сополимеров; с увеличением концентрации ДМЭГ $C_{\sigma_{эл}}$ уменьшается по абсолютной величине. Причем если до $c \approx 8$ мол. % $C_{\sigma_{эл}}$ отрицателен, то при больших содержаниях ДМЭГ знак этого коэффициента меняется на положительный.

В изученных пределах изменения концентрации ДМЭГ (1—10 мол. %) $C_{\sigma_{эл}}$ уменьшается от $-154 \cdot 10^{-7}$ для сополимера МД-1 до $-8 \cdot 10^{-7}$ для МД-7 и далее до $13 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{кГ}$ для МД-10. Таким образом, в высокоэластическом состоянии имеет место значительно более существенное влияние состава сополимеров на оптический коэффициент напряжений, чем в стеклообразном состоянии (для него, как было показано, $C_{\sigma_{ст}}$ изменяется примерно вдвое).

Совершенно аналогичная картина наблюдалась нами ранее на примере пространственных сополимеров стирола, хлорстирола и винилтолуола с ДМЭГ [7]. Но, если на перечисленных системах эффект понижения $C_{\sigma_{эл}}$ связан еще и с различием в поляризуемостях основных мономеров и ДМЭГ (известно, что оптическая анизотропия сегментов винилароматических полимеров довольно высока), то в рассматриваемых нами сополимерах МД этот эффект практически отсутствует. Поэтому уменьшение $C_{\sigma_{эл}}$ может быть связано в основном с трехмерной структурой сополимеров. Из коротких отрезков цепей образуются менее анизотропные клубки (структуры), чем из длинных гибких гауссовых макромолекул. Такой вывод представляется нам тем более правомерным, что он был получен в отношении другой

системы, состоящей из мономеров родственного строения,— сополимеров стирола и дивинилбензола [10, 16]. Фотоэластическая постоянная этого сополимера уменьшается почти вдвое при увеличении концентрации спшивателя в 4 раза. В то же время коэффициент C_{σ} практически не изменяется.

Аналогичная тенденция — понижение $C_{\sigma_{\text{эл}}}$ с ростом плотности сетки — была обнаружена для радиационно-спищих полиэтилена [9] и диенакрилонитрильных сополимеров [17], гелей поли-2-гидроксиэтилметакрилата [18] и некоторых других систем. Таким образом, эту закономерность можно считать общей, присущей широкому классу пространственных полимеров, независимо от способа получения трехмерной структуры, типа мостиных связей и знака оптической анизотропии.

Влияние спшивки на оптический коэффициент напряжения можно анализировать с помощью кривых, представленных на рис. 3. На оси абсцисс отложен внутрисеточный молекулярный вес M_c , вычисленный из экспериментально найденного модуля $E_{\text{эл}}$ по формуле кинетической теории идеальных эластомеров $M_c = 3\rho RT/E_{\text{эл}}$, где ρ — плотность, R — газовая постоянная. Можно видеть, что с уменьшением молекулярного веса участка цепи, заключенного между соседними узлами, $C_{\sigma_{\text{ст}}}$ и $C_{\sigma_{\text{эл}}}$ падают. Но если в стеклообразном состоянии при малой спшивке ($M_c > 4000$) $C_{\sigma_{\text{ст}}}$ практически не зависит от числа мостиных связей, то в высокоэластическом состоянии наблюдается существенная зависимость $C_{\sigma_{\text{эл}}}$ от M_c во всем изученном диапазоне плотностей сеток *.

Согласно статистической теории, $C_{\sigma_{\text{эл}}}$ не зависит от плотности сетки. Экспериментально найденная для блочного спищего ПММА зависимость $C_{\sigma_{\text{эл}}}$ от M_c свидетельствует, следовательно, о том, что сополимеры МД не подчиняются гауссовой статистике. На основании ряда исследований [7—9] можно считать, что $M_c \approx 15\,000$ является нижним пределом, при котором еще «работает» классическая теория фотоупругости. Полученные нами данные (M_c всех модификаций сополимеров менее 7000), таким образом, в известной мере подтверждают такую градацию.

По схеме, изложенной в [7], наши экспериментальные данные по $C_{\sigma_{\text{эл}}}$ были сопоставлены с теоретическими, рассчитанными по формуле Сандерса [9]. Анализ показал, что как и спищие винилароматические сополимеры, сополимеры МД не подчиняются соответствующей теории фотоупругости негауссовых сеток.

Выходы

1. В пространственных сополимерах метилметакрилата — диметакрилового эфира этиленгликоля (ММА—ДМЭГ) спшивка качественно не меняет специфического хода термооптических кривых, присущего линейному полиметилметакрилату (ПММА). Однако она приводит к некоторому количественному смещению ряда характерных параметров.

2. Температура перехода сополимеров не может быть определена по термооптическим зависимостям.

3. Плотность поперечных связей в сополимерах не прямо пропорциональна концентрации спишающего агента, что характеризует наличие в сетке структурных дефектов.

4. В более спищих сополимерах «замораживается» более положительное двулучепреломление. Знак фотоэластической константы зависит от состава сополимера.

* Разумеется, вычисление M_c по формуле, справедливой только для негауссовых сеток, может привести лишь к приближенным величинам. Но надежные способы определения истинных плотностей спшивания в блочных нерастворимых полимерах нам неизвестны.

5. Величины fotoупругой $C_{\sigma_{ст}}$ и fotoэластической $C_{\sigma_{ал}}$ постоянных понижаются с ростом степени спивания. Понижение второй из них выражено особенно сильно, что объясняется влиянием малой длины образующих сетку цепей.

6. Fotoэластическое поведение блочных сополимеров ММА—ДМЭГ не описывается теориями гауссовых и негауссовых сеток.

Научно-исследовательский институт
горной геомеханики
и маркшейдерского дела

Поступила в редакцию
3 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 38, 97, 1958.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
3. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Е. П. Воробьев, Н. Н. Сапрыкина, Л. И. Мезенцева, Высокомолек. соед., А9, 1280, 1967.
4. О. Н. Трапезникова, М. Н. Журина, Ж. физ. химии, 34, 1472, 1950.
5. I. F. Rudd, R. D. Andrewst, J. Appl. Phys., 31, 818, 1960.
6. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А10, 41, 1968.
7. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1970, 3.
8. D. W. Saunders, Trans. Faraday Soc., 52, 1414, 1956.
9. D. W. Saunders, Trans. Faraday Soc., 52, 1425, 1956.
10. Z. Tuzi, K. Kawata, J. Horigi, Brit. J. Appl. Phys., 9, 173, 1958.
11. М. Фрохт, Фотоупругость, т. 1, Гостехтеориздат, 1948.
12. С. К. Захаров, Л. И. Медведева, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 7, 1554, 1965.
13. М. С. Злотников, Труды ВНИМИ, 67, 81, 1967.
14. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., 7, 817, 1965.
15. И. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 7, 239, 1965.
16. K. Kawata, Z. Tuzi, 3 Japan National. Congress Applied Mechanics, 1953, 91, 1954.
17. N. K. Kalfoglou, H. L. Williams, J. Macromolec. Sci., B4, 381, 1970.
18. M. Ilavsky, W. Prins, Macromolecules, 3, 425, 1970.

PHOTOELASTICITY OF CROSS-LINKED POLY(METHYL METHACRYLATE)

M. S. Zlotnikov

Summary

The effect of cross-linking on the thermomechanical and thermooptical behavior of three-dimensional copolymers of methyl methacrylate with ethylene glycol dimethacrylate has been studied. The elastic and photoelastic constants of copolymers have been determined. The peculiarities of the effect of the structure on the constants in the glassy and high-elastic states have been considered.
