

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 11

УДК 541.64:547.1'128:535.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ПЛЕНКАХ
ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИФЕНИЛБУТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

*А. Н. Черкасов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова,
Г. А. Андрианов, В. Н. Цветков*

Исследованы фотоупругость и механические свойства циклолинейного полифенилсилесквиоксана (ПФС), циклолинейных полифенилизобутилсилесквиоксанов (ПФБС) с соотношением фенильных и изобутильных групп 3:1, 2:1, 1:1 и циклолинейного поли-3-метилбутен-1-силесквиоксана (ПМБС). Обнаружено, что предел вынужденной высокоэластичности для образцов ПФБС сдвинут в область меньших напряжений и более низких температур по сравнению с ПФС. Для всех образцов имеют место локальная оптическая упорядоченность и сложный характер зависимости двойного лучепреломления Δn от напряжения p . Проведена количественная оценка степени упорядоченности в анизотропных участках пленок, которая на 2 порядка меньше, чем для нематического жидкого кристалла. Показано, что изменение ориентационного порядка в исследованных образцах в области малых напряжений (начальный эффект в кривых $\Delta n = f(p)$) сопровождается изменением их деформационных свойств в той же области p .

При исследовании фотоэластического эффекта в пленках циклолинейного полифенилсилесквиоксана (ПФС) обнаружена сложная зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения p [1]. Так, в области малых растягивающих напряжений ($10^5 < p < 10^6$ дин/ cm^2) незначительное увеличение нагрузки приводит к резкому возрастанию отрицательного двойного лучепреломления (начальный эффект). Этот эффект связан с изменением ориентации существующих в пленке упорядоченных структур. В области средних напряжений ($p \approx 10^6 - 10^7$ дин/ cm^2) фотоэластический эффект имеет атомарную природу, а при повышении нагрузок ($p \geq 10^8$ дин/ cm^2) возникает явление вынужденной высокоэластичности [2, 3], сопровождающееся возрастанием отрицательного двойного лучепреломления за счет ориентации молекулярных цепей [1].

В настоящей работе исследованы фотоупругие свойства других лестничных полисилоксанов — производных ПФС, в молекулах которого фенильные циклы были частично заменены на алифатические (изобутильные) радикалы. Мольное соотношение фенильных и изобутильных групп в циклолинейных полифенилизобутилсилесквиоксанах (ПФБС) составляло 3:1, 2:1 и 1:1. В качестве образца, в котором фенильные группы полностью отсутствуют, использовали циклолинейный поли-3-метилбутен-1-силесквиоксан (ПМБС). Цель работы — определение того, в какой степени обнаруженные для ПФС особенности фотоупругого поведения характерны для других лестничных полимеров и какова их связь со строением боковых радикалов.

Кроме того, одновременно с фотоупругостью изучали деформационные свойства исследованных пленок, а также ПФС для установления корреляции между оптическими и механическими свойствами (в условиях одинаковых напряжений) полимеров лестничного типа.

Методика эксперимента

Исследованные образцы ПФБС и ПМБС синтезировали по способу, описанному в работе [4].

Приготовление пленок производили отливкой на стекле при медленном испарении растворителя [1]. Установку для изучения фотоупругости, описанную в работе [1], снабжали приспособлением для измерения деформации, которое состояло из горизонтального микроскопа (МГ) и шкалы, прикрепленной к верхнему зажиму. Определение деформаций проводили с точностью $3 \cdot 10^{-3}$ мм, что при средней длине пленок 10 мм давало относительную погрешность $3 \cdot 10^{-2}\%$. Изучавшиеся деформации не превышали 3,5%. Величины модуля Юнга E_0 , приведенные в таблице, определяли по линейной части зависимости относительной деформации $\alpha = \Delta l/l$ от напряжения. При исследовании механических свойств пленок ПМБС наблюдалось резкое возрастание E_0 после нагревания пленок до $120\text{--}130^\circ$, что свидетельствовало о сплавке, происходящей в полимере при повышенных температурах. Разрывную прочность пленок p_0 оценивали при 120° (таблица).

Результаты и их обсуждение

При исследовании фотоупругости образцов ПФБС разной степени замещения было обнаружено, что зависимость Δn от p имеет для них вид, аналогичный зависимости Δn от p для ПФС. Из рис. 1, а видно, что при

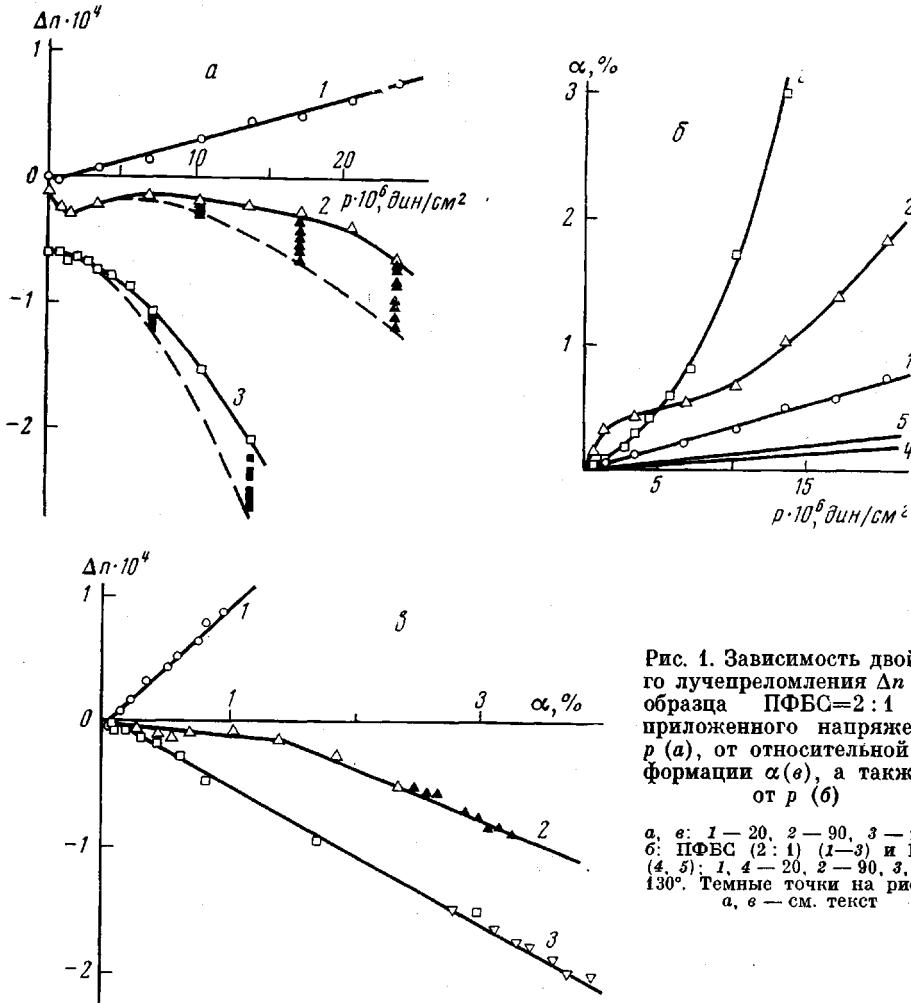


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn для образца ПФБС=2:1 от приложенного напряжения p (а), от относительной деформации α (в), а также α от p (б)

а, в: 1 — 20, 2 — 90, 3 — 130°;
б: ПФБС (2:1) (1—3) и ПФС (4, 5); 1, 4 — 20, 2 — 90, 3, 5 — 130°. Тёмные точки на рис. 1,
а, в — см. текст

20° (кривая 1) зависимость Δn от p для образца ПФБС (2:1) определяется положительным атомарным эффектом. Для кривой 2, полученной при 90° , начальный (при малых p) отрицательный эффект обусловлен пе-

реориентацией упорядоченных структур, а при увеличении нагрузки атомарный эффект подавляется отрицательным двойным лучепреломлением, вызванным ориентацией молекулярных цепей вследствие явления вынужденной высокоэластичности. При 130° (кривая 3) образец проявляет вынужденную высокоэластичность уже при малых нагрузках. Вообще следует отметить, что появление вынужденной высокоэластичности происходит для образцов ПФБС при меньших значениях напряжений и более низких температурах чем для ПФС. Это связано прежде всего с ухудшением механических свойств этих образцов при увеличении степени замещения фенильных циклов [2]. Модуль Юнга, определенный при 20° , при переходе от ПФС к ПФБС (1:1) уменьшается в шесть раз (таблица), что свидетельствует о более легкой деформируемости пленок ПФБС, а следовательно, и более легкой ориентации их молекулярных цепей вдоль оси вытяжки. Смещение предела вынужденной высокоэластичности в область более низких температур вызвано увеличением температурной зависимости модуля Юнга со степенью замещения. Это наглядно видно из рис. 1, б, где представлены зависимости относительной деформации от напряжения для образца ПФБС (кривые 1–3 соответствуют кривым 1–3 рис. 1, а). На этом же рисунке для сравнения нанесены зависимости α от p для образца ПФС.

При исследовании пленок в состоянии вынужденной высокоэластичности наблюдается, как известно [1], сильная релаксация двойного лучепреломления, что практически делает невозможным применение фотоэластического коэффициента $\varepsilon = \Delta n/p$ для количественной характеристики явления. Например, на рис. 1, а нанесены значения Δn , измеренные при релаксации пленки с интервалом в 1 мин. (темные точки). Видно, что кривая Δn от p сильно зависит от скорости измерения (пунктир). Поэтому при исследовании полимеров в состоянии вынужденной высокоэластичности удобнее пользоваться деформационно-оптическим коэффициентом $D = \Delta n / (\lambda^2 - \lambda^{-1})$ ($\lambda = 1 + \alpha$). Нетрудно видеть, что для малых деформаций $D = \Delta n / 3\alpha$. В частности, для высокоэластической деформации выражение для D будет иметь вид

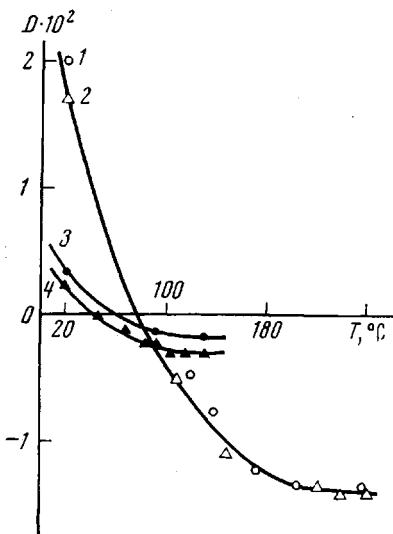


Рис. 2. Зависимость деформационно-оптического коэффициента D от температуры для ПФС (1); ПФБС (3:1) (2); ПФБС (2:1) (3) и ПФБС 1:1 (4)

где \bar{n} — средний показатель преломления образца, N_c — число субцепей в единице объема, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — сегментная анизотропия.

На рис. 1, в приведены зависимости двойного лучепреломления от относительной деформации для ПФБС (2:1), полученные по значениям Δn и α из рис. 1, а, б. Зависимости Δn от α , как следует из рис. 1, в, линейные во всей области деформаций (кроме области начального эффекта) и включают в себя также релаксационные значения Δn и α (темные точки). Наклон зависимостей Δn от α определяет деформационно-оптический коэффициент. Как видно из рис. 2, с повышением температуры величина деформационно-оптического коэффициента падает, достигая насыщения D_0 , что можно приписать окончанию перехода от механизма атомарного двойного лучепреломления к ориентации сегментов при деформации, обусловленному вынужденной высокоэластичностью.

Обращает на себя внимание различие в значениях D_0 для ПФС и ПФБС=3:1, с одной стороны, и ПФБС (2:1 и 1:1) — с другой. Поскольку их сегментные анизотропии близки (таблица), различие может быть вызвано разным числом субцепей в единице объема. Это подтверждается значением E_0 для ПФС и ПФБС разного состава, величины которых при высокомодульной деформации непосредственно связаны с N_c [5] соотношением $E_0 = \gamma RT N_c$, где γ — числовой коэффициент, величина которого зависит от структуры сетки. Значения модулей Юнга E_0^T для исследованных образцов, определенные при температурах, соответствующих состоянию их вынужденной высокомодульной эластичности (250° для ПФС и ПФБС=3:1 и 130° для ПФБС (2:1 и 1:1)), приведены в таблице.

Как отмечено в работе [1], при наблюдении в поляризационный микро-

Механические и оптические характеристики исследованных лестничных полисилоксанов

Образец	E_0	E_0^T	p_0	$D_0 \cdot 10^2$	$\Delta n_{\text{сп}} \cdot 10^4$	$\alpha_1 - \alpha_2 \cdot 10^{25}$, см^3	$(\alpha_{ } = \alpha_{\perp}) \cdot 10^{25}$, см^3	$S_{\text{ст}} \cdot 10^2$	$S_{\text{вз}} \cdot 10^2$
	nГ/см^2	Г/см^2	см^{-3}			см^{-3}	см^{-3}		
ПФС	120	40	4,0	-1,3	4,5	-1800[8]	-23[8]	0,7	0,13
ПФБС (3:1)	72	25	1,3	-1,4	4,2	-1300*	-24**	0,6	0,08
ПФБС (2:1)	30	10	0,6	-0,2	1,5	-1500 *	-24**	1,5	0,05
ПФБС (1:1)	20	2	0,2	-0,3	0,5	-800[8]	-23[8]	0,2	0,02
ПМБС	47		0,3		1,3	-700[8]	-6,5[8]		0,15
	(50 ***)								

* Измерено Г. М. Павловым.

** Взято среднее значение между значениями для ПФС и ПФБС (1:1).

*** После прогревания пленки до 130°.

скоп в пленках ПФС, не подверженных внешним воздействиям, были обнаружены оптически неоднородные участки размером до 1 мм^2 . Наличие «спонтанного» двулучепреломления $\Delta n_{\text{сп}}$ в этих областях свидетельствует о существовании локальной упорядоченности молекулярных цепей друг относительно друга. Аналогичные участки с $\Delta n_{\text{сп}} \neq 0$ были обнаружены и в пленках ПФБС и ПМБС. Максимальные значения спонтанного двулучепреломления, наблюдавшиеся в исследованных пленках, приведены в таблице.

Можно оценить степень порядка в анизотропных участках пленок с помощью обычного параметра упорядоченности $S = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$, где θ — угол между направлением сегмента (или части цепи) и осью порядка, а усреднение проводится по всем сегментам (или частям цепей) анизотропного участка. Чтобы провести такую оценку, мы предположили, что соотношение между двойным лучепреломлением пленок и степенью порядка в них при деформации в состоянии вынужденной высокомодульной эластичности такое же, как между спонтанной анизотропией и степенью порядка в анизотропном участке. Математически такое предположение можно записать в виде

$$\Delta n_{\text{сп}} = D_0 \cdot 3\alpha_0, \quad (2)$$

где α_0 — относительная деформация образца, создающая двойное лучепреломление, равное спонтанному, и упорядоченность, равную упорядоченности анизотропного участка.

Не обсуждая деталей механизма ориентации сегментов в процессе деформации пленок, обладающей вынужденной высокомодульной эластичностью, рассмотрим два крайних случая: стеклообразное и высокомодульное состояния образца. Для стеклообразного состояния удобно воспользоваться моделью, предложенной Куном и Грюном [6]. Модель представляет собой

деформируемое тело, содержащее анизотропные элементы (сегменты или части цепи), ориентированные хаотически. При деформации анизотропные элементы поворачиваются независимо друг относительно друга к оси деформации, создавая макроскопическую упорядоченность. Распределение анизотропных элементов тела по углу ϑ (между направлением элемента и осью вытяжки) описывается следующей формулой:

$$f(\vartheta, \lambda) d\vartheta = A \frac{\lambda^{3/4} \sin \vartheta}{[\lambda^{-3/4} \cos^2 \vartheta + \lambda^{3/4} \sin^2 \vartheta]^{1/2}} d\vartheta \quad (3)$$

или, ограничиваясь случаем малых деформаций $\lambda = (1+\alpha)_{\alpha \rightarrow 0}$, получаем

$$f(\vartheta, \lambda) d\vartheta = A \frac{(1 + 3\alpha/4) \sin \vartheta}{\left(1 + \frac{3}{2}\alpha \cos \vartheta\right)^{1/2}} d\vartheta \quad (4)$$

Определяя постоянную A из условий нормировки, окончательно имеем

$$f(\vartheta, \lambda) d\vartheta = \frac{1}{(2 - 3\alpha/2)} \left(\sin \vartheta + \frac{9}{4} \alpha \cos 2\vartheta \cdot \sin \vartheta \right) d\vartheta \quad (5)$$

Средний квадрат косинуса ϑ определится как

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \vartheta} &= \frac{1}{(2 - 3\alpha/2)} \left(\int_0^\pi \sin \vartheta \cdot \cos^2 \vartheta \cdot d\vartheta + \frac{9}{4} \alpha \int_0^\pi \cos 2\vartheta \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \right) = \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{5} \alpha \end{aligned} \quad (6)$$

Откуда для параметра S получаем

$$S = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \vartheta} - 1) = \frac{3}{5} \alpha = \frac{1}{5} \frac{\Delta n_{\text{сп}}}{D_0} \quad (7)$$

Для высокоэластического состояния можно непосредственно воспользоваться выражением для S , полученным в работе [7]

$$S = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \vartheta} - 1) = \frac{1}{N} \frac{3}{5} \alpha, \quad (8)$$

где N — число сегментов в субцепи.

Заменяя N отношением N_s/N_c (N_s — число сегментов) и считая $N_s = \rho/m_0 s_0$ (ρ — плотность полимера, m_0 — масса мономерного звена, s_0 — число мономерных звеньев в сегменте Куна), а также используя равенство (1), получаем

$$S = \frac{m_0}{\rho (a_{\parallel} - a_{\perp}) (2/45) \pi [(\bar{n}^2 + 2)^2 / \bar{n}]} \cdot \frac{\Delta n_{\text{сп}}}{5}, \quad (9)$$

где $a_{\parallel} - a_{\perp} = \frac{a_1 - a_2}{S}$ — разность поляризуемостей мономерного звена.

Таким образом, по формулам (7) и (9) можно оценить степень порядка в анизотропных участках пленок исследованных лестничных полимеров, используя экспериментальные значения спонтанных оптических анизотропий этих участков и деформационно-оптических коэффициентов D_0 .

Оцененные таким образом значения S в предположении о стеклообразном $S_{\text{ст}}$ и высокоэластическом $S_{\text{вз}}$ механизмах ориентации цепей даны в таблице. Видно, что значения эти для анизотропных участков пленок очень малы. Они примерно на 2 порядка меньше значений S для нематического жидкого кристалла ($S \approx 0,5$), что свидетельствует о слабой упорядоченности в анизотропных участках пленок исследованных лестничных полимеров.

Существующая в этих участках упорядоченность заключается, как уже говорилось, в преимущественной ориентации молекулярных цепей вдоль некоторого направления (упорядоченные структуры). Под действием малых напряжений происходит резкое изменение степени упорядоченности,

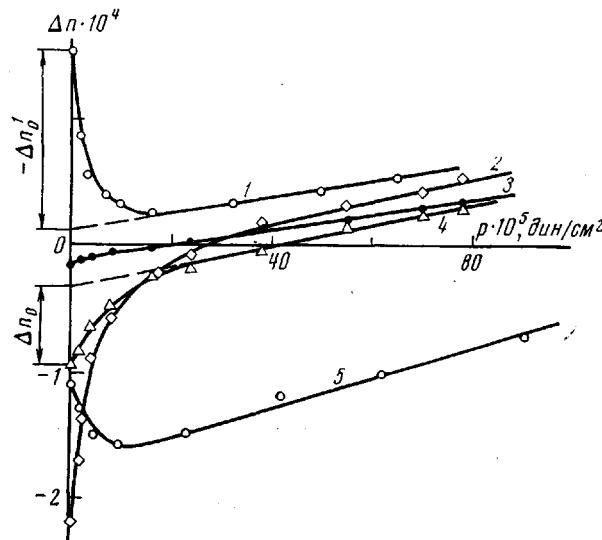
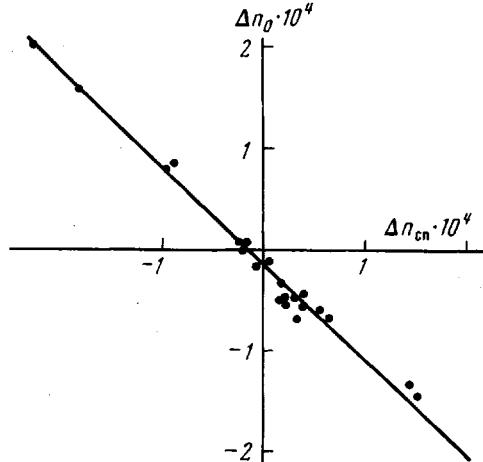


Рис. 3. Зависимость Δn от p при 20° для пленок ПФС с различными значениями спонтанной анизотропии $\Delta n_{\text{сп}}$

$$\Delta n_{\text{сп}} \cdot 10^{-4} = 1,56 \text{ (1)}; 2,2 \text{ (2)}; 2,56 \text{ (3)}; 0,95 \text{ (4)} \text{ и } 1,1 \text{ (5)}$$

Рис. 4. Зависимости максимальной анизотропии начального эффекта от величины спонтанной анизотропии для пленок ПФС при температурах от 20 до 100°



проявляющееся в существовании начальных эффектов в зависимостях Δn от p . На рис. 3 представлены типичные зависимости Δn от p в области малых напряжений, полученные для пленок ПФС с различными значениями спонтанной анизотропии. В качестве характеристики начального эффекта была выбрана максимальная величина его анизотропии Δn_0 , которую определяли экстраполяцией линейной части зависимости Δn от p на ось Δn (рис. 3). Разнообразный характер зависимостей Δn от p в области малых деформаций трудно объяснить единым механизмом. Возможно, кроме механизма переориентации упорядоченных структур в направлении растя-

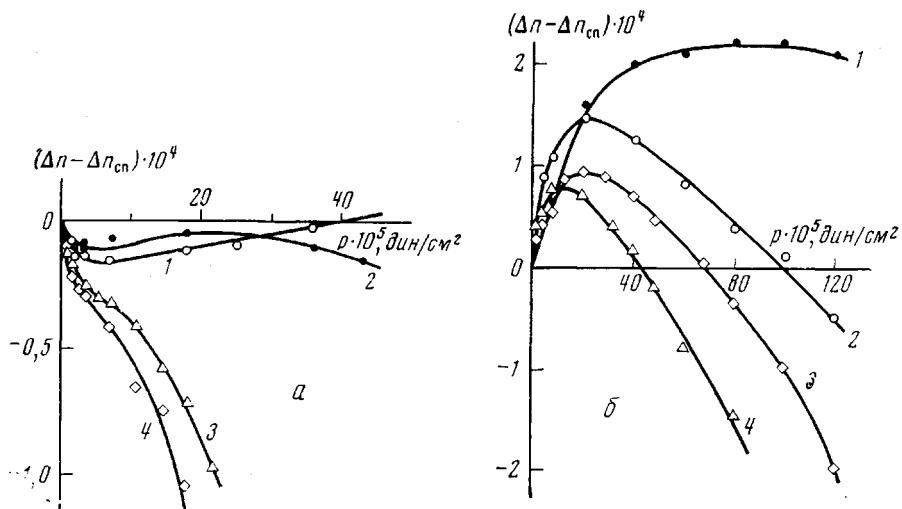


Рис. 5. Зависимости двойного лучепреломления $\Delta n - \Delta n_{\text{сп}}$ от приложенного напряжения для пленок ПФБС (1 : 1) (а) и ПФБС (3 : 1) (б):
 а: $\Delta n_{\text{сп}}=0$ (1, 2, 4) и $-0.1 \cdot 10^{-4}$ (3); $T, ^{\circ}\text{C}$: 1 — 20, 2 — 68, 3 — 115, 4 — 132; б: $\Delta n_{\text{сп}} \cdot 10^{-4}$: 1 — 110, 2 — 175, 3 — 220, 4 — 240

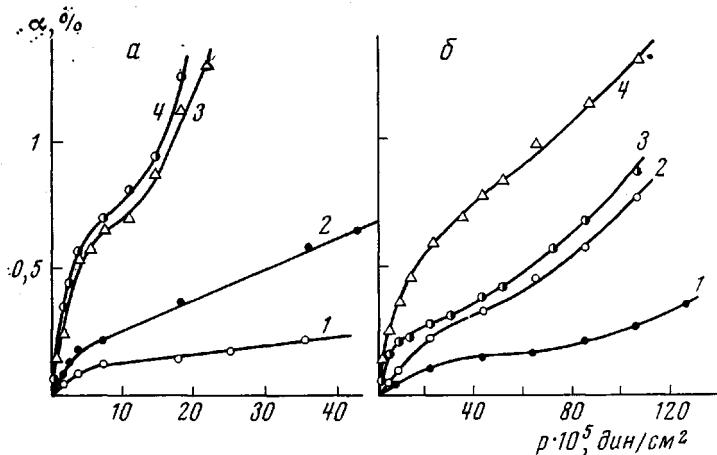


Рис. 6. Зависимости относительной деформации α от напряжения p для пленок ПФБС (1 : 1) (а) и ПФБС (3 : 1) (б); пояснения к кривым см. рис. 5

жения [1] имеет место и явление разупорядочивания (под действием малых напряжений) участков пленок, где имеется сильная ориентация молекулярных цепей.

При сопоставлении экспериментальных данных для пленок с различными значениями спонтанной анизотропии было обнаружено, что зависимость между значениями Δn_0 и $\Delta n_{\text{сп}}$ является линейной: $\Delta n_0 + \Delta n_{\text{сп}} = \text{const}$. Это иллюстрирует рис. 4, где нанесены значения Δn_0 в зависимости от $\Delta n_{\text{сп}}$ для фракций ПФС, определенные для температур от 20 до 100°. Другими словами, изменение упорядоченности в исследуемой пленке под действием малых напряжений, характеризуемое величиной анизотропии начального эффекта Δn_0 , равно, с точностью до постоянной, исходной упорядоченности, определяемой величиной $\Delta n_{\text{сп}}$.

Аналогичные зависимости Δn_0 от $\Delta n_{\text{сп}}$ наблюдались и для образцов ПФБС (рис. 5). Видно, что в случае малой спонтанной анизотропии начальные эффекты отрицательны, а для $\Delta n_{\text{сп}} \ll 0$ они положительны.

При параллельном исследовании механических свойств пленок ПФС и ПФБС в области малых напряжений было замечено, что существование начальных эффектов в кривых $\Delta n=f(p)$ сопровождается при тех же напряжениях нелинейностями кривых относительная деформация — нагрузка. Так, на рис. 6 представлены зависимости α от p для пленок ПФБС (1 : 1 и 3 : 1), соответствующие кривым $(\Delta n - \Delta n_{\text{сп}}) = f(p)$ на рис. 5 (см. также рис. 1, а, б). Как видно из сопоставления этих рисунков, начальные эффекты зависимости Δn от p сопровождаются возрастанием деформации в области малых напряжений, связанными с дополнительным растяжением пленки за счет переориентации упорядоченных структур.

Авторы выражают благодарность Э. П. Астапенко за проведение ряда фотоэластических измерений ПФС, а также Г. М. Павлову за определение сегментной анизотропии образцов ПФБС (3 : 1 и 2 : 1).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972.
2. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. П. Кеачев, Н. Н. Макарова, Г. Н. Козлова, Высокомолек. соед., B12, 875, 1970.
3. Ю. С. Лазуркин, Г. М. Бартенев, Г. П. Ушаков, М. В. Воеводская, Высокомолек. соед., 6, 504, 1964.
4. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625; Высокомолек. соед., A12, 663, 1970.
5. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. W. Kuhn, F. Grün, Colloid-Z., 101, 248, 1942.
7. R. J. Roe, W. R. Krigbaum, J. Appl. Phys., 35, 2215, 1964.
8. В. Н. Цветков, К. Н. Андрианов, Н. Н. Макарова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штениникова, Европ. Polymer J., 9, 27, 1973.