

УДК 541(64+14)

**ФОТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**  
**В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ**

*Чистяков Е. В., Зуев Б. М., Губанов Э. Ф.,  
Диколенко Э. П.*

Изучено влияние собственной анизотропии поляризуемости пластификатора на суммарный фотоупругий эффект системы полимер — пластификатор в стеклообразном состоянии. Представлены результаты, полученные при исследовании двойного лучепреломления линейных и пространственно-сетчатых полимеров, пластифицированных эфирами различного химического строения.

Экспериментальными исследованиями показано, что пластификаторы оказывают существенное влияние на фотоупругие свойства полимеров [1]. Однако их действие на оптическую чувствительность прозрачных материалов изучено пока недостаточно. В настоящей работе этот вопрос обсуждается на основании данных, полученных при исследовании модельных пластифицированных систем поляризационно-оптическим методом в области температур значительно ниже  $T_c$ . В стеклообразном состоянии механизм распределения напряжений в полимере определяется главным образом межмолекулярным взаимодействием. Поэтому, изучая изменение двойного лучепреломления для этого состояния в зависимости от химического строения и количества введенного пластификатора, можно, во-первых, выяснить влияние собственной анизотропии поляризуемости пластификатора на суммарный фотоупругий эффект системы полимер — пластификатор, а во-вторых, прямым наблюдением оценить роль межмолекулярного взаимодействия в этом эффекте. Для поляризационно-оптических методов изучения деформируемости полимерного тела эти сведения представляют определенный практический и теоретический интерес.

Исследовали ПММА, пластифицированный дибутиловыми эфирами щавелевой (ДБЩ), янтарной (ДБЯ), адипиновой (ДБА), пробковой (ДБП), орто- (ДБОФ), изо- (ДБИФ) и терефталевой (ДБТФ) кислот и полидикалилтерефталат (ПДТФ), пластифицированный дипропиоловыми эфирами янтарной (ДПЯ), орто- (ДПОФ) и терефталевой (ДПТФ) кислот. Кроме того, для некоторых сравнительных оценок фотоупругих свойств использовался полидикалилортофталат (ШДОФ), пластифицированный ДПОФ. Выбор объектов исследования основывался на желании проследить за влиянием пластификатора на двойное лучепреломление как линейных, так и пространственно-сетчатых полимеров. Чтобы получить более общую информацию, в число образцов линейного строения был включен ПММА — один из немногих полимеров, макромолекулы которого в стеклообразном состоянии проявляют двойное лучепреломление отрицательного знака.

Физико-химические константы мономеров и предельных эфиров соответствовали литературным данным [2—4]. Полимеризацию смеси мономера и пластификатора проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Ампулы предварительно обрабатывали бензольным раствором диметилдихлорсилина. Процесс полимеризации образцов ПММА начинали в присутствии 0,5% перекиси бензоила нагреванием в течение суток при 40°, а затем температуру повышали на 10° в сутки до 80°. Для завершения процесса отвердевания содержимое ампул выдерживали при 120° в течение 2 суток. Образцы ПДТФ и ПДОФ полимеризовали в присутствии 2%

перекиси третичного бутила. Минимальная остаточная ненасыщенность (в среднем до 10% по ИК-спектрам) была получена при следующем режиме нагревания: 70° — 2 суток, 100° — 2,5 суток, 120° — 2 суток и 130° — 0,5 суток.

Образцы для испытания вырезали из цилиндрических блоков в форме дисков, которые после обработки шлифованием и полированием имели диаметр  $d=18\pm0,01$  и толщину  $b=2\pm0,01$  мм. После термомеханической обработки, рекомендованной в работе [5], начальная оптическая разность хода  $\delta$  в образце не превышала  $1/50\lambda_{546}$ . Методика нагружения и измерения оптико-механических характеристик не отличалась от описанных в работе [4]. Температурные зависимости  $\varepsilon=\Delta d/d=f(t)$  и  $\delta=\varphi(t)$  измеряли в интервале температур 20—120°. При этом цена деления пинолей, фиксирующих перемещения горизонтального диаметра  $\Delta d$ , составляла 20 нм, а компенсатора оптической разности хода — 1 нм. Для образцов каждой серии испытания повторяли 2—3 раза, при этом отклонение отдельных измерений от среднего арифметического было не более 6%. Константу оптической чувствительности по напряжению (ОЧН) для дисковых образцов, деформированных сжимающей нагрузкой в направлении вертикального диаметра, определяли из уравнения [6]

$$C_\delta = \delta \pi d / 8P,$$

а модуль упругости при  $-120^\circ$  вычисляли по формуле [7]

$$E = P(v + 0,273) / \Delta db,$$

где  $v=0,3-0,32$  — коэффициент Пуассона,  $P$  — нагрузка, которая во всех опытах сохранялась равной 318 Н.

Температурные условия «чисто» упругого деформирования исследуемых образцов выбирали исходя из сравнительного анализа кривых изменения  $T_c$  и плотности  $\rho$  от концентрации пластификатора в системе и данных измерений  $\varepsilon=f(t)$  и  $\delta=\varphi(t)$  в области стеклообразного состояния.

Влияние пластификатора на первые две характеристики показано на рис. 1<sup>1</sup>. Экспериментальными исследованиями было также установлено, что вторые две функции с понижением температуры монотонно убывали, а в интервале температур  $-80$ — $-120^\circ$  изменялись линейно, причем при температуре  $-120^\circ$  деформация и разность хода после выдержки образца в течение 10 с под нагрузкой и при «мгновенной» разгрузке практически не отличались между собой. Сравнивая эти данные и данные рис. 1, можно допустить, что при температуре  $-120^\circ$ , т. е. ниже  $T_c$  на  $170$ — $220^\circ$  образцы деформировались по механизму, близкому к «чисто» упругому.

На рис. 2 приведены зависимости модуля упругости и ОЧН от мольной доли пластификаторов для образцов ПММА при  $-120^\circ$ . Как видно из рисунка (кривая 8), увеличение содержания пластификаторов до 0,1 мольных долей снижает модуль упругости в среднем на 20%, причем с изменением природы пластификатора отклонение от среднего значения модуля не превышает  $\pm 6\%$ . Если теперь обратить внимание на ОЧН, то можно заметить, что на этот параметр влияют природа пластификатора и его содержание в системе. Прежде всего из кривых 1—7 следует, что введение эфиров гомологического ряда жирных кислот и изомерного ряда фталевых кислот вносит положительный вклад в ОЧН системы и величина этого вклада зависит от собственной анизотропии поляризуемости молекул пластификатора. При этом зависимость ОЧН от мольной доли пластификаторов алифатической природы криволинейна, а ароматической удовлетворительно описывается линейной функцией. Вместе с тем пластификаторы алифатического ряда, обладая небольшой анизотропией поляризуемости, вносят небольшой вклад и в двойное лучепреломление системы.

<sup>1</sup>  $T_c$  определяли по термомеханическим кривым ( $P=0,3$  МПа), а  $\rho$  — гидростатическим взвешиванием.

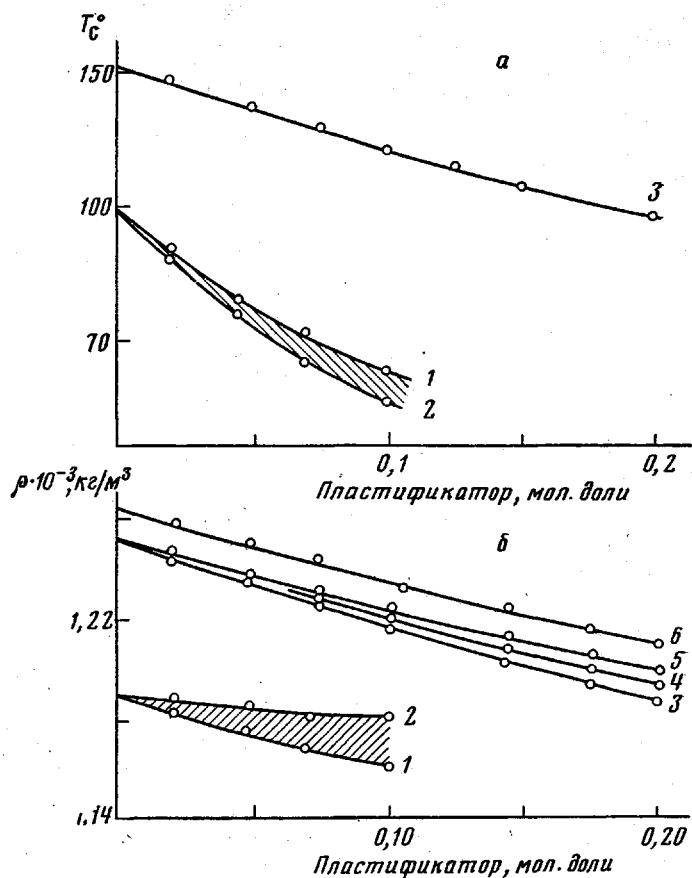


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования (а) и плотности (б) от состава смесей. а: ПММА – ДБЯ (1), ПММА – ДБОФ (2); ПДОФ – ДПОФ (3). Кривые смесей ПММА с ДБЩ, ДБА, ДБП, ДБИФ, ДБТФ располагаются внутри заштрихованной области; б: ПММА – ДБП (1), ПММА – ДБТФ (2); ПДТФ – ДПЯ (3), ПДТФ – ДПОФ (4), ПДТФ – ДПТФ (5); ПДОФ – ДПОФ (6). Кривые смесей ПММА с ДБЩ, ДБЯ, ДБА, ДБОФ, ДБИФ располагаются внутри заштрихованной области

Так, например, вклад ДБЩ составляет  $2,8 \text{ ТПа}^{-1}$ , а ДБЯ – еще меньше<sup>2</sup>  $\sim 2,65 \text{ ТПа}^{-1}$ . Однако последнее значение является несколько неожиданным, так как в кислотный остаток ДБЯ входят два этиленовых звена, а как видно из рис. 2, с дальнейшим увеличением звеньев  $-\text{CH}_2-$  величина вклада пластификатора в ОЧН системы возрастает и в случае ДБП становится равным  $3,6 \text{ ТПа}^{-1}$ . Это, вероятно, объясняется тем, что сочетание двух карбонильных групп с различным числом метиленовых звеньев приводит к конформациям, суммарная анизотропия поляризуемости которых не подчиняется правилу аддитивности.

В отличие от эфиров алифатического ряда, введение пластификатора с ароматическим кислотным остатком, обладающим высокой анизотропией поляризуемости, существенно повышает ОЧН системы (рис. 2, кривые 5–7). На эту характеристику влияет также и расположение эфирных групп в фенильном радикале. Как видно из рисунка, при переносе эфирной группы из *ortho*- в *para*-положение абсолютная величина ОЧН образцов изменяется в возрастающей последовательности  $6,5; 8,6$  и  $10 \text{ ТПа}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Для количественного сравнения рассматриваются системы, содержащие 0,1 мол. доли пластификатора.

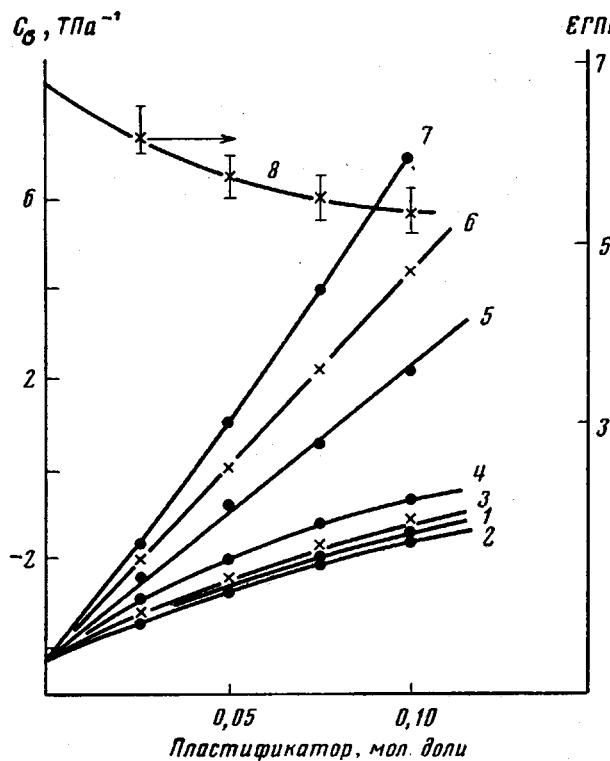


Рис. 2. Зависимость оптико-механических свойств от состава смесей при  $-120^{\circ}$ . ОЧН: ПММА – ДБЦ (1), ПММА – ДБЯ (2), ПММА – ДБА (3), ПММА – ДБП (4), ПММА – ДБОФ (5), ПММА – ДБИФ (6), ПММА – ДБТФ (7); среднее значение модуля упругости (8)

Подобное явление наблюдали ранее при исследовании изомерного ряда полидикалифталатов (ПДФ) [4], и поэтому полученный результат следует считать закономерным. А вот тот факт, что приведенная выше последовательность в относительных единицах (1; 1,32; 1,54) изменяется слабее описанной в работе [4] (1; 1,54; 2,05), является неожиданным. Одна из причин этого, возможно, заключается в особенности взаимодействия пластификатора с полимером, в результате чего влияние собственной анизотропии поляризуемости ДПОФ на суммарное двойное лучепреломление системы оказывается сильнее (в сравнении с ПДФ) его изомеров.

Этот вопрос подробно будет обсужден ниже. А сейчас обратимся к анализу характера изменения ОЧН пластифицированных систем на основе ПДТФ (рис. 3, кривые 1–3). Нетрудно видеть, что в случае полимера, проявляющего в стеклообразном состоянии двойное лучепреломление с положительным знаком, введение пластификаторов ДПЯ, ДПОФ, ДПТФ, собственная анизотропия которых положительна, приводит к снижению ОЧН системы. Этот результат в общем-то понятен для образцов с ДПЯ и ДПОФ, так как собственная анизотропия поляризуемости этих эфиров ниже собственной анизотропии поляризуемости межузловой цепи ПДТФ. А вот снижение ОЧН системы при введении ДПТФ является неожиданным хотя бы потому, что этот эфир представляет собой гидрированный мономер ДТФ – низкомолекулярный аналог межузловой цепи. В стеклообразном состоянии его присутствие, казалось бы, не должно оказывать заметного влияния на анизотропию поляризуемости смеси полимер – пластификатор.

В связи с этим мы провели дополнительные исследования замеченной «аномалии» на структурированных образцах ПДОФ, пластифицированных

ДПОФ. Как видно из рис. 3 (кривая 4), и в этом случае ОЧН системы уменьшается с увеличением в ней содержания пластификатора. В то же время, сравнивая кривые 1 и 4, можно заметить, что при одинаковом мольном содержании (0,2 моля) гидрированный мономер в образце ПДТФ снижает ОЧН на 16%, а в ПДОФ только на 12%. Последний результат, кстати сказать, согласуется с изложенным выше мнением о том, что влияние на суммарное ДВЛП системы ПММА-ДБФ ароматического пластификатора с эфирной группой в *ортого*-положении сильнее его изомеров.

Перейдем теперь к физической интерпретации полученных экспериментальных данных. В области исследованных температур внешнему си-

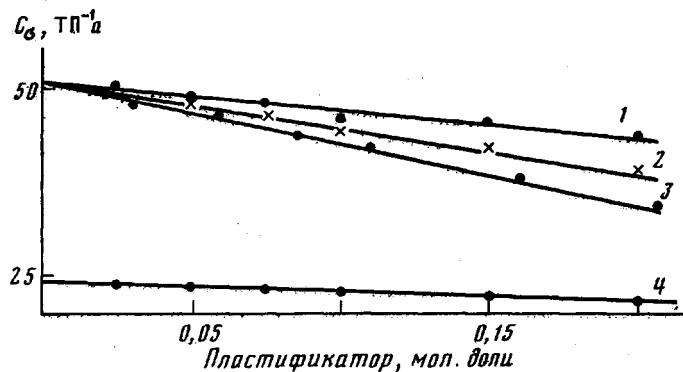


Рис. 3. Зависимость ОЧН от состава смесей ПДТФ - ДПТФ (1), ПДТФ - ДПОФ (2), ПДТФ - ДПЯ (3), ПДОФ - ДПОФ (4) при  $-120^{\circ}$

ловому полю, приложенному к образцу, противодействуют внутренние силы валентных  $\eta$  и межмолекулярных  $\beta$  связей, а также силы упругости валентных углов  $\gamma$  макромолекулы. Однако уровень сил упругости в полимерной системе неодинаков ( $\eta > \gamma > \beta$ ). Если в первом приближении принять  $\eta/\gamma \approx 10$ , а  $\gamma/\beta \approx 2,5$  [8], то можно полагать, что усилие в физической связи будет по крайней мере в 2,5 раза меньше, чем в химической. Исходя из этих соображений, в системе полимер - пластификатор следует рассматривать два варианта передачи напряжений: через физическую связь полимер - пластификатор и через химическую связь проходной макромолекулы<sup>3</sup>.

При передаче усилия через физическую связь основной вклад в деформацию вносится смещением атомов физической связи, а в макромолекуле и в молекуле пластификатора напряжения вызывают сравнительно небольшое искажение валентных углов и еще меньшее изменение длин ковалентных связей. Во втором варианте передачи напряжений через химическую связь деформация в проходной макромолекуле должна выбираться только за счет искажения углов и деформации химической связи, которые в этом случае будут играть большую роль, так как уровень напряжений в химической связи выше, чем в физической.

Таким образом, под действием напряжений как в физической, так и в химической связях увеличивается расстояние между ядрами атомов, в результате чего происходит механическая поляризация электронного облака и в связях возникает наведенный дипольный момент. Кроме того, напряжение вызывает искажение валентного угла, которое приводит к изменению направления химических связей в молекулярной системе координат, что отражается на дипольном моменте связи и на характере ее гибридизации. Следовательно, упругая деформация системы полимер - пластифи-

<sup>3</sup> Вариант физической связи макромолекула - макромолекула не дает дополнительной информации.

тор вызывает направленную механическую поляризацию электронов и в макромолекуле и в молекуле пластификатора. Причем вклад в двойное лучепреломление механической поляризации должен быть на порядок выше вклада от оптической поляризуемости. Это следует из того факта, что для полимеров коэффициент оптической чувствительности упругой деформации в среднем на порядок выше коэффициента оптической чувствительности высокоэластической деформации, который, как известно, пропорционален разности оптических поляризуемостей ( $\alpha_1 - \alpha_2$ )<sup>4</sup> сегмента макромолекулы [9].

Из приведенного рассуждения становится ясным, что при деформации физической связи оптическая анизотропия вызывается не только значительной поляризацией этой связи, но и поляризацией электронных облаков макромолекулы и молекулы пластификатора. Величина вклада, вызванного изменением состояния электронных облаков макромолекулы и молекулы пластификатора, очевидно, зависит от собственной анизотропии их звеньев. Поэтому в системе ПММА – пластификатор при отрицательной собственной анизотропии поляризуемости ПММА даже небольшое искашение валентных углов и связей молекулы пластификатора от усилия через физическую связь оказывает существенное влияние на суммарное двойное лучепреломление системы<sup>5</sup>.

В свете этих представлений становится также понятным почему в системах, пластифицированных гидрированными мономерами, суммарное двойное лучепреломление меньше того, которое имеет место в непластифицированном полимере. В этом случае молекула пластификатора хотя и имеет одинаковое строение с мономерным остатком межузловой цепи, но, взаимодействуя с сеткой через физические узлы, не в состоянии конкурировать с этим остатком по величине вклада в двойное лучепреломление. В то же время в изомерном ряду ароматических пластификаторов ДПОФ сильнее влияет на двойное лучепреломление системы по сравнению с ДПТФ по той причине, что при расположении эфирных групп в бензольном ядре под углом 60° усилие через физическую связь деформирует этот угол, тогда как в случае ДПТФ возможность такой деформации исключена.

Таким образом, из всего сказанного следует, что введенный в полимер пластификатор несомненно является компонентом, активно участвующим в распределении напряжений через межмолекулярное взаимодействие и способным внести свой вклад в суммарное двойное лучепреломление напряженного полимера, причем конечный результат этого вклада существенно зависит от соотношения между величинами анизотропии поляризуемости пластификатора и звеньев, составляющих макромолекулу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пригородский Н. И., Филимонова Е. Н. Оптически нечувствительный материал ОНС для объемных моделей с оптически чувствительными вклейками.—В кн.: Труды VII Всесоюзной конференции по поляризационно-оптическому методу исследований напряжений / Под ред. Пбен Х. К. Таллин, Изд-во АН ЭССР, 1971, т. 2, с. 95.
2. Словарь органических соединений / Под ред. Хейльброни И., Бенбери Г. М. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, т. 3, с. 322, 475, 647, 664.
3. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т. 2, с. 398, 778.
4. Зуев Б. М. Влияние строения мономерного звена на двойное лучепреломление молидиаллилфталатов.—Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 730.
5. Фрохт М. М. Фотоупругость. М.-Л.: Гостехиздат, 1948, т. 1, с. 351.

<sup>4</sup> При  $\alpha_1 \neq \alpha_2 = \alpha_3$ .

<sup>5</sup> Следует отметить, что в настоящее время в литературе не объясняется причина отрицательной разности хода для ПММА в области температур ниже  $T_c$ . Но можно думать, что это явление возникает в результате разориентировки угла между направлением суммарной составляющей дипольного момента звена макромолекулы и направлением его наибольшей оптической поляризуемости [10].

6. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Коргов А. А. Прибор для изучения релаксации и ползучести полимеров оптико-механическим методом.— В кн.: Исследования по теории пластин и оболочек. Казань: Изд-во КГУ, 1966, вып. 4, с. 550.
7. Зуев Б. М. Исследование некоторых термомеханических и оптических свойств полидиаллилфталатов: Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1968, с. 107.
8. Stockmayer W. H., Hecht C. E. Heat Capacity of Chain Polymeric Crystals.— J. Chem. Phys., 1954, v. 21, p. 1953.
9. Тураян А. В., Нетребко В. П., Рабинович А. Л. Методика экспериментального исследования зависимости эффекта двойного лучепреломления от упругой и высокозластической деформации для некоторых эпоксидных полимеров при комнатной температуре.— Механика полимеров, 1975, с. 923.
10. Волкенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 312.

Институт органической  
и физической химии  
им. А. Е. Арбузова КФ АН СССР

Поступила в редакцию  
11.VIII.1980

## PHOTOELASTIC PROPERTIES OF PLASTICIZED POLYMERS IN GLASSY STATE

*Tchistyakov Ye. V., Zuev B. M., Gubanov E. F.,  
Dikolenko E. P.*

### Summary

The influence of the proper anisotropy of polarizability of a plasticizer on the total photoelastic effect of the polymer / plasticizer system in glassy state has been studied. The results obtained by the birefringence method for linear and three-dimensional network polymers plasticized by esters of various chemical structure are discussed.