

УДК 541.64:593.3

**ФОТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Чистяков Е. В., Архиреев О. С., Зуев Б. М.

Изучено двойное лучепреломление в одноосноориентированном ПММА, вызванное нагружением образцов в стеклообразном состоянии. Нарастание анизотропных свойств полимера с увеличением степени вытяжки оценивалось коэффициентом оптической чувствительности по напряжению. Обнаружено существенное влияние на величину и знак двойного лучепреломления химических и физических связей, вносящих вклад в распределение напряжений по объему образца. Обсуждается природа отрицательной разности хода при упругом деформировании ПММА и причина изменения замороженной картины полос в материале с понижением температуры.

ПММА — один из немногих полимерных материалов, макромолекулы которого в стеклообразном состоянии проявляют двойное лучепреломление отрицательного знака. Двойное лучепреломление ПММА изучалось многими исследователями, однако в литературе до сего времени не приводится однозначного объяснения этого явления [1, 2]¹. Определенную ясность в данный вопрос может внести изучение двойного лучепреломления полимера в условиях модельных напряженных состояний, когда деформируются предварительно ориентированные и замороженные образцы с различной степенью вытяжки. Очевидно, нагружение замороженного образца вдоль оси ориентации вызывает двойное лучепреломление преимущественно деформацией химических связей, а в случае нагружения в направлении, перпендикулярном к ней,— деформацией физических узлов. Таким образом, следя за величиной двойного лучепреломления в нагруженном образце в указанных направлениях, можно, по-видимому, изучить особенности изменения его анизотропии поляризуемости и прямым наблюдением оценить роль основной цепи и межмолекулярного взаимодействия в этом эффекте, который, как известно, пропорционален действующему в системе напряжению. Следует сказать, что в настоящее время ориентированный ПММА нашел широкое применение как конструкционный материал, поэтому исследование его оптико-механических свойств представляет интерес и для практики.

ПММА получали блочной полимеризацией в плоских стеклянных формах, предварительно обработанных бензольным раствором диметилдихлорсилана. Полимеризацию проводили в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила в течение 12 сут при комнатной температуре, после чего температуру ступенчато повышали на 10 град/сут до 373 К. Для завершения полимеризации лист ПММА извлекали из формы и прогревали при 393 К в течение 2 сут. Характеристическая вязкость растворов ПММА в бензole $[\eta] = 0,252 \text{ м}^3/\text{кг}$, что соответствовало $M = 1,4 \cdot 10^6$. Температуры физических переходов, определенные термомеханическим методом при нагрузке $P = 1 \text{ Н}$, имели следующие значения: $T_c = 385$ и $T_g = 481 \text{ К}$.

Вырезанные из пластин двусторонние лопатки (с припуском на обработку) отжигали от остаточных напряжений в температурном режиме, рекомендованном в работе [3]. Отожженные образцы опиливанием по шаблону доводили до номинальных размеров и подвергали одноосному растяжению в термостате при 393 К под действием нагрузки, обеспечивающей заданную степень вытяжки в течение 5 мин. Затем деформированный образец охлаждали под нагрузкой до комнатной температуры. Степень вытяжки варьировали от 60 до 300%. Во всех замороженных образцах (матрицах) оптическая разность хода, отнесенная к единице их толщины, была пропорциональна степени вытяжки.

¹ Следует сказать, что авторы исследовали ПММА, пластифицированный дибутилфталатом.

Для исследования распределения напряжений по связям из матриц вырезали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером $2 \times 2 \times 18$ мм. Меньший размер выдерживали в допуске $\pm 0,1$ мм. Образцы вырезали таким образом, что у одной части (серия А) большее ребро совпадало с осью растяжения матрицы, а у другой (серия Б) оно располагалось перпендикулярно к этой оси. Далее образцы подвергали одноосному сжатию по площади малой грани в направлении большего ребра параллелепипеда, одинаковым во всех опытах грузом P , равным 76 Н. Двойное лучепреломление, вызванное в образцах этим грузом, измеряли компенсатором Солейля с ценой деления 1 нм при 153 К. При определении фотоупругих констант испытания повторяли на трех-четырех образцах и полученные данные усредняли. Просвечивание каждого образца проводили по двум направлениям: через грани, совпадающие с плоскостью матрицы (направление А1 и Б1), и через грани, образованные из толщины матрицы (направление А2 и Б2). При этом разность хода наблюдалась в средней части граней, где напряженное состояние было однородным. Оптическую чувствительность по напряжению C_σ вычисляли из уравнения

$$C_\sigma = \delta b / P,$$

где $\delta = (\delta_0 - \delta_x)$ — мгновенная разность хода, полученная вычитанием из суммарного эффекта δ_0 ориентационной составляющей δ_x , b — толщина образца. Результаты из-

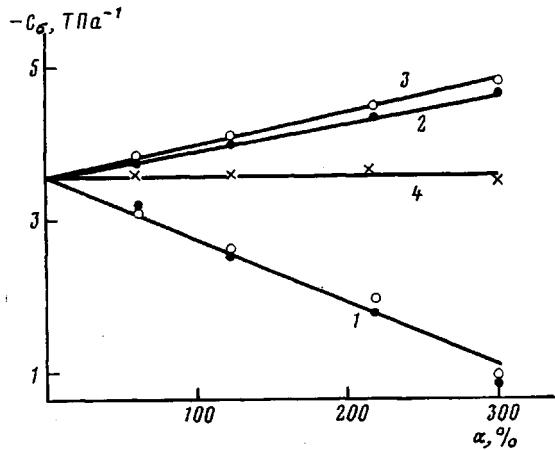


Рис. 1. Зависимость оптической чувствительности по напряжению образцов ПММА от степени вытяжки α и направления просвечивания при 153 К. 1 — просвечивание по направлению А, 2 — Б1, 3 — Б2, 4 — по всем направлениям суммарно

мерений представлены на рис. 1. Как видно, оптическая чувствительность при мгновенном деформировании во всех случаях имела отрицательный знак и линейно изменялась с увеличением степени вытяжки матрицы. В образцах серии А она практически не зависела от того, на какой грани наблюдалось двойное лучепреломление, что подтверждало корректность выполнения условий одноосного растяжения матриц.

По условиям опыта в серии А с увеличением степени вытяжки в поперечном сечении образца возрастают как концентрация ориентированных проходных макромолекул, так и средний косинус угла между направлением силового поля и осью эллипсоидов поляризуемости сегментов цепей. Все это приводит к тому, что проходные макромолекулы с увеличением степени вытяжки воспринимают все большую часть напряжений, разгружая межмолекулярные узлы, число которых в результате ориентации уменьшается². В этом случае предварительная ориентация макромолекул и связанное с ней перераспределение напряжений по связям создают условия для более отчетливого проявления фотоупругого эффекта, вызванного искажением валентных углов и деформацией ковалентных связей скелетных цепей. Если судить по наклону прямой 1 (рис. 1), то можно сказать, что с увеличением степени вытяжки этот фотоупругий

² Конформационные *геш-транс*-переходы здесь не рассматриваются, так как измерения разности хода проводили в течение 10 с после нагружения. При таких условиях испытаний вынужденная эластическая деформация развивалась незначительно и не вносила заметного вклада в двойное лучепреломление. Этот вклад не мог быть большим также и потому, что оптическая чувствительность по напряжению упругой природы на порядок выше чувствительности, вызванной перераспределением конформаций сегментов цепи.

эффект снижает оптическую чувствительность по напряжению. Поэтому естественно полагать, что оптическая чувствительность по напряжению скелетных цепей ПММА имеет положительный знак.

Для образцов серии Б основной вклад в деформацию, по-видимому, вносится смещением атомов физической связи диполь-дипольного типа между эфирными цепочками. Если обратить внимание на геометрию системы, то можно убедиться, что эллипсоид поляризуемости карбонильной группы эфирных цепочек должен вносить отрицательный вклад в двойное лучепреломление ПММА. Этот вывод подтверждается экспериментально: отрицательное значение оптической чувствительности по напряжению образцов серии Б возрастает прямо пропорционально степени их вытяжки (рис. 1, прямые 2 и 3). Прямая 3 построена по результатам исследований образцов Б2, в которых направления ориентации макроцепей и хода поляризованного луча совпадали. Как видно, оптическая чувствительность по напряжению этих образцов с вытяжкой изменяется сильнее по сравнению с чувствительностью образцов Б1 (прямая 2). Поскольку в объемах образцов Б1 и Б2 число эфирных цепочек, связанных физическими узлами, и число неориентированных макромолекул одно и то же, то естественно полагать, что различия в двойном лучепреломлении этих образцов вызваны ориентированными макромолекулами в Б1. Сам факт участия в двойном лучепреломлении ориентированных молекул в образцах Б1 позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, как в образцах Б1, так и Б2 ориентированные макромолекулы (даже в случае приложения силового поля, перпендикулярного оси вытяжки) активно участвуют в распределении напряжений через межмолекулярное взаимодействие обрамляющих их эфирных цепочек. Однако в образцах Б2 макромолекулы «уложены» в направлении распространения луча и поэтому не могут вносить заметного вклада в двойное лучепреломление. Во-вторых, различие в наклоне прямых 2 и 3 дает основание еще раз убедиться в том, что оптическая чувствительность по напряжению скелетных цепей ПММА имеет положительный знак; это обстоятельство является причиной снижения суммарного эффекта двойного лучепреломления образцов Б1. В то же время положительный вклад в двойное лучепреломление ориентированных цепей образцов серии Б значительно ниже, чем образцов серии А (прямая 1). Последнее свидетельствует о том, что основная доля напряжений в образцах серии Б воспринимается межмолекулярным взаимодействием и неориентированными проходными макромолекулами. В заключение обсуждения экспериментальных результатов рис. 1 необходимо сказать, что среднеарифметическое значение оптической чувствительности по напряжению по трем граням исследованных образцов сохранялось постоянным независимо от степени вытяжки матриц (прямая 4) и равнялось чувствительности неориентированного ПММА.

Рассмотрим теперь изменение замороженной разности хода в ПММА в зависимости от температуры. На рис. 2 представлены кривые $\delta_a = f(T)$ для образцов, предварительно вытянутых на 60, 120, 215 и 300%. Общий вид кривых подтверждает точку зрения о том, что ориентация макромолекул ПММА в высокоэластическом состоянии вызывает в образцах отрицательную разность хода, которая сохраняет знак и после замораживания [2]. Однако главное состоит в том, что с понижением температуры замороженная разность хода существенно возрастает по абсолютной величине. Так, например, снижение температуры с 293 до 153 К повышает отрицательную разность хода в среднем на 70%. Причем это явление наблюдается в условиях, когда силовое поле отключено.

При объяснении природы такого изменения интерференционной картины казалось целесообразным воспользоваться концепцией термической активации [4]. Для описания функциональной зависимости экспериментальных результатов с этих позиций наиболее подходящим оказалось уравнение

$$\delta = \delta_0 [1 - e^{-\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right)}], \quad (1)$$

которое приводилось к виду

$$y = ae^{-\frac{U}{TR}}, \quad (2)$$

где $y = \delta_0 - \delta / \delta_0$, δ — разность хода на единицу толщины образца, δ_0 — предельная величина приращения разности хода, определяемая способом, рекомендованным в работе [5], $a = \exp(U/RT_c)$, а T_c — температура стекловидного состояния ПММА. При графическом представлении уравнения (2) в координатах $\ln y \sim 1/T$ была получена линия с изломом при 233 К (рис. 3). Из рисунка видно, что экспериментальные точки независимо от степени вытяжки матриц удовлетворительно укладываются вдоль этой линии.

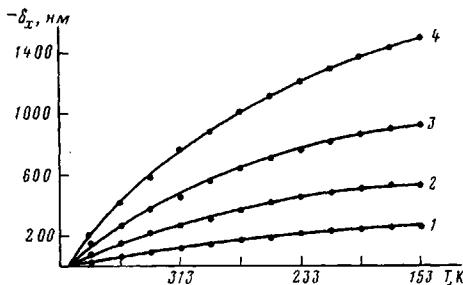


Рис. 2. Зависимость замороженной разности хода от температуры и степени вытяжки образцов, равной 60 (1), 120 (2), 215 (3) и 300% (4)

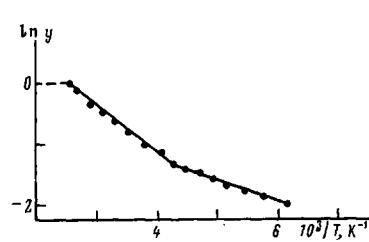


Рис. 3. График зависимости $\ln y \sim 1/T$ для четырех образцов ПММА со степенью вытяжки 60, 120, 215 и 300%

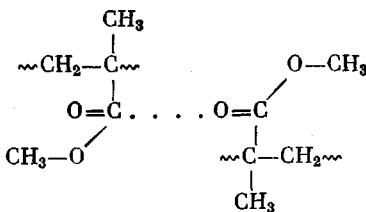
Из наклонов линейных участков легко определить кажущиеся энергии активации наблюдаемого изменения замороженной разности хода при изменении температуры. Поскольку величина энергии активации не остается постоянной, можно заключить, что этот процесс определяется двумя механизмами, из которых один преобладает при температуре ниже 233 К, с энергией активации 3 кДж/моль, а другой — при температурах выше 233 К с энергией активации 6,3 кДж/моль.

Рассмотрим эти данные в связи с молекулярной моделью ПММА, которая построена следующим образом. Макромолекулы ПММА обрамлены метильными группами и эфирными боковыми цепочками, часть которых участвует в межмолекулярном взаимодействии, в то время как другая часть в этом взаимодействии не принимает участия (пассивная часть). Количественное соотношение активных и пассивных цепочек определяется температурой. Непосредственный контакт основных (скелетных) цепей затруднен из-за стericических препятствий обрамления. Кроме того, в «замороженном» состоянии сегментальная подвижка скелетных цепей исключена, а температурное изменение двойного лучепреломления происходит только в результате перераспределения конформаций эфирных цепочек³.

Нетрудно заметить, что в принятой модели наиболее мобильными элементами структуры являются активные и пассивные эфирные цепочки. Что касается метильных групп у скелетной цепи, то они не изменяют конформаций, а их тепловые колебания относительно С—С-связей не могут заметно влиять на наблюдаемый эффект.

Пассивные цепочки находятся в свернутом состоянии и, являясь боковыми привесками, вносят отрицательный вклад в суммарную анизотропию поляризуемости ориентированного ПММА. Однако эти пассивные цепочки при понижении температуры способны вступать в межмолекулярное взаимодействие с образованием физических узлов следующего строения:

³ Сегментальная подвижка вызывает необратимые изменения «замороженной» картины полос. В наших опытах разность хода при данной температуре оставалась постоянной независимо от того, каким образом — охлаждением или нагреванием образца устанавливала заданная температура.



Как видно, межмолекулярная связь в узле возникает в результате диполь-дипольного взаимодействия карбонильной группы. При этом сам карбонильный кислород и фрагмент $-\text{O}-\text{CH}_3$, в связанных цепочках оказываются в роли боковых привесков, ММ которых составляет 47% от массы мономерного звена. Можно полагать (и это подтверждается данными рис. 2), что в пассивном состоянии эфирные цепочки ПММА имеют меньшую анизотропию поляризуемости, чем в физически связанном мостике. Переход этих цепочек в активное состояние приводит к образованию значительных по массе и анизотропии поляризуемости боковых привесков, которые и вносят наблюдаемый на опыте дополнительный отрицательный вклад в суммарное двойное лучепреломление системы.

Поворотная изомерия эфирных цепочек из свернутой конформации в активное состояние осуществляется вращением относительно связей $\text{C}-\text{C}$ и $-\text{O}-$. Необходимые энергии активаций для этих процессов определяются данными рис. 3. Очевидно, что меньшее значение энергии активации соответствует повороту фрагмента $-\text{O}-\text{CH}_3$ относительно эфирной связи.

Таким образом, данные проведенных экспериментов позволяют заключить, что скелетные цепи ПММА характеризуются небольшой положительной анизотропией поляризуемости, а основная роль в двойном лучепреломлении системы принадлежит элементам обрамления этих цепей. Специфика строения и особенности физического взаимодействия фрагментов обрамления и определяют природу отрицательной разности хода при упругом деформировании ПММА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трапезникова О. Н., Журнала М. Н. Ж. физ. химии, 1950, т. 24, № 12, с. 1471.
2. Милагин М. Ф., Шишкун И. И. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 10, с. 2681.
3. Фрохт М. М. Фотоупругость. М.: ОГИЗ, 1948, т. 1, с. 351.
4. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952, с. 204.
5. Бронштейн Н. Н., Семеняев К. А. Справочник по математике. 10-е изд. М.: Наука, 1964, с. 578.

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

Поступила в редакцию
29.III.1983

PHOTOELASTIC PROPERTIES OF ORIENTED POLYMETHYL METHACRYLATE

Chistyakov Ye. V., Arkhireev O. S., Zuev B. M.

Summary

Birefringence as a result of loading of samples of uniaxially oriented PMMA in glassy state has been studied. An increase of anisotropic properties of the polymer with enhancing of the degree of stretching is evaluated by the coefficient of optical sensitivity following the stress. The essential influence on the value and sign of birefringence of chemical and physical bonds contributing into the stress distribution in the sample volume is shown. The nature of negative pathlength difference during elastic deformation of PMMA and the reason of change of frozen bands picture in material with decrease of temperature are discussed.