

УДК 541.64:535.5:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ДВОЙНОЕ
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ – ДЕФОРМАЦИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ**

Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П.,
Архиреев О. С.

Показано, что взаимосвязь между деформацией и ДЛП для некоторых структурированных полимеров в условиях ползучести описывается двучленным линейным уравнением. Для исследованных полимеров изменение оптической чувствительности по напряжению от времени и температуры не эквивалентно.

Еще в работе [1] было замечено, что у полимеров в условиях ползучести ДЛП и деформация изменяются синхронно, а связь между ними линейная. Однако к настоящему времени эта взаимосвязь проверена на ограниченном числе образцов [2–4] и пока еще не накоплено достаточных данных, чтобы можно было понять, каким образом ее коэффициенты характеризуют особенности химического строения полимера и его топологическую структуру.

В предлагаемой работе эти вопросы обсуждаются на основании результатов, полученных при исследовании образцов из эпоксидного олигомера ЭД-20 (ГОСТ-10587-76), отверженного 40 вес.% фталевого ангидрида (**полимер I**), олигоэфира на основе 1,3-пропиленгликоля (1 моль), фталевого (0,4 моля) и малеинового (0,6 моля) ангидридов, спицтого стиролом (100 вес.% к весу олигоэфира) в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила (**полимер II**), и полидикалилортогалата, заполимеризованного в присутствии 2 вес.% перекиси трет-бутила (**полимер III**). Отверждение проводили в блоке в силанизированных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Режим отверждения и основные характеристики соединений приведены в таблице.

Образцы для испытаний вырезали из блоков в форме дисков диаметром $d = 18 \pm 0,1$ и толщиной $b = 2 \pm 0,02$ мм. После термической обработки, рекомендованной в работе [5], начальная разность хода в образцах не превышала $1/60 \lambda_{546}$. Фотоползучести и ползучести изучали на установке, описанной в работе [6], в диапазоне температур 290–480 К в изотермических условиях ($\Delta T = 0,1^\circ$) под нагрузкой, приложенной в направлении вертикального диапазона диска. Цена деления пинолей, фиксирующих перемещение горизонтального диаметра Δd , составляла 200, а компенсатора оптической разности хода – 1 нм. Изменения δ и Δd во времени наблюдали до условно равновесного состояния образца, когда приращение разности хода и деформации в течение 30 мин не превышало 0,5% от максимальных значений. Начальный отсчет фотоползучести выполнялся через 5 с, а ползучести – через 1 мин после нагружения образца. Испытания каждого образца повторяли 2–3 раза и результаты измерений усредняли.

Некоторые характеристики исследованных соединений

Полимер	Длительность отверждения (сут) при температуре					$T_c^{\circ} \text{ ***}$	Модуль упругости (ГПа) при 20°	Модуль высокояластичности при $T_c + 50^\circ$	ММ межузловый цепи M_c (Н/моль)
	80	90	110	120	140				
I	–	–	2	2	4	137	3,6	0,0431	3,36
II *	2	2	2	3	–	68	1,95	0,0318	2,56
III **	2	2	2	2	–	152	3,83	0,0563	3,73

* Кислотное число олигоэфира 30.

** Бромное число мономера 130.

*** Определяли по термомеханическим измерениям ($P=0,3$ МПа).

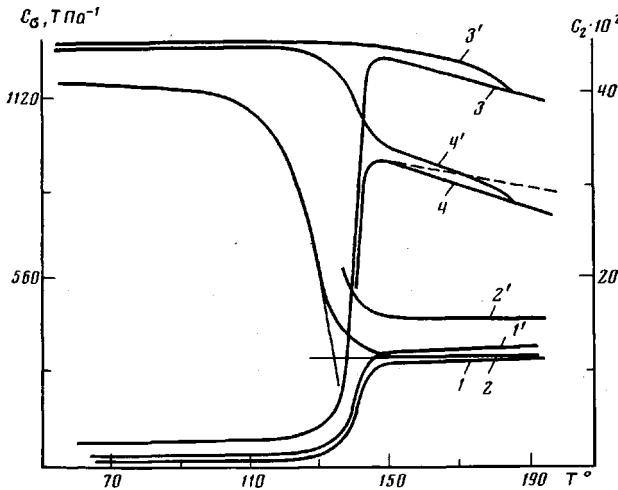


Рис. 1. Температурные зависимости оптических чувствительностей по напряжению и деформации для полимера I. Здесь и на рис. 2: 1 – C_σ условно упругой природы; 1' – C_σ упругой природы; 2 и 2' – изменение эластической и суммарной C_2 ; 3 – термооптическая кривая суммарной C_σ ; 3' – суммарная C_σ образца, охлаждаемого в деформированном состоянии; 4 – термооптическая кривая C_σ эластической природы; 4' – изменение высокоэластической C_σ в процессе замораживания деформированного образца

Обработка данных опыта начиналась с совместного рассмотрения экспериментальных функций $\varepsilon = \Delta d/d = f(t)$ и $\delta = \varphi(t)$, полученных при нагрузке P и температуре T . Взаимосвязь между ε и δ дается прямой

$$\delta = \delta_0 + C_2 \varepsilon b \quad (1)$$

Здесь δ – наблюдаемая относительная разность хода; δ_0 – величина, отсекаемая на оси ординат продолжением прямой (1); ε – полная относительная деформация образца; C_2 – коэффициент оптической чувствительности по высокоэластическим деформациям; b – толщина образца. Очевидно, что зависимость (1) представляет собой результат процесса, основу которого составляет силовое воздействие и термическая активация. Поэтому необходимо было выяснить влияние на члены уравнения (1), во-первых, вариации напряжений в изотермических условиях, а, во-вторых, изменения температуры при одном и том же уровне напряжений. Кроме того, интересно подтвердить зависимость (1) для процесса обратной ползучести, когда силовое поле отключено.

Опыты, выполненные по этой программе, позволили установить, что для каждого исследованного материала δ_0 является функцией нагрузки и температуры, а C_2 – только температуры. При вариациях напряжений в изотермических условиях было найдено, что

$$\delta_0 = K P, \quad (2)$$

где K – константа. Что касается изменения разности хода во время обратной ползучести, то оно пропорционально деформации

$$\delta = C_2 \varepsilon b, \quad (3)$$

причем угловой коэффициент этого равенства тот же, что и в уравнении (1). Здесь следует также отметить, что изохронные зависимости $\varepsilon \sim P$ и $\delta \sim P$ при выбранных нагрузках (от 0,5 до 200 Н) во всем диапазоне температур и времен сохраняли линейность. Последнее условие, а также вид равенств (2) и (3) позволяли проводить сравнительный анализ ДЛП образцов в более общей форме, используя для этого значение оптической чувствительности материала по напряжению C_σ , которое для образца в

виде диска вычисляли из уравнения [5]

$$C_o = \pi d \delta / 8P$$

Влияние температуры на первое слагаемое и коэффициент C_2 уравнения (1) оказалось более сложным. Поэтому, чтобы конкретизировать обсуждение полученных результатов, сначала рассматривали данные, касающиеся полимера I, которые затем обобщали сведениями, вытекающими из опыта с другими материалами.

Первое слагаемое уравнения (1) не содержит явной информации о фотоупругих свойствах полимера. Однако исследование его температурной зависимости оказывается весьма полезным, так как по форме эта зависимость похожа на температурную функцию упругой составляющей разности хода и в высокоэластическом состоянии отличается от нее на 10–15 %. Примером этому служит рис. 1, где температурное изменение δ_0 , выраженное через C_o условно упругой природы, представлено кривой 1, а собственно упругой природы – кривой 1'. Кривые построены в координатах $C_o \sim T$. Как видно (рис. 1, кривая 1), оптическая чувствительность по условно упругим напряжениям монотонно возрастает и имеет S-образную форму с быстрым подъемом в том температурном интервале, где происходит интенсивный распад межмолекулярных связей. Этот процесс приводил к тому, что напряжения в сечении образца перераспределялись по оставшимся связям, а межузловые цепи благодаря более высокой жесткости принимали на себя большую часть усилий. В результате упругая деформация образца увеличивалась. Это, в свою очередь, вызывало дополнительную поляризацию связей и приращение разности хода в системе. Поскольку жесткость валентных углов межузловых цепей значительно ниже жесткости химических связей, то ДЛП упругой природы в образце возникает в основном вследствие их искажения. Величина вклада от искажения валентного угла увеличивается с ростом температуры, так как приток тепловой энергии уменьшает его жесткость. Этот факт демонстрируется монотонным увеличением оптической чувствительности полимера в температурном интервале высокоэластического состояния.

В отличие от условно упругой составляющей величина C_2 с ростом температуры монотонно убывает (рис. 1, кривая 2) и в области высокоэластичности выходит на плато¹. Если провести касательные к пологому и восходящему участкам кривой 2, то точка пересечения этих касательных определит температурную область развития процессов стеклования полимера. Как следует из условия (3), C_2 характеризует изменение разности хода на единицу деформации образца и может быть представлена в виде [7] $C_2 = A C_o^* / I_\infty$. Здесь I_∞ – высокоэластическая податливость, C_o^* – высокоэластическая составляющая C_o . Обе величины зависят от температуры; с повышением температуры изменение податливости происходит в основном из-за распада физических связей. Изменение же C_o^* обусловлено двумя процессами: уменьшением числа межмолекулярных связей и увеличением анизотропии поляризуемости межузловой цепи. Поскольку в межмолекулярном взаимодействии участвуют боковые группы и дефектные элементы в виде консольно закрепленных цепочек, то переход этих элементов обрамления в пассивное состояние вносит отрицательный вклад в C_o системы и поэтому в области перехода податливость образца изменяется сильнее его C_o , а кривая C_2 монотонно убывает. В температурном интервале высокоэластического состояния межузловые цепи полимера практически не связаны физическими узлами, число химических узлов сохраняется постоянным. Поэтому C_2 изменяется в этой области слабо. Однако и это изменение, по-видимому, следует объяснить температурным влиянием на конформации бокового обрамления активных цепей сетки.

В дальнейшем анализе оптико-механических свойств полимеров целесообразно рассмотреть полученные выше результаты в связи с изохрон-

¹ Ход кривой 2 в этой области может быть откорректирован по величине отношения полной разности хода к полной относительной деформации образца. По этим данным строится отдельная кривая 2' (суммарная C_2), которая затем смещается вниз до совпадения с кривой 2 в области ее выхода на плато.

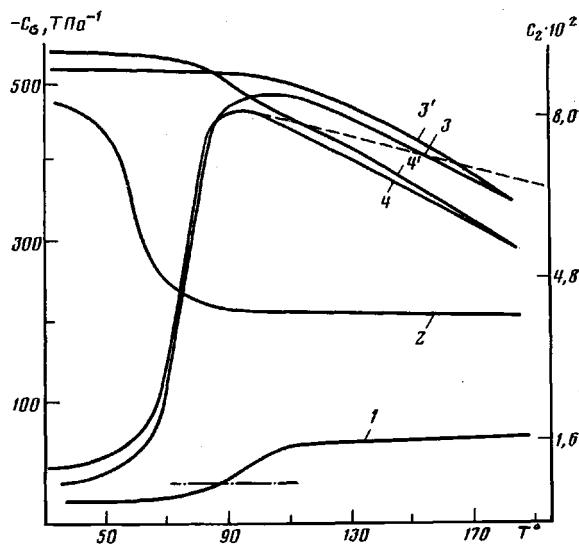


Рис. 2. Температурные зависимости C_σ и C_2 для полимера II

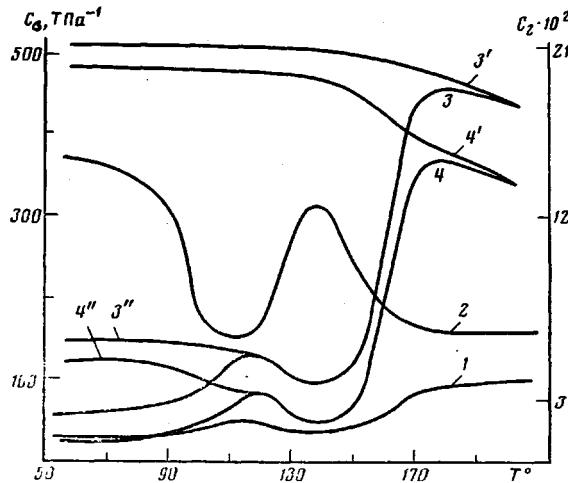


Рис. 3. Температурные зависимости C_σ и C_2 по напряжению для полимера III: $3''$ – изменение суммарной, $4''$ – высокоэластической составляющей C_σ в процессе замораживания частично структурированного образца. Остальные обозначения кривых те же, что и на рис. 1

ными термооптическими кривыми (рис. 1–3) для суммарной C_σ , построенной путем обработки семейства кривых ползучести в области времен условно равновесного состояния и дополненной ветвью $3'$, отражающей изменение суммарной C_σ в образце во время его охлаждения. Помимо общеизвестной информации, которая следует из этих кривых [8], они полезны также и тем, что с их помощью можно построить температурную зависимость C_σ эластической природы. Для этого достаточно из ординат этих кривых вычесть соответствующие данной температуре значения ординат кривой 1. Результат такого вычитания представлен на рис. 1 кривой 4 и ее S-образным ответвлением $4'$. После разделения суммарной C_σ на мгновенную и высокоэластическую части становится ясным, что упругая составляющая ДЛП и в высокоэластическом состоянии полимера довольно значительна. Поэтому при оценке анизотропии поляризуемости его межузловой цепи следует пользоваться кривой 4, так как общепринятая методика расчета этой характеристики по кривым 3 дает существенно завышенные результаты [9]. Далее следует обратить внимание на то, что изменение кривой 4 в области плато происходит сильнее пред-

сказуемого теорией (прерывистая линия на рисунке). Наблюдаемое отклонение, по-видимому, объясняется тем, что элементы обрамления макромолекул, обладая определенной свободой вращения, при нагревании изменяют свои конформации независимо от межузловой цепи и тем самым вызывают изменение C_σ , которое не учитывается теорией.

Более сложная картина изменения эластической C_σ наблюдается при замораживании деформированного образца (кривая 4'). Уже в начальной стадии охлаждения эта кривая не повторяет линейного участка кривой 4, а проходит выше его. Причина этого, по-видимому, состоит в том, что охлаждению подвергается полимер, межузловые цепи которого предварительно деформированы, и перераспределение конформаций пассивных элементов обрамления этих цепей происходит в уже ориентированной системе. Поэтому эти конформации по форме отличаются от тех, что при данной температуре возникают в условиях ползучести. При дальнейшем понижении температуры в полимере начинается интенсивное восстановление физических связей между пассивными элементами сетки. Связанные физическими узлами, эти элементы становятся активными и начинают вносить положительный вклад в C_σ . С другой стороны, образование новых связей влечет за собой перераспределение напряжений в каркасе сетки. В результате та часть цепей, которая воспринимала напряжения в высокоэластическом состоянии, разгружается, а модуль упругости образца возрастает. Все это приводит к тому, что в области температур стекловидования C_σ ориентационной природы быстро увеличивается (кривая 4'), а упругая C_σ резко падает (кривая 1).

Подобные результаты в аналогичных зависимостях были получены и для полимера II (рис. 2). Различие проявлялось лишь в знаке функций, что объясняется отрицательной анизотропией поляризуемости межузловых цепей стирольного фрагмента. Сходство формы кривых отражает, очевидно, общность процессов, протекающих в полимере при данных условиях эксперимента. Однако в этих образцах проявляются и специфические явления. Прежде всего обращает на себя внимание перемена знака функции C_σ^0 (кривая 1). Причину этого можно объяснить тем, что в ПС-фрагментах сетки в стеклообразном состоянии 16–20% бензольных колец связываются дисперсионным взаимодействием, а 80–84% остаются свободными. В процессе упругого деформирования образца связанные бензольные кольца, являясь активными, вносят положительный вклад в ДЛП системы. Пассивная же часть этих колец при деформировании валентных углов и связей ПС цепи благодаря индукционному эффекту будет вносить отрицательный вклад. С повышением температуры количество связанных бензольных колец уменьшится, а свободных возрастет. В зависимости от соотношения связанных и свободных ароматических радикалов положительная в области стеклообразного состояния кривая упругой C_σ убывает, пересекает ось абсцисс, а затем принимает отрицательные значения. Эти данные позволяют заключить, что ПС-цепь, не связанная межмолекулярно, при мгновенном деформировании проявляет отрицательную анизотропию поляризуемости.

Интересная особенность свойств полимера II выяснилась при вычислении его C_σ высокоэластической природы: в области температур высокоэластичности кривая 4 этого полимера отклонялась от теоретической еще сильнее, чем это наблюдалось у полимера I. Однако такая «аномалия» ДЛП полимера II может быть объяснена опять-таки присутствием в системе значительного количества бензольных колец. Величина вклада такого радикала в высокоэластическую C_σ зависит от угла между нормалью к плоскости кольца и осью межузловой цепи сетки полимера. По-видимому, с повышением температуры этот угол увеличивается и вклад кольца в C_σ системы уменьшается.

Заслуживающие внимания результаты были получены при исследовании полимера III (рис. 3). Поскольку полимеризацию этого образца проводили с конечной выдержкой блоков при 120°, процесс формирования его сетки не был завершен. Это отразилось на температурных зависимостях C_σ и C_2 системы. При нагревании такой системы до 120° в

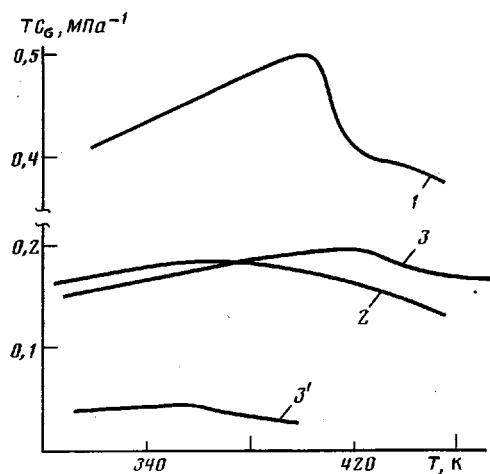


Рис. 4. Изменение анизотропии поляризуемости образцов в процессе их охлаждения в нагруженном состоянии для полимера I (1), полимера II (2) и полимера III при полном (3) и неполном его отверждении (3')

1 и 3). В то же время на величину C_2 системы оказывало более сильное влияние, чем уменьшение ее анизотропии поляризуемости («горб» на кривой 2). Выше 140° формирование сетки, очевидно, заканчивалось, и кривые переходили в форму, типичную для термооптических кривых стабильного каркаса.

В тех случаях, когда необходимо провести сравнение оптических свойств различных материалов, более выгодным может оказаться использование значений их анизотропий поляризуемости, $C_oT = A(\alpha_1 - \alpha_2)$, а не C_o [10]. Для исследованных полимеров такой сравнительный анализ представлял интерес в случае изменения оптических свойств образцов при их охлаждении в нагруженном состоянии. На рис. 4 приведены зависимости C_oT от температуры, полученные после соответствующей обработки кривых 4 рис. 1–3. Из анализа кривых этого рисунка следует, что в процессе замораживания деформированных образцов анизотропия поляризуемости у полимеров I–III изменяется соответственно на 34, 32, 30 и 18%. Последние два значения относятся к полимеру III при неполном и полном его отверждении. Нетрудно заметить, что анизотропия поляризуемости III в первом случае изменяется сильнее, чем во втором. Это различие связано главным образом с уменьшением числа консольно закрепленных цепочек в объеме системы. Рассматривая полученный результат с этой точки зрения, резонно допустить, что характер изменения кривых $T C_o \sim T$ позволяет судить о дефектности сетки в виде боковых ответвлений, которые не участвуют в упругой реакции каркаса.

В литературе [11] часто при прогнозировании оптической ползучести для построения обобщенной кривой C_o привлекают метод Вильямса – Ландела – Ферри. Однако полученные здесь экспериментальные данные показывают, что в интервале температур стеклообразного и вязкоупругого состояний C_2 полимеров не сохраняется постоянной (кривые 2). Поэтому построения обобщенных кривых C_o по принципу температурно-временной суперпозиции не могут дать достоверных результатов, так как изменение C_o полимеров от времени и температуры не эквивалентно. При этом сложность механизма изменения конформаций пассивных цепочек исключает возможность вводить в этой процедуре поправки, как это делается, например, при построении обобщенных кривых податливости [12].

опытах на ползучесть температура оказалась недостаточной для дальнейшего сшивания полимера с заметной скоростью, и в его объеме происходил только распад физических связей и увеличивалась гибкость межузловых цепей. Как видно из рассмотрения кривых 1–3, этот механизм вызывает монотонное изменение оптических свойств полимера. При более высоких температурах процесс структурирования активизировался, вследствие чего количество закрепленных мономерных остатков и средняя длина межузловой цепи сетки уменьшалась. И хотя каждая боковая цепочка, вступившая в реакцию сшивания становилась активной, ее положительный вклад в C_o полимера не компенсировал снижения анизотропии поляризуемости системы, вызванного сокращением длины межузловой цепи (впадина на кривых 1 и 3). В то же время на величину C_2 системы увеличение плотности сетки оказывало более сильное влияние, чем уменьшение ее анизотропии поляризуемости («горб» на кривой 2). Выше 140° формирование сетки, очевидно, заканчивалось, и кривые переходили в форму, типичную для термооптических кривых стабильного каркаса.

В тех случаях, когда необходимо провести сравнение оптических свойств различных материалов, более выгодным может оказаться использование значений их анизотропий поляризуемости, $C_oT = A(\alpha_1 - \alpha_2)$, а не C_o [10]. Для исследованных полимеров такой сравнительный анализ представлял интерес в случае изменения оптических свойств образцов при их охлаждении в нагруженном состоянии. На рис. 4 приведены зависимости C_oT от температуры, полученные после соответствующей обработки кривых 4 рис. 1–3. Из анализа кривых этого рисунка следует, что в процессе замораживания деформированных образцов анизотропия поляризуемости у полимеров I–III изменяется соответственно на 34, 32, 30 и 18%. Последние два значения относятся к полимеру III при неполном и полном его отверждении. Нетрудно заметить, что анизотропия поляризуемости III в первом случае изменяется сильнее, чем во втором. Это различие связано главным образом с уменьшением числа консольно закрепленных цепочек в объеме системы. Рассматривая полученный результат с этой точки зрения, резонно допустить, что характер изменения кривых $T C_o \sim T$ позволяет судить о дефектности сетки в виде боковых ответвлений, которые не участвуют в упругой реакции каркаса.

В литературе [11] часто при прогнозировании оптической ползучести для построения обобщенной кривой C_o привлекают метод Вильямса – Ландела – Ферри. Однако полученные здесь экспериментальные данные показывают, что в интервале температур стеклообразного и вязкоупругого состояний C_2 полимеров не сохраняется постоянной (кривые 2). Поэтому построения обобщенных кривых C_o по принципу температурно-временной суперпозиции не могут дать достоверных результатов, так как изменение C_o полимеров от времени и температуры не эквивалентно. При этом сложность механизма изменения конформаций пассивных цепочек исключает возможность вводить в этой процедуре поправки, как это делается, например, при построении обобщенных кривых податливости [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокер Э., Файлон Л. Оптический метод исследования напряжений. М.-Л.: ОНТИ, 1936, с. 234.
2. Тараторин Б. И. Механика полимеров, 1970, № 4, с. 739.
3. Туразян А. В., Рабинович А. Л. В кн.: Физикохимия и механика ориентированных стеклопластиков. М.: Наука, 1967, с. 168.
4. Туразян А. В., Нетребко В. П., Рабинович А. Л. Механика полимеров, 1975, № 5, с. 923.
5. Фрохт М. М. Фотоупругость. М.-Л.: ОГИЗ, 1948, т. 1, с. 159, 351.
6. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Коргов А. А. В кн.: Исследование по теории пластин и оболочек. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1966, вып. 4, с. 550.
7. Зуев Б. М., Губанов Э. Ф., Шулындина С. В., Диколенко Э. П., Романов В. Г., Иванов Б. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2609.
8. Зуев Б. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 730.
9. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 134.
10. Милагин М. Ф., Шишкун Н. И. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 10, с. 2682.
11. Габриелян С. Л. В кн.: Тр. VIII Всесоюз. конф. по методу фотоупругости/Под ред. Индурма С. Таллин: Изд-во АН ЭССР, 1979, т. 1, с. 154.
12. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 274.

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

Поступила в редакцию
14.III.1985

STUDIES OF THE DEPENDENCE OF BIREFRINGENCE ON STRAIN FOR AMORPHOUS STRUCTURED POLYMER IN CREEP CONDITIONS

Zuev B. M., Chistyakov Ye. V., Filippova A. P., Arkhireev O. S.

Summary

The correlation between the strain and birefringence for some structuried polymers in creep conditions is shown to be described by the binomial linear equation. For polymers under study the change of optical sensitivity to the stress with time and temperature is different.