

9. Афанасьев Н. А., Батурина А. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Копылов Е. П., Королев Г. В., Космодемьянский Л. В., Крейцберг Г. Н., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р., Цайлингольд В. Л., Коршунов М. А., Кузовлева Р. Г. А. с. 833995 СССР // Б. И. 1981. № 20.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
7.07.88

УДК 541.64:539.2

С. С. Абрамчук, И. А. Ныркова, А. Р. Хохлов

К ТЕОРИИ ФОТОУПРУГОСТИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Получены общие формулы для величины оптической анизотропии деформированной полимерной сетки. На основе разработанной ранее модели упругих свойств эластомеров с ориентационными взаимодействиями между звеньями рассмотрено явление двулучепреломления при деформации таких эластомеров. В широком диапазоне температур найдены характерные зависимости величины оптической анизотропии от деформации и от напряжения при одноосном растяжении эластомера.

Известно, что явление двойного лучепреломления при механических деформациях изотропных тел, обычно свойственное телам, построенным из хаотически ориентированных анизотропных молекул [1], особенно наглядно проявляется при деформации эластомеров [2]. Количественное описание явления двулучепреломления при деформациях эластомеров (явления фотоупругости) может быть проведено в рамках любой из существующих молекулярных теорий высокоэластичности, ибо это явление, как мы покажем в настоящей работе, определяется в конечном счете лишь зависимостями «параметров порядка» η и μ от деформации. Поэтому сравнение экспериментальных данных по фотоупругости при произвольных деформациях и соответствующих теоретических результатов может (наряду с данными по зависимостям напряжений от деформации при одноосной [3] и двуосной [4] деформациях и по зависимости химической активности растворителя от степени всестороннего набухания [5]) послужить еще одним пробным камнем для молекулярных теорий высокоэластичности. Соответствующие эксперименты в настоящее время начали развиваться (см., например, работу [6], где описывается факт резкого просветления помещенного между скрещенными николями образца в режиме образования на нем «шейки»). Более подробное изучение зависимостей величины оптической анизотропии от деформации (или от напряжения) при произвольных (в том числе и значительных) деформациях и при различных температурах и различной степени сшивки представляется чрезвычайно интересным.

Как было показано ранее [7, 8], для сеток из не слишком длинных субцепей (когда число звеньев в субцепи $N \leq N_e \sim 100-300$) ролью топологических ограничений можно пренебречь. В этом случае за отклонения законов упругости от классических ответственны эффекты, связанные с анизотропией взаимодействия звеньев цепей. Если указанная анизотропия оказывается достаточно сильной (при растяжении эластомера образуется мезофаза), то и для длинных субцепей ($N \geq N_e$) ее роль в описании законов упругости остается решающей [8].

Цель настоящей работы — применение разработанной теории [7, 8] для описания фотоупругих свойств эластомеров при произвольных деформациях в тех случаях, когда анизотропия взаимодействия звеньев остается доминирующим фактором. Будем считать также, что кристаллизации при растяжении эластомера не происходит, т. е. рассмотрим только «истинное двулучепреломление» [2].

Напомним модель, использованную в работах [7, 8]. Мы рассматривали полимерную сетку, субцепи которой представляют собой свободносочлененные цепи из $N \gg 1$ сегментов длины b , причем в единице объема недеформированного образца сетки содержалось v субцепей. Все формулы записывались или в декартовой системе координат (x, y, z) , оси которой были выбраны вдоль главных осей деформации, или в связанной с ней сферической системе (θ, ϕ) . Считалось, что при деформировании сетки на каждый ее из сегментов, имеющий директор n , начинает действовать обусловленное возникшей анизотропией эффективное самосогласованное поле, которое записывалось в виде разложения по сферическим функциям

$$V(\theta, \phi) = u - a(\eta\eta + \mu\mu/12), \quad (1)$$

где $\eta = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$; $\mu = 3 \sin^2 \theta \cos 2\phi$; η, μ – значения η и μ , усредненные по всем сегментам сетки; $a > 0$, u – константы разложения, зависящие только от концентрации сегментов c , но не от степени анизотропии, вносимой деформацией. Предполагалось, что узлы сетки деформируются аффинно, а до деформации распределение вектора R расстояния между концами субцепей было изотропным гауссовым с дисперсией $Nb^2/3$.

В работе [8] получены уравнения, определяющие зависимости параметров порядка η и μ и напряжений $\sigma_\alpha = (\partial \Delta F / \partial \lambda_\alpha)$ от $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ – кратностей растяжения вдоль соответствующих осей. При этом оказалось, что в определенной области значений параметра a/T с растяжением эластомера может происходить фазовый переход первого рода, при котором от образца сетки отслаивается более упорядоченная и более вытянутая фаза («шейка»).

Применим теперь результаты работ [7, 8] для вычисления фотоупругих свойств при произвольных деформациях, т. е. при конечных значениях η и μ . Легко показать, что, поскольку (согласно определению η и μ) средние по образцу компоненты директора звена n есть:

$$\begin{aligned} \overline{\langle n_x^2 \rangle} &= \overline{\langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle} = \chi_{xx} = (1 - \eta + \mu/2)/3 \\ \overline{\langle n_y^2 \rangle} &= \overline{\langle \sin^2 \theta \sin^2 \phi \rangle} = \chi_{yy} = (1 - \eta - \mu/2)/3 \\ \overline{\langle n_z^2 \rangle} &= \overline{\langle \cos^2 \theta \rangle} = \chi_{zz} = (1 + 2\eta)/3, \end{aligned} \quad (2)$$

компоненты среднего по образцу тензора поляризуемости равны

$$\langle \bar{\alpha} \rangle_{\beta\gamma} = \alpha_\perp \delta_{\beta\gamma} + (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) \chi_{\beta\gamma}, \quad \beta, \gamma = x, y, z,$$

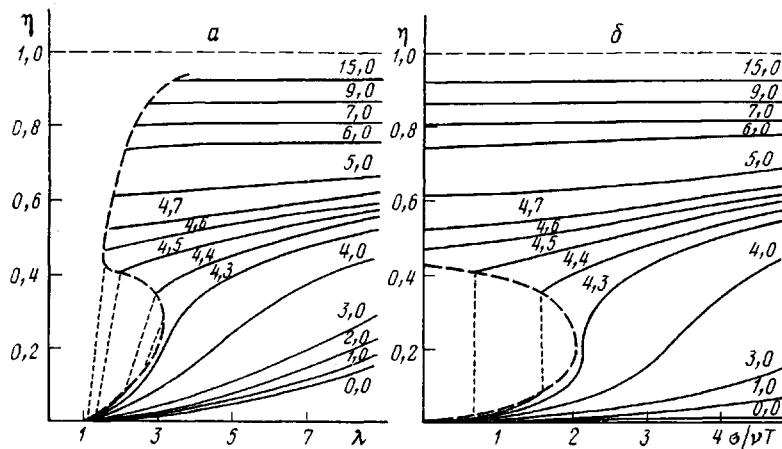
где $\chi_{\beta\gamma} = \overline{\langle n_\beta n_\gamma \rangle}$, диагональные элементы χ определены в уравнениях (2), а недиагональные – равны нулю в силу изначальной изотропности образца; α_\parallel и α_\perp – продольная и поперечная поляризуемость сегмента (для данной длины волны света). Действуя дальше по общей схеме вычисления фотоупругих свойств [2] и считая, что показатели преломления ϵ_β^2 слабо отличаются от $\epsilon^2 = \bar{n}$ – среднего показателя преломления $|\epsilon_\beta^2 - \bar{n}| \ll \bar{n}$, получим для разности главных значений показателей преломления деформированной сетки

$$\epsilon_\beta^2 - \epsilon_\gamma^2 = (C_D / \lambda_x \lambda_y \lambda_z) (\chi_{\beta\beta} - \chi_{\gamma\gamma}) \quad (3)$$

$$C_D = \frac{2\pi N v (\bar{n}^2 + 2)^2}{9\bar{n}} (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) \quad (4)$$

Итак, фотоупругие свойства полимерной сетки вполне определены зависимостями параметров порядка η и μ от компонент $\{\lambda_\alpha\}$. Существенно, что формулы (2) – (4), как и (5), справедливы в общем случае, вне зависимости от конкретной молекулярной модели. В случае $|\eta| \ll 1$, $|\mu| \ll 1$ выражения (2) – (4) переходят в результат работы [7].

При рассмотрении свойств полимерных сеток при конечных степенях упорядочения сегментов в работе [8] мы ограничились случаем одноосной деформации: $\lambda_z = \lambda$, $\lambda_x = \lambda_y = 1/\sqrt{\lambda}$ (объем сетки при деформации сохраняется)



Зависимости параметра порядка η от степени вытяжки λ (а) и от напряжения σ (б) при одноосном растяжении сохраняющего объем нематического эластомера с числом звеньев в субцепях $N=100$. Штриховой линией ограничена область фазовых переходов, пунктирной – соединены одновременно сосуществующие в образце фазы. Значения параметра взаимодействия a/T приведены над соответствующими кривыми

ется), продольное напряжение образца $\sigma_z = \sigma_{\parallel} = \sigma$, $\sigma_{\perp} = 0$. В этом случае (при $\mu = 0$) вместо выражения (3) имеем

$$\Delta \varepsilon^2 = \varepsilon_{\parallel}^2 - \varepsilon_{\perp}^2 = C_p \eta, \quad (5)$$

т. е. фотоупругие свойства в данном случае определяются зависимостью η от степени вытяжки λ или от напряжения σ . Соответствующие графики зависимостей $\eta(\lambda)$ и $\eta(\sigma)$, полученные методами работы [8], представлены на рисунке. Видно, что при малых значениях параметра $a/T \leq (a/T)_{kp}$ эти зависимости являются монотонными. При больших значениях a/T ($(a/T)_{kp} \leq a/T \leq (a/T)_{kk}$) эти зависимости содержат участок скачкообразного изменения η (в момент фазового перехода первого рода в образце). При $a/T \geq (a/T)_{kk}$ образец сетки изначально (при $\sigma = 0$) находится в сильно упорядоченном состоянии. Конечно, реальные образцы в этом случае будут, как правило, иметь доменную структуру, поэтому для наблюдения η в соответствии с графиками рисунка необходимо провести предварительную значительную вытяжку образца или его отжиг при небольшом $\sigma > 0$. Упоминающиеся здесь характерные параметры $(a/T)_{kp}$ и $(a/T)_{kk}$ были получены в работе [8]; их зависимость от длины субцепей N определена рис. 3 этой работы. Отметим, что даже в области малых $a/T \leq (a/T)_{kp}$ пропорциональность $\Delta \varepsilon^2$ и σ , вообще говоря, нарушается (графики рисунка, б нелинейны), т. е. закон Брюстера в общем случае $a/T > 0$ не выполняется. Это объясняет известный экспериментальный факт [9]: зависимости $\sigma(\lambda)$ и $\Delta \varepsilon^2(\lambda)$ в координатах Муни – Ривлина вопреки ожиданиям не оказываются подобными.

Последовательное сравнение полученных результатов с экспериментом позволит, по-видимому, определить значение для описания свойств эластомеров всех факторов, к которым обычно апеллируют при объяснении отклонений от классических зависимостей: топологических ограничений, анизотропии флуктуации узлов сетки (см. литературные ссылки в работах [3–5, 9]), а также рассмотренной здесь анизотропии взаимодействия полимерных звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрехт М. М. Фотоупругость. Т. 1/2. М.; Л., 1948–50.
2. Треллар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. 240 с.
3. Gottlieb M., Gaylord R. J. // Polymer. 1983. V. 24. № 12. P. 1644.

4. Gottlieb M., Gaylord R. J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 130.
5. Gottlieb M., Gaylord R. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2024.
6. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Валецкая Л. А., Ребров А. В., Новицкая Л. А., Ротенбург С. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 359.
7. Абрамчук С. С., Хохлов А. Р. // Докл. АН ССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 385.
8. Абрамчук С. С., Ныркова И. А., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8.
9. Присс Л. С. Теория высокоэластичности. Состояние и тенденции ее дальнейшего развития. Пущино, 1981. 43 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.07.88

УДК 541.64:542.943

Р. Ю. Андрюлайтене, В. К. Забукас, А. Н. Мачюлис

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНИЗАТОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЛОРИСТЫМ ЛИТИЕМ

При статическом нагревании термоокислительное разложение блочных карбонизатов ПВС протекает при очень малых значениях порядка реакций. Предварительная обработка порошков исходного ПВС водными растворами LiCl снижает скорость термоокислительного разложения и повышает энергию активации. Значения кинетических параметров реакции разложения зависят от количества LiCl, введенного в карбонизуемый полимер. Карбонизаты ПВС, полученные из модифицированного LiCl полимера, характеризуются повышенной термостойкостью и меньшей экзотермичностью при термоокислительном разложении. Влияние добавок LiCl на повышение термостойкости связано с интенсификацией процессов дегидратации на стадии предварительного термоокисления полимера.

Свойства карбонизированных материалов определяются не только технологическими условиями проведения многостадийной высокотемпературной обработки полимера, но также в значительной степени и структурой карбонизуемого полимера. Поэтому изменение структуры полимера с привлечением определенных методов модификации является одним из путей целенаправленного изменения и свойств полимерных карбонизатов. Влияние природы полимера, различных функциональных групп, строения макромолекул и других факторов на процесс карбонизации достаточно широко изучается на примерах получения углеродных волокон [1]. Однако эти вопросы мало проанализированы в исследованиях, связанных с получением блочных карбонизатов из различных полимеров и их композиций. Влияние модификации ПВС на процесс карбонизации и физико-механические свойства полученных карбонизатов изучалось в работах [2, 3]. Вопросы термоокислительного разложения и термостойкости карбонизатов из модифицированного ПВС, несмотря на возможность широкого их применения в конструкциях теплозащитного назначения, мало затронуты.

Цель настоящей работы — исследование термоокислительного разложения карбонизатов ПВС, модифицированного одним из представителей группы неорганических активаторов дегидратации виниловых полимеров — хлористым литием, в условиях статического и динамического нагревания и выявление роли такой модификации в повышении термостойкости карбонизатов ПВС.

Образцы для исследования изготавливали из порошкообразного ПВС 7/1 (ГОСТ 101779-78). Порошки ПВС обрабатывали 1–10%-ным водным раствором LiCl при комнатной температуре в течение 24 ч. Обработанный ПВС подвергали предвари-