VLIV STRUKTURY NA VLASTNOSTI OPTICKY CITLIVÝCH MATERIÁLŮ

Burian Miroslav

Na základě teorie deformačního a orientačního dvojlomu byl sledován vztah mezi strukturou monomerů epoxidových pryskyřic, strukturou dianhydridů karboxylových kyselin a konečnými optickomechanickými vlastnostmi vytvrzených pryskyřic.

Dočasný dvojlom při mechanickém napětí je z hlediska deformace struktury dvojí povahy. Při teplotách pod T_g (skelná oblast se projevuje deformační dvojlom, který je odrazem změny polarizovatelnosti při deformaci valenčních úhlů, kdy dochází ke změně hustoty rozložení elektronů v orbitalech, které přejímají mechanické napětí. Druhý typ dvojlomu, orientační dvojlom, se projevuje při teplotách nad T_g. U reálných polymerů se setkáváme s oběma typy dvojlomu a o tom, který z nich bude převažovat rozhoduje vzdálenost teploty měření od T_g. Vztah úměrnosti mezi změnou dvojlomu a napětím $C(t) = \frac{\Delta n(t)}{\sigma(t)}$ lze vyjádřit na základě fenomenologického pojetí pomocí napěťově-optického retardačního spektra $L^{(0)}$ /1/.

$$C(t) = C_g + \int_{-\infty}^{+\infty} L^{(0)} \left(1 - e^{-t/\tau}\right) d \log \tau = C_e - \int_{-\infty}^{+\infty} L^{(0)} e^{-t/\tau} d \log \tau \qquad (1)$$

C_g charakterizuje skelný a C_e kaučukový stav.
Pro pochopení vztahu mezi strukturou a dočasným mechanickým dvojlomem je však nutné vycházet z molekulární teorie. Tato teorie je dobře rozpracována pro kaučukovitou oblast (orientační dvojlom). Pro skelnou oblast není však k disposici uspokojivá teorie vzhledem ke složitosti řešení vzájemného mezimolekulárního silového působení v této oblasti. Odvození teoretického vztahu pro napěťově optickou funkci deformačního dvojlomu (C_g) vychází z diferenciace Lorentz-Lorencovy rovnice a předpokladu platnosti Hookova zákona /2/.

$$C = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \cdot \frac{1+\mu}{E} \qquad (2)$$

kde μ je Poissonovo číslo, n index lomu v nedeformovaném stavu, E Youngův modul pružnosti.
Vypočtené hodnoty deformačního dvojlomu jsou však značně vyšší než experimentálně naměřené. K výslednému dvojlomu i ve skelné oblasti přispívá orientační dvojlom. To potvrzuje to, že se zvyšujícím se modulem pružnosti se experimentální hodnoty přibližují k teoreticky vypočítaným. Při odvozování vztahu (2) byl zanedbán člen obsahující výraz $(\alpha_y - \alpha_z)$, který představuje průměrný rozdíl polarizovatelností souvisící s dvojlomem orientačním. Toto zjednodušení však vede k velkým chybám ve výpočtu C, zvláště u materiálů s nízkým modulem pružnosti. Index lomu vyskytující se ve vztahu (2) (pokud ho nelze získat přímo) se dá vypočítat z molární refrakce součtem jednotlivých inkrementů, které tvoří opakující se jednotku. Detailnější popis způsobu výpočtu viz /3,4/.
Velikost příspěvků jednotlivých inkrementů bude klesat v pořadí (systém atomových + skupinových inkrementů)
$C_6H_5 > I > Br > SO_2 > S$ (sulfid) $> NO_2 > COO > CO > NH_2 > NH$
dvojná vazba mezi C.
Kvantitativní výpočet dvojlomu ve skelné oblasti je znesnadněn obtížností získávání údajů o průměrné polarizovatelnosti řetězců. Jiný přístup výpočtu koeficientu optické citlivosti C, modulu pružnosti a T_g, ve skelné oblasti je rozpracován v pracích /4,5/. Tato metoda je založena na platnosti aditivního vztahu pro jednotlivé inkrementy všech atomů obsažených v opakujícím se článku řetězce. Obecně platí pro výpočet vztah $A = \frac{\Sigma A^*}{N_A \Sigma A V_i} + \Pi$ (3)
Kde A je počítaná charakteristická vlastnost (T_g, C, E), je inkrement charakterizující příspěvky každého atomu a typu mezimolekulárního působení opakující se polymerní jednotky, V_i je Vanderwalsův objem opakující se polymerní jednotky, N_A Avogadrovo číslo, Π universální parametr.
Tento postup byl využit pro výpočet modulu pružnosti lineárních a síťovaných homopolymerů allylesterů dikarboxylových kyselin. Podle /5/ dává nejvyšší příspěvek k modulu pružnosti u těchto polymerů boční étherová a boční karboxylová. Naopak největší záporný příspěvek má étherová a alifatická skupina v základním řetězci. Stejným způsobem byly vypočteny optické konstanty řady polyarylátů, polyimidů aj. Potvrdilo se, že vysoká optická citlivost je u polymerů s vysokým počtem kondenzovaných aromatických jader a s atomy

síry a dusíku. Optická citlivost je snižována přítomností velkého množství polárních skupin. Zápornou anizotropii polarizovatelnosti má skupina >C=O. Přítomnost této skupiny vede ke snižování celkového kladného dvojlomu. Této vlastnosti karbonylové se využívá při přípravě opticky necitlivých materiálů.
V případě epoxidových kompozic však vztah (3) nevyhovuje a je nutné při výpočtu uvažovat míru pohyblivosti epoxidových fragmentů obsahujících vazby -C-C-, -C-O-. Korekční člen obsahuje pouze dilatační faktor /6/. Výpočet pomocí aditivního vztahu (3) je použitelný pro polymery s tuhým řetězcem (cardo polymery). Pro ostatní, s menší tuhostí řetězce, je nutné brát ve výpočtu zřetel na pohyblivost krátkých segmentů jako je tomu v případě epoxidových pryskyřic.

Orientační dvojlom - souvisí přímo s orientací protahovaného řetězce a je tedy i mírou jeho orientace. Orientační dvojlom je odezvou na deformaci v kaučukovité oblasti a je entropické povahy $\left(-T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{T,\eta}\right)$ Oproti deformačnímu dvojlomu je časově a teplotně závislý. Podíl optického relaxačního spektra H a mechanického relaxačního spektra H je roven napěťově optické konstantě. $H^{(o)} / H^{(m)} = C$. Základní teoretický vztah mezi napětím a dvojlomem byl odvozen Treolarem /8/ na základě kinetické teorie kaučukové elasticity pro statistický segment, který je definován jako hypotetická jednotka polymerního řetězce, která je vnitřně tuhá, ale dá se libovolně natočit v libovolném úhlu vzhledem k ostatním statistickým segmentům.

$$C = \frac{n(\lambda, t)}{\nu(x,t)} = \frac{(\bar{n}^2+2)^2}{\bar{n}} \cdot \frac{2\pi}{45kT} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \qquad (4)$$

Tento vztah je plně ve shodě s Brewsterovým zákonem a je platný pro Gaussovské polymerní sítě. Velikost konstanty C je charakteristická pro každý typ řetězce. Je nezávislá na stupni zesíťování jak bylo i experimentálně prokázáno /9/, ale je lineárně závislá na reciproké teplotě. Velikost napěťového optického koeficientu je lineárně závislá na polarizovatelnosti molekuly. Bylo prokázáno, že anizotropie světelné polarizovatelnosti je pro lineární polymery funkcí úhlu vnitřní rotace a je tedy závislá na geometrickém tvaru řetězce /10/. Výpočet celkové anizotropie lze provést tenzorovým součtem jednotlivých vazebných polarizací. Takto byla spočtena pro polyetylen, kaučuk a gutaperču /11/. Ze znalos-

ti rozdílu polarizovatelnosti b_1 b_2 lze odhadnout očekávanou hodnotu C. Nejvyšší hodnoty b dávají dvojné vazby -C=C- -C=C- (arom. kruh) >C=O, >C-C< . Výsledný orientační dvojlom má pozitivní znaménko, nemá-li polymer postranní skupiny, záporné znaménko pokud je základní řetězec jednoduchý (-C-C-) a má silně polarizovatelné boční skupiny (nitrilové, esterové, fenylové, atd.).

Podle struktury základní mononerní jednotky epoxidové pryskyřice lze předpokládat stoupající kvalitu opticky citlivých materiálů v pořadí alifatická pryskyřice < dianová pryskyřice < novolakové. Při použití směsného tvrdidla MA/PA (stejný poměr epoxi/anhydrid) se koeficienty kvality více liší v kaučukové oblasti. Stejně jako náhrada dvojné vazby v případě alifatické pryskyřice i záměna dvojné vazby u MA za jednoduchou vede ke snížení polarizovatelnosti. Zavedení bočního alifatického řetězce 2-EHSA nebo DDSA vede k rychlejšímu snižování E než C. Při náhradě dvojné vazby jednoduchou v cyklických sloučeninách TA,THPA, HHPA dochází ke stejnému efektu jako u MA a SA. Zavedení metylové skupiny MTHPA a MNA vede opět ke snížení kvality vždy o stejnou hodnotu.

Seznam literatury

1. ILAVSKÝ M., DUŠEK K.: Collect. Czech. Chem. Commun., 42 1977, s. 1152
2. DVOŘÁK J., MAJER J.: Chemické listy 49, 1955, s. 1274
3. EXNER O.: Struktura a fyzikální vlastnosti organických sloučenin, SNTL/ALFA Praha 1985, s. 173
4. ASKARSKIJ A.A., PROZOROVA S.N., SLONIMSKIJ G.L.: Vysokomol. Soedin., Ser. A 18, 3, 1976, s. 636
5. CHARLAMOV E. A., MARŠALKOVIČ A. S.: Vysokomol. Soedin., Ser. A 20, 5, 1978, s. 1155
6. JARALOV A.S., LATYŠ E.G., CHARLAMOV E.A.: The-eight all union conference on photoelasticity,Proceeding 1,Tallin 1979,s.206
7. ILAVSKÝ M.: Collct.Czech.Chem.Commun., 38, 1973, s. 1771
8. TROLAR L.R.G.: Trans.Faraday Soc., 43, 1947, s.248 a s. 277
9. SAUNDERS D.W.: Trans. Faraday Soc., 52, (10), 1956, s. 1414
10. GOTLIB J.J.: Ž. Techn. Fiz., 27, 1957, s. 707
11. SAUNDERS D.W.: Trans. Faraday Soc. 53, (6), 1957, s. 860