

УДК 678.01:53+678.84

**ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ  
В НАБУХШЕМ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНЕ**

***B. H. Цветков, A. E. Грищенко***

Исследование фотоупругости гелей некоторых ценных полимеров показало [1—3, 13, 14], что в области больших концентраций ( $c[\eta] > 1$ ) двойное лучепреломление при их растяжении складывается из эффектов, обусловленных собственной сегментной анизотропией ( $a_1 - a_2$ )<sub>i</sub> и анизотропией микроформы ( $a_1 - a_2$ )<sub>fs</sub> молекулярной цепи:

$$(a_1 - a_2) = (a_1 - a_2)_i + (a_1 - a_2)_{fs}. \quad (1)$$

При этом, в отличие от жестких молекул производных целлюлозы [3, 14], собственная анизотропия ( $a_1 - a_2$ )<sub>i</sub> гибких цепей поливинилацетата (ПВА) [13] сильно зависит от специфических свойств окружающей среды и оказывается весьма различной в различных растворителях.

В настоящей работе исследуется фотоупругость полидиметилсилооксана — цепного полимера с большой гибкостью, отличающегося, однако, от ПВА отсутствием длинных боковых групп в молекуле и малостью анизотропии связей, входящих в молекулярные цепи [4].

**Методика и образцы**

Образцы ПДМС были приготовлены в виде пленок (толщина 1 мм). Сшивание производили методом облучения. Содержание узлов, образовавшихся при облучении, контролировался дозой облучения  $D$ . Если предположить, что количество узлов пропорционально  $D$ , то среднесеточный молекулярный вес  $M_c$  должен быть пропорционален  $D^{-1}$ . Это предположение подтверждается экспериментальными данными, полученными при изучении зависимости набухаемости образцов от дозы облучения. Иллюстрацией служит рис. 1, на котором представлена зависимость  $D^{-1}$  от функции максимальной степени набухания [5]  $f(q_{\max}) = q_{\max}(q^{2/q_{\max}} - 1)$ , пропорциональной величине  $M_c$ .

В работе исследовано двойное лучепреломление спицового ПДМС, набухшего в различных растворителях, кроме того, изучена температурная зависимость фотоэластического эффекта того же образца. Методика измерений описана ранее [4].

**Фотоупругость набухших пленок.** Изучение зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  в пленках ПДМС, набухших до различных степеней  $q$ , от растягивающего напряжения  $P$  позволило в каждом случае определить фотоэластический коэффициент  $\varepsilon = \Delta n / P$ . Используя величину  $\varepsilon$ , можно вычислить значение эффективной оптической анизотропии сегмента ПДМС ( $a_1 - a_2$ )<sup>\*</sup> в условиях различных степеней набухания  $q$  (или концентрации  $c = 1/q$ ) по формуле [6, 7]:

$$(a_1 - a_2)^* = \frac{45kT}{2\pi} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \varepsilon. \quad (2)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $(a_1 - a_2)^* = f(c)$  ПДМС, набухшего в бромбензоле, хлорбензоле, толуоле, этилацетате, декалине, бензине,  $\text{CCl}_4$ . Как видно из рис. 2, величина оптической анизотропии ПДМС, определенной в бензине (показатель преломления  $n_s$  равен показателю преломления полимера  $n_k = 1,41$ ), не зависит от концентрации и совпадает с величиной  $(a_1 - a_2)$ , измеренной в блоке при той же температуре ( $20^\circ$ ).

При использовании растворителей, где  $n_s \neq n_k$ , с уменьшением концентрации полимера в геле наблюдается рост положительной анизотропии — эффекта микроформы. При концентрациях  $c < 20\%$  становится заметным также влияние эффекта макроформы [8].

Из рис. 2 видно, что при  $c > 40\%$  во всех растворителях концентрационная зависимость анизотропии практически линейна, что соответствует общей закономерности [3, 9], по которой анизотропия микроформы изменяется с концентрацией:

$$(a_1 - a_2)_{fs}^* = (a_1 - a_2)_{fs}(1 - c). \quad (3)$$

Рис. 1. Зависимость  $D^{-1}$  от функции максимальной степени набухания  $f(q_{\max}) = q_{\max}(q_{\max}^{2/3} - 1)$  в толуоле (1) и в бензине (2)

при  $c > 40\%$ , можно определить значения анизотропии микроформы, экстраполированные к  $c \rightarrow 0$ :

$$(a_1 - a_2)_{fs} = \lim_{c \rightarrow 0} (a_1 - a_2)_{fs}^*. \quad (4)$$

Значения  $(a_1 - a_2)_{fs}$  приведены в таблице.

Показатель преломления растворителей  $n_s$ , анизотропия микроформы  $(a_1 - a_2)_{fs}$ , параметр  $S(L_2 - L_1)_s$ , число мономеров в сегменте полидиметилсилоксана  $S$

Растворитель	$n_s$	$(a_1 - a_2)_{fs} \cdot 10^{15}$	$S(L_2 - L_1)_s$	$S$	Растворитель	$n_s$	$(a_1 - a_2)_{fs} \cdot 10^{15}$	$S(L_2 - L_1)_s$	$S$
Бромбензол	1,56	22,8	35	6	Декалин	1,47	2,2	24	4
Хлорбензол	1,52	14,8	43	7	Этилацетат	1,37	4,8	110	18
Толуол	1,50	10,8	45	7					

Из сопоставления результатов опыта с теорией эффекта микроформы можно найти параметр термодинамической жесткости молекулярных цепей ПДМС  $S(L_2 - L_1)_s$ , используя формулу [10]:

$$(a_1 - a_2)_{fs} = \left( \frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_0}{\rho N_A} S(L_2 - L_1)_s, \quad (5)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена,  $\rho$  — плотность полимера,  $S$  — число мономеров в сегменте,  $(L_2 - L_1)_s$  — функция отношения осей эллипсоида, моделирующего сегмент.

Значения  $S(L_2 - L_1)_s$  приведены в таблице. Там же приводятся числа мономерных единиц в сегменте  $S$ , вычисленные в предположении  $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ . Значения  $S \approx 7$ , найденные в ароматических растворителях, согласуются с данными о гибкости цепей ПДМС, полученными при изучении светорассеяния и вязкости [11].

С одной стороны, этот результат является подтверждением правильности выражения (5), с другой — он означает, что в ароматических растворителях, так же как и в бензине, собственная анизотропия ( $a_1 - a_2$ )<sub>i</sub> молекул полидиметилсилоксана не отличается заметным образом от их анизотропии в блочном полимере.

В трех других (не ароматических) растворителях наблюдаются отклонения величины ( $a_1 - a_2$ )<sub>i</sub> от ее значения в блоке, причем в этилацетате — в сторону увеличения (что приводит к завышенному значению  $S$  в таблице), в декалине и тетрахлорметане — в сторону уменьшения.

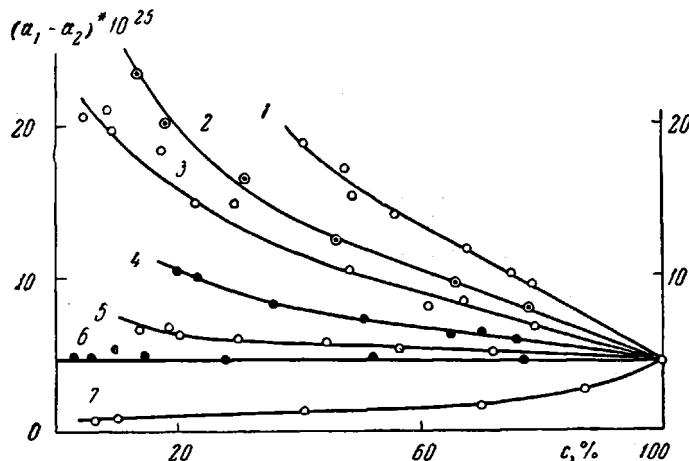


Рис. 2. Зависимость эффективной оптической анизотропии статистического сегмента ПДМС ( $a_1 - a_2$ )<sup>\*</sup> от концентрации:

1 — бромбензол, 2 — хлорбензол, 3 — толуол, 4 — этилацетат, 5 — декалин, 6 — бензин, 7 — тетрахлорметан

Впрочем по абсолютной величине эти отклонения весьма незначительны и могут быть надежно определены лишь при использовании столь чувствительного метода, как фотоупругость.

Таким образом, влияние природы растворителя на собственную анизотропию ( $a_1 - a_2$ )<sub>i</sub> молекул ПДМС оказывается значительно более слабым, нежели в случае поливинилацетата [13] или некоторых эфиров поликарбоксиловой и полиметакарбоксиловой кислот [15]. Одной из причин этого экспериментального факта может быть то обстоятельство, что весьма слабая собственная анизотропия молекул ПДМС есть следствие незначительной величины анизотропии связей, составляющих молекулу (Si—O, Si—C, C—H), тогда как малая анизотропия молекул карбоцепных полимеров, подобных ПВА и полиметакарбоксилатам, есть результат взаимной компенсации анизотропий основной и боковых молекулярных цепей [16].

Поэтому сравнительно незначительные изменения анизотропии связей или характера вращения в основной цепи и боковых радикалах при взаимодействии полимера с окружающей средой могут существенно изменить анизотропию молекул карбоцепного полимера и не оказать заметного влияния на анизотропию молекул ПДМС.

На рис. 3 представлен ход концентрационной зависимости суммарной анизотропии поляризуемых сегментов ПДМС в толуоле. Концентрационная зависимость ( $a_1 - a_2$ )<sup>\*</sup> в области малых концентраций определена в растворе методом двойного лучепреломления в потоке. Рис. 3 иллюстрирует одну из возможностей разделения трех эффектов: собственной анизотропии ( $a_1 - a_2$ )<sub>i</sub>, эффекта микроформы ( $a_1 - a_2$ )<sub>fs</sub> и эффекта макроформы ( $a_1 - a_2$ )<sub>f</sub>, используя концентрационную зависимость суммарной анизотропии ( $a_1 - a_2$ )<sup>\*</sup> в растворителе, где  $n_s \neq n_k$ . Из рис. 3 также видно, что при концентрации  $c > 20\%$  эффект формы сводится практически полностью к эффекту микроформы [1, 8].

**Температурная зависимость анизотропии.** Высокая теплостойкость и низкая температура стеклования ПДМС позволили произвести измерения фотоэластического коэффициента  $\varepsilon$  в широком диапазоне температур (от  $-40$  до  $+300^\circ$ ), в котором полимер находится в высокоэластическом состоянии. На рис. 4 приведена температурная зависимость величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , вычисленной по формуле (2) с использованием экспериментальных значений коэффициентов  $\varepsilon$ . Опыт обнаруживает монотонное возрастание сегментной анизотропии ПДМС с повышением температуры. Поскольку молекула полимера не содержит анизотропных боковых групп, такая зависимость не может быть приписана изменению характера вращения в них. Возможная деформация (раскрытие) валентных углов основ-

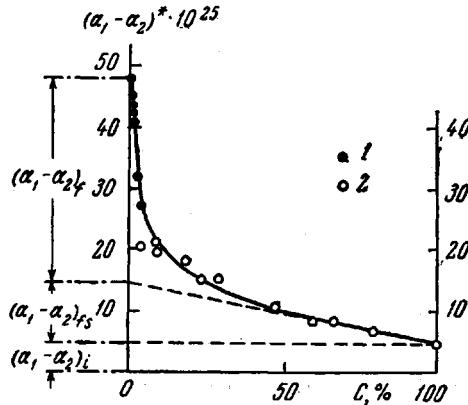


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость суммарной оптической анизотропии статического сегмента ПДМС в толуоле:

1 — двойное лучепреломление в потоке, 2 — фотоэластический эффект в набухшем полимере.  
Рис. 4. Температурная зависимость сегментной анизотропии ПДМС, вычисленной с использованием фотоэластического коэффициента, измеренного в блоке

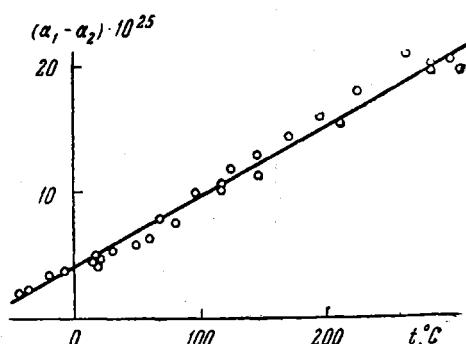


Рис. 4

ной цепи с повышением температуры, в принципе, может явиться причиной увеличения положительной анизотропии молекул, однако наблюдаемый температурный эффект слишком велик, чтобы быть полностью объяснимым только указанной деформацией.

В связи с этим представляется целесообразным указать на еще один возможный механизм возрастания анизотропии с повышением температуры — увеличение свободного объема в среде полимера при его тепловом расширении. Если тепловое расширение выше температуры стеклования  $T_c$  рассматривать как процесс «набухания» полимера в среде с показателем преломления  $n_s = 1$  (в вакууме), полагая степень набухания при температуре  $T$  равной

$$q = \frac{1}{c} = 1 + \alpha(T - T_c), \quad (6)$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения, то наблюдаемое изменение анизотропии можно интерпретировать как возрастание эффекта микроразмеры при увеличении свободного объема (или уменьшении концентрации  $c$ ). При этом использование формул (3) — (6) приводит к выражению (7), дающему изменение эффективной анизотропии сегмента  $\Delta\alpha$  при повышении температуры от  $T_c$  до  $T$ :

$$\Delta\alpha = \left( \frac{n_s^2 - 1}{4\pi} \right)^2 \frac{M_0}{\rho_g N_A} S(L_2 - L_1)_s = \alpha(T - T_c), \quad (7)$$

где  $\rho_g$  — плотность полимера при  $T = T_c$ .

Подстановка в (7) значения  $S(L_2 - L_1)_s = 40$  (согласно таблице) и  $a = 2 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$  [12] для исследованного интервала температур  $T - T = 300^\circ$  дает значение  $\Delta a \approx 20 \cdot 10^{-25}$  см $^3$ , что соответствует экспериментально найденному эффекту, представленному на рис. 4. Вопрос о том, в какой мере описанное явление и его интерпретация являются общими для других полимеров, может быть решен лишь путем дальнейшего накопления экспериментальных данных по температурной зависимости фотоупругости полимеров в высокоэластическом состоянии.

### Заключительные замечания

Толкование явления, предложенное в предыдущем разделе, то существуя, основывается на предположении об универсальности эффекта микроформы и в первую очередь на представлении об его существенной роли в оптической анизотропии молекул газообразной фазы.

Действительно, поскольку анизотропия микроформы есть следствие анизотропного оптического взаимодействия элементов не сферической молекулы [10], она должна проявляться и в том случае, когда молекула находится в газе или в вакууме. По существу, молекулярный механизм анизотропии микроформы для изолированной молекулы рассматривался уже в теории атомарных диполей Зильберштейна [17, 18]. В терминах теории, используемой в настоящей работе, анизотропия микроформы макромолекулы в вакууме, очевидно (см. (5)), равна:

$$a_1 - a_2 = \left( \frac{n_k^2 - 1}{4\pi} \right)^2 \frac{M_0}{\rho N_A} S(L_2 - L_1)_s, \quad (8)$$

а для жесткой молекулы низкомолекулярного вещества:

$$a_1 - a_2 \approx \left( \frac{n_k^2 - 1}{4\pi} \right)^2 \frac{M}{\rho N_A} (L_2 - L_1), \quad (9)$$

где  $M$  — молекулярный вес, а  $(L_2 - L_1)$  — фактор асимметрии формы молекулы.

Сравнение (5) и (9) показывает, что разность поляризуемостей молекулы, полученная из экспериментальных данных, в газах, как правило, должна быть больше соответствующей величины, определенной в жидкостях и растворах. Опыт подтверждает этот вывод [18].

Молекулярная природа анизотропии микроформы, играющей основную роль в фотоупругости как гибких, так и жестких набухших полимеров, подтверждается всей совокупностью экспериментальных данных [1—3, 13, 14], приводящих к значениям  $S$  (формула (5)), совпадающим с соответствующими величинами, полученными из исследований гидродинамических и оптических свойств разбавленных растворов.

В заключение авторы пользуются случаем выразить искреннюю благодарность И. Я. Поддубному и С. В. Аверьянову за любезно предоставленные образцы.

### Выводы

1. В работе исследована фотоупругость полидиметилсилоxана (ПДМС), набухшего в бензине, бромбензоле, хлорбензоле, толуоле, декалине, этилацетате, тетрахлорметане.

2. Показано, что собственная анизотропия ( $a_1 - a_2$ ) молекул ПДМС слабо меняется с изменением растворителя, что, по-видимому, связано с незначительной величиной анизотропии связей, составляющих молекулу.

3. Показано, что при концентрациях  $c > 20\%$  эффект формы практически полностью сводится к эффекту микроформы. При этом его концен-

трационная зависимость, так же как и в случае эфиров целлюлозы, линейна.

4. Определено число мономерных единиц в статистическом сегменте ПДМС  $S \approx 7$ .

5. При изучении температурной зависимости анизотропии ПДМС в блоке обнаружена сильная зависимость ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) от температуры. Наблюдаемое изменение анизотропии интерпретируется как рост эффекта микроформы с увеличением свободного объема при нагревании.

Физический институт  
Ленинградского государственного  
университета

Поступила в редакцию  
6 VIII 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьев, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 198.
2. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Там же, стр. 204.
3. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
4. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
5. P. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943; 12, 412, 1944.
6. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
7. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953.
8. В. Н. Цветков, Успехи физ. наук, 81, 51, 1963.
9. O. Wiegner, Abhandl. Sächsisch. Ges. mit Math.-Physik, 32, № 6, 1912.
10. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
11. В. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 2, 572, 1960.
12. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. ин. лит., 1963.
13. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский Высокомолек. соед., 6, 384, 1964.
14. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, О. П. Козьмина, В. Н. Сюткин Высокомолек. соед., 7, 609, 1965.
15. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 6, 297, 1964.
16. В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 57, 727, 1962.
17. L. Silberstein, Philos. Mag., 33, 92, 215, 521, 1927.
18. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Berlin, 1952, S. 364.

---

#### PHOTOELASTIC EFFECT IN SWOLLEN POLYDIMETHYLSILOXANE

V. N. Tsvetkov, A. E. Grishchenko

#### Summary

The photoelasticity of polydimethylsiloxane (PDMS) swollen in certain solvents has been investigated. It has been shown that at concentrations  $c > 20\%$  the form effect is practically completely reduced to the microform effect. The intrinsic anisotropy of the PDMS molecules is little affected by the nature of the solvent. A study in bulk has shown the anisotropy of PDMS to be strongly temperature dependent. The observed variation in anisotropy have been ascribed to the increase in the effect of the microform with increase in free volume.

---