

УДК 678(744+746):678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА
МЕТОДОМ ФОТОУПРУГОСТИ

А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков,
Е. П. Воробьева, Н. Н. Сапрыкина, Л. И. Мезенцева

Собственная анизотропия сегмента ($a_1 - a_2$)_i цепной макромолекулы является характеристикой ее микроструктуры. Величину ($a_1 - a_2$)_i можно определить методами фотоупругости полимера в блоке и двойного лучепреломления в потоке. Полученные таким образом значения ($a_1 - a_2$)_i для многих полимеров совпадают [1]. Однако для ряда полимерных систем замена среды влечет за собой изменение не только величины ($a_1 - a_2$)_i, но иногда и перемену знака. Например, оптическая анизотропия поливинилацетата (ПВА) и полиметилметакрилата (ПММА), определенная в их бензольных растворах, положительна, а определенная методом фотоупругости вблизи температуры стеклования отрицательна.

В этой работе изучается оптическая анизотропия молекул ПММА и полистирола (ПС) в различных растворителях методом фотоупругости в набухших образцах. Изменение степени набухания позволяет проследить влияние растворителя на оптические свойства полимеров в широкой области концентраций системы полимер — растворитель.

Приготовление образцов. Образцы готовили сополимеризацией метилметакрилата и стирола с небольшим количеством (не более 0,5%) диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Роль ДМЭГ сводилась к образованию узлов полимерной сетки. Это позволило получить образцы ПММА и ПС, набухающие в некоторых растворителях в 5—15 раз.

Сополимеризацию проводили между двумя стеклами, зазор между которыми определял толщину пленки (1 мм). Образцы вырезали так, чтобы размеры набухшего образца лежали в пределах: длина — 2,5 ± 3 см; ширина — 0,7 ± 1,0 см.

Результаты и их обсуждение

Исследована температурная зависимость двойного лучепреломления (Δn) ПММА от напряжения (p). Зависимости $\Delta n = f(p)$ оказались линейными. По наклону этих прямых в каждом случае был определен фотографический коэффициент $\varepsilon = \Delta n / p$ и затем величина собственной анизотропии поляризуемостей ($a_1 - a_2$)_i молекул ПММА по формуле:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (a_1 - a_2), \quad (1)$$

где n — показатель преломления полимера; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Из зависимости ($a_1 - a_2$) от температуры (рис. 1) видно, что при 110—120° она претерпевает резкое изменение. Это соответствует переходу ПММА в высокоэластическое состояние, что подтверждается также вре-

менными зависимостями двойного лучепреломления при включении и выключении нагрузки.

При температурах выше температуры стеклования (T_c) наблюдается рост положительной анизотропии, причем при 150° даже происходит перемена знака анизотропии. Такой ход температурной зависимости наблюдался в работах [2—4], однако, при максимальных из исследованных температур отмечалось уменьшение скорости роста ($\alpha_1 - \alpha_2$) с увеличением температуры, на основании чего делаются попытки [2] связать этот эффект с изменением строения полимерной цепи.

Располагая сплошными образцами ПММА, мы не обнаружили этих эффектов. По-видимому, описанный экспериментальный факт связан с течением полимера, которое начинаетказываться для несплошных образцов при $170-180^\circ$.

Из рис. 1 видно, что во всей исследованной области температур выше T_c зависимость ($\alpha_1 - \alpha_2$) от температуры носит линейный характер. Эту зависимость, в принципе, можно объяснить изменением характера вращения боковой эфирной группы относительно основной цепи [2—4]. Однако, как показывает опыт [5], сильная температурная зависимость величины ($\alpha_1 - \alpha_2$) имеет место также и у полимеров, лишенных анизотропных боковых групп. Мы полагаем, что наблюдаемая зависимость связана с увеличением свободного объема при тепловом расширении полимера [5]. Тогда возрастание анизотропии можно представить как возрастание эффекта микроформы при увеличении свободного объема (уменьшении концентрации с полимера).

При этом изменение анизотропии сегмента $\Delta\alpha$ при повышении температуры от T_c до T можно выразить следующим образом (5)

$$\Delta\alpha = \left(\frac{n_k^2 - 1}{4\pi} \right)^2 \frac{M_0}{\rho N_A} S (L_2 - L_1) s \beta (T - T_c), \quad (2)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена; ρ — плотность полимера; S — число молекулярных единиц в сегменте; β — коэффициент объемного

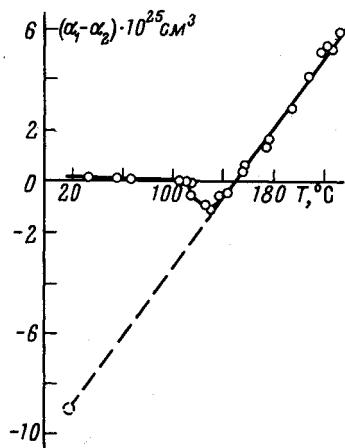


Рис. 1. Зависимость оптической анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2$) от температуры для ПММА в блоке

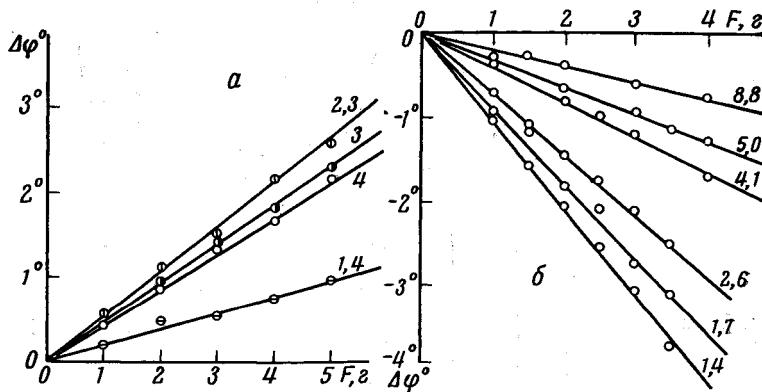


Рис. 2. Зависимость угла поворота компенсатора $\Delta\phi$ (пропорционального Δn) от нагрузки для растворов ПММА: *а* — в бензоле, *б* — бромоформе (Цифры у прямых — степень набухания q)

расширения. Подстановка в уравнение (2) экспериментально найденной величины $\Delta a = 6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ в интервале температур от 140 до 230° и коэффициента объемного расширения $\beta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [6] дает для ПММА значение $S(L_2 - L_1) = 20-25$, которому соответствует число молекулярных единиц в сегменте $S = 5$. Это совпадает с аналогичной величиной, полученной другими методами [1], что подтверждает предлагаемую интерпретацию наблюдаемого эффекта.

В работе была также исследована зависимость $\Delta n = f(p)$ для набухших образцов ПММА и ПС при комнатной температуре в нескольких растворителях.

В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости Δn (величины, пропорциональной Δp) от нагрузки F , измеренные при различных степенях набухания ПММА (q) в бензole и бромоформе.

Воспользовавшись формулой (1) и значениями $\varepsilon = \Delta n / p$, найденными по наклонам прямых, аналогичных рис. 2, 3, можно вычислить величину эффективной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ для каждой концентрации $c = 1/q$ ПММА и ПС в соответствующем растворителе.

На рис. 3, 4 представлены зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ для ПС и ПММА. Из рис. 3 и 4 видно, что при уменьшении c (увеличении q) наблюдается сильная зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от концентрации и свойств пластификатора.

Рис. 3. Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ для ПММА в растворителях:

- 1 — бромоформ; 2 — диоксан; 3 — дихлорэтан; 4 — этилацетат; 5 — диметилформамид; 6 — бензол; 7 — хлорбензол; 8 — бромбензол

Экстраполируя зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ на нулевую концентрацию, получаем $(\alpha_1 - \alpha_2) = \lim_{c \rightarrow 0} (\alpha_1 - \alpha_2)^*$. Эти значения приведены в

Таблица 1

Показатель преломления растворителя (n_s), экспериментальная величина суммарной оптической анизотропии ПММА ($\alpha_1 - \alpha_2$), анизотропия микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$, собственная оптическая анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ ПММА и величина, характеризующая межмолекулярное взаимодействие α^2
(α — поляризуемость молекул растворителя)

Растворитель	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_i \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	α^2
Бромоформ	1,598	0	9,1	-9,1	139
Дихлорэтан	1,447	0	+3,4	-3,4	70
Диоксан	1,424	0	+6,1	-6,1	89
Этилацетат	1,375	+11,7	+19,7	-8,0	78,6
Бензол	1,501	+4,0	0	+4,0	105
Диметилформамид	1,429	+4,0	5,6	-1,6	63,1
Хлорбензол	1,523	+10,5	+0,5	+10,0	151
Бромбензол	1,561	+15(±3)	+3,8	+11(±3)	182

табл. 1 и 2. Там же приведены значения анизотропии микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$, вычисленные по формуле Цветкова [1] с учетом $S(L_2 - L_1) = 20$ и значения собственной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = (\alpha_1 - \alpha_2) - (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$. Следует заметить, что оптическая анизотропия ПММА в некоторых растворителях отрицательна.

Таблица 2

Показатель преломления n_s , суммарная оптическая анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)$, анизотропия микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ собственная, оптическая анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ ПС и величина, характеризующая межмолекулярное взаимодействие α^2 (α — поляризуемость молекул растворителя)

Растворитель	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, cm^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \cdot 10^{25}, cm^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_i \cdot 10^{25}, cm^3$	α^2
Амилацетат	1,40	-87	+38	-125	207
Циклогексанон	1,45	-147	+21	-169	139
Толуол	1,496	-134	+9	-143	156
Тетрахлорэтан	1,494	-134	+9	-143	149
Хлорбензол	1,53	-130	+5	-135	151
Бромбензол	1,56	-120	+3	-123	182
Бромоформ	1,598	-133	0	-166	139
Дибромбензол	1,598	-110	0	-110	221
α -Хлорнафталин	1,633	-103	+1	-104	282
α -Бромнафталин	1,659	-75	+3	-73	417
Тетрабромэтан	1,535	-133	+1	-139	277
Декалин	1,48	-125	+13	-138	310

Экстраполяция зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ к $c = 100\%$ позволяет получить значение собственной анизотропии ПММА $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -9 \cdot 10^{-25} cm^3$, совпадающей с $(\alpha_1 - \alpha_2)$, полученной при линейной экстраполяции температурной зависимости оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)$ на $T = 20^\circ$ (рис. 1). Это подтверждает справедливость предпо-

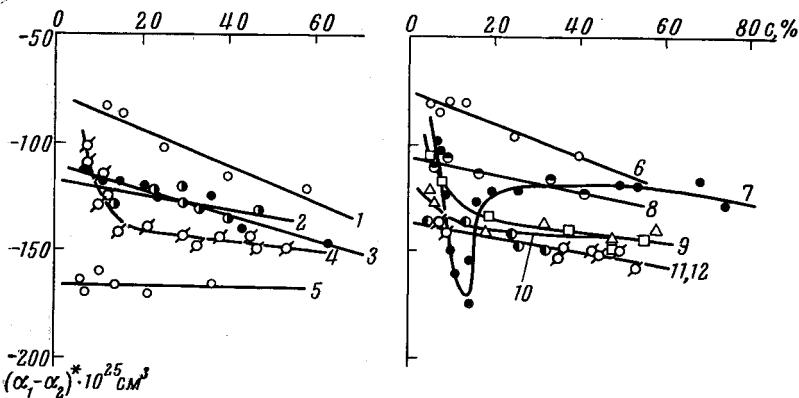


Рис. 4. Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ для ПС в растворителях:

1 — амилацетат; 2 — декалин; 3 — дибромбензол; 4 — циклогексанон; 5 — бромоформ; 6 — α -бромнафталин; 7 — бромбензол; 8 — α -хлорнафталин; 9 — хлорбензол; 10 — тетрабромэтан; 11 — толуол; 12 — тетрахлорэтан

ложения о том, что зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2) = f(T^\circ)$ линейна в широком интервале температур.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что собственная анизотропия ПММА и ПС существенно меняется при замене среды. Этот факт естественно связать с влиянием межмолекулярного взаимодействия на оптическую анизотропию цепных молекул. Можно полагать, что в исследованных системах основную роль будет играть диспер-

ционное взаимодействие, которое определяется главным образом поляризумостью молекул растворителя [8]. В табл. 1 и 2 приведены также значения α^2 , вычисленные по формуле Лорентц — Лоренца:

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность; n — показатель преломления растворителя.

Характер зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2) = f(\alpha^2)$ показывает, что с ростом α^2 увеличивается положительная оптическая анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$. Чем больше α^2 , т. е. чем больше ожидаемое влияние растворителя на оптические свойства цепных молекул, тем заметнее отклонение величины анизотропии сегмента от невозмущенного межмолекулярным взаимодействием значения $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для ПММА и $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -170 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для ПС. Обращает на себя внимание факт совпадения собственной анизотропии ПММА в бромоформе с невозмущенным значением, равным $-9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что свидетельствует о нечувствительности оптических свойств молекул ПММА к межмолекулярному взаимодействию с молекулами бромоформа и позволяет для этой системы определить величину эффекта микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$. При этом параметр термодинамической гибкости, полученный из экспериментальной величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ ПММА в бромоформе, оказывается равным $S(L_2 - L_1) = 25$ и $S = 5$.

Концентрационная зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ в бромоформе линейна в соответствии с концентрационной зависимостью анизотропии микроформы [7, 9, 10], в то время как для других растворителей, где наблюдается влияние растворителя на величину анизотропии, концентрационные зависимости имеют вид сложных кривых. Наиболее резкое изменение величины $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ происходит при больших концентрациях. Это свидетельствует о том, что влияние растворителя на оптические свойства полимерной цепи особенно сильно сказывается на начальных стадиях пластификации.

На фоне общей тенденции роста положительной анизотропии молекул ПММА и ПС с увеличением поляризумости молекул растворителя имеется несколько отклонений для некоторых систем полимер — растворитель: ПММА — бромоформ, ПС — тетрабромэтан, ПС — декалин. Это свидетельствует о сложности учета межмолекулярного взаимодействия и о невозможности его описания при помощи одного параметра.

Анализ результатов показывает, что понятие собственной анизотропии полимера следует всегда уточнять указанием условий, при которых измерена эта величина. В частности, сопоставление величин $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$, получаемых в результате исследований растворов полимеров и полимера в блоке, можно производить лишь в том случае, если названные величины измерены при одной и той же температуре.

Обращает на себя внимание факт необычной концентрационной зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ ПС и ПММА в бромбензоле. Аналогичные «аномалии» наблюдались также при исследовании полиоктилметакрилата [11] в этом же растворителе и, по-видимому, являются специфической особенностью взаимодействия полимерных молекул с молекулами бромбензола. Указанное явление требует самостоятельного исследования.

Выводы

1. Исследована оптическая анизотропия молекул ПММА и ПС, набухших в некоторых растворителях, а также температурная зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ сухого ПММА методом фотоупругости.

2. Обнаружено, что собственная анизотропия ПММА в бензоле, хлорбензоле и бромбензоле — положительна; в бромоформе, дихлорэтане, диоксане, этилацетате и диметилформамиде — отрицательна. Обнаружено

специфическое влияние растворителя на собственную оптическую анизотропию ПС. При этом значение собственной анизотропии молекул: «невозмущенных» межмолекулярным взаимодействием, для ПММА ($\alpha_1 - \alpha_2$)_i = $-9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, а для ПС ($\alpha_1 - \alpha_2$) = $-170 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

3. Показана невозможность точного описания влияния межмолекулярного взаимодействия на оптические свойства цепных молекул при помощи одного параметра; однако, в первом приближении, таким параметром может служить величина поляризуемости молекул растворителя.

4. Несоответствие значений ($\alpha_1 - \alpha_2$), получаемых методами двойного лучепреломления в потоке и фотоупругости в блоке, связано с влиянием растворителя и температурной зависимости величины ($\alpha_1 - \alpha_2$).

5. Температурная зависимость оптической анизотропии ПММА линейна в широком интервале температур. Число мономерных единиц в сегменте, вычисленное из наклона прямой ($\alpha_1 - \alpha_2$) = $f(T^\circ)$, оказалось равным $S = 5$. Это иллюстрирует правомерность интерпретации температурного эффекта на основании рассмотрения изменения анизотропии микроформы в процессе теплового расширения полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. О. Н. Трапезникова, М. Н. Журина, Ж. физ. химии, 24, 1471, 1950.
3. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник ЛГУ, физика, № 16, 1956.
4. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 3, 931, 1961.
5. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., 7, 805, 1965.
6. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. иностр. лит., 1963.
7. O. Wiener, Abh. Sächs ges. with Math.-Phys., 32, 580, 1912.
8. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955.
9. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
10. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, О. П. Козьмина, В. П. Сюткин, Высокомолек. соед., 7, 614, 1965.
11. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., 8, 800, 1966.

STUDY OF OPTICAL ANISOTROPY OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYSTYRENE BY MEANS OF PHOTOELASTICITY

*A. E. Grishchenko, M. G. Vitovskaya, V. N. Tsvetkov,
E. P. Vorob'eva, N. N. Saprykina, L. I. Mezenthseva*

Summary

Optical anisotropy of macromolecules of polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) swollen in some solvents and also temperature dependence of ($\alpha_1 - \alpha_2$) of dry PMMA have been studied by means of photoelasticity. The intrinsic anisotropy of PMMA in benzene, chloroform, bromobenzene is positive, in bromoform, dichloroethane, dioxane, ethylacetate, dimethylformamide is negative. The intrinsic anisotropy of PS is also effected by solvent. Inconsistency of the obtained ($\alpha_1 - \alpha_2$) values with ones obtained by flow birefringence is related to the solvent effect on intrinsic anisotropy of macromolecule and on temperature dependence of ($\alpha_1 - \alpha_2$). It has been shown validity of interpretation of temperature change of anisotropy by treating enthalpy change of microshape at thermal polymer expansion.