

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1972

Том (A) XIV

№ 5

УДК 539.2:541.64

ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СЕТКАХ ПОЛИГЛИКОЛЬМЕТАКРИЛАТА

A. E. Грищенко, Р. И. Езриев

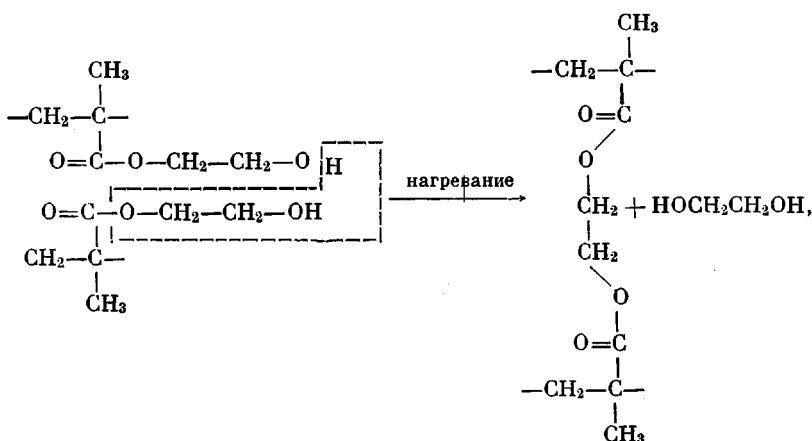
Исследование пространственных полимеров вызывает большой интерес в связи с их широким использованием в технике. Одним из способов получения трехмерной структуры является реакция сополимеризации интересующего мономера с бифункциональными химическими соединениями (например, стирол и диметакрилат этиленгликоля).

Однако для увеличения степени сшивки в реакцию должно вводиться все большее количество второго реагента, что существенно сказывается на свойствах основного продукта и делает невозможным изучение его свойств.

В предлагаемой работе исследуются полигликольметакрилат (ПГМА) и сополимеры моно- и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Сходство молекулярных структур названных мономеров делает синтезируемые сополимеры химически идентичными независимо от концентрации ДМЭГ.

Экспериментальная часть

ПГМА получен синтезом монометакрилата этиленгликоля. Сшивание молекулярных цепей обеспечивалось или введением в реакцию ДМЭГ, или термической обработкой образцов. При нагревании полимера происходит реакция диспропорционирования по схеме



т. е. нагревание исследуемых образцов приводит к точно такой же структуре узла, что и в случае сополимеризации с ДМЭГ.

Двойное лучепреломление Δn в сухих и набухших пленках измеряли на установке [1] с полутеневым компенсатором Брейса. Концентрационные зависимости оптической анизотропии изучали путем последовательного измерения зависимостей Δn от нагрузки P по мере испарения растворителя из геля. Малая скорость испарения обеспечивалась герметизацией камеры, в которую помещали набухшую пленку.

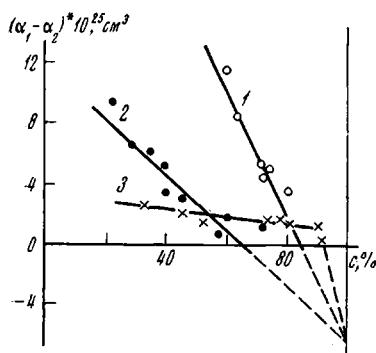


Рис. 1. Концентрационная зависимость эффективной анизотропии ПГМА $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ в воде (1), этиловом спирте (2) и ДМФА (3)

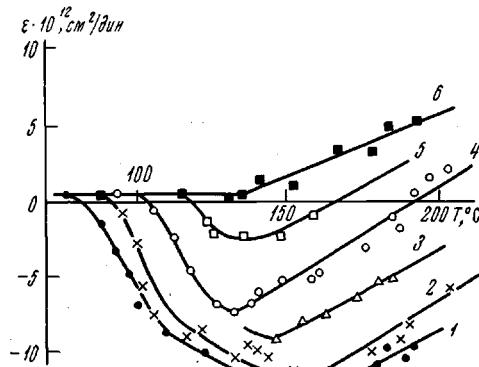


Рис. 2. Зависимость $\delta = f(T)$: 1 — гомополимер; 2 — образец 2; 3 — прогретый гомополимер; 4 — образец 1; 5 — дважды прогретый гомополимер; 6 — прогретый образец 1

Фотоэластический коэффициент ε определяли из наклона зависимостей $\Delta n = f(P)$.

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{\delta_0 \lambda \sin 2\Delta\phi}{P} l,$$

где $\Delta \tau$ — напряжение растяжения; $\delta_0 = 0,023$ — разность фаз в радианах, вносимая компенсатором; $\Delta\phi$ — угол поворота компенсатора; l — ширина исследуемого образца.

Разность главных поляризуемых сегментов $(\alpha_1 - \alpha_2)$ вычисляли по формуле Куна — Трелоара [2, 3]

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

Здесь n — показатель преломления исследуемой системы. Зависимости эффективной анизотропии ПГМА $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от концентрации полимера в геле c ($c = 1/q$, q — степень набухания) представлены на рис. 1.

Таблица 1

q_{\max} исследованных образцов в воде, этиловом спирте, ДМФА и T_c

Образец	q_{\max}			$T_c, {}^\circ\text{C}$
	вода	спирт	ДМФА	
Гомополимер	—	∞	∞	90
То же, прогретый до 220°	1,54	4,4	11	105
Образец 2	1,8	14	—	100
Образец 1	1,4	2	6	110
Образец 1, прогретый до 220°	1,2	1,4	3	130
Гомополимер, прогретый дважды до 220°	—	1,8	4,5	125

На рис. 2 представлены зависимости $\varepsilon = f(T)$ ПГМА различных степеней спивки (кривые 2—6) и гомополимера (кривая 1). Степень спивки контролировали изменением максимальной степени набухания q_{\max} в воде, этиловом спирте и диметилформамиде (ДМФА) (табл. 1). Там же представлены температуры стеклования T_c исследованных образцов.

Результаты и их обсуждение

Исследование гелей ПГМА. В работе исследованы зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ образца 2 ПГМА. Этот образец близок по своим оптическим свойствам к гомополимеру, так как содержит небольшим количеством ДМЭГ. Это позволило изучить концентрационные зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от 20 до 90% полимера в геле.

В этой области концентраций можно принять

$$(\alpha_1 - \alpha_2)^* = (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}^* + (\alpha_1 - \alpha_2)_i^*, \quad (2)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ — анизотропия формы сегмента, $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ — собственная анизотропия поляризуемости сегмента.

Так как концентрационная зависимость анизотропии микроформы линейна [4—7]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}^* = (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}(1 - c), \quad (3)$$

то значение $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$, экспериментально можно найти следующим образом:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \lim_{c \rightarrow 0} (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}^* = \lim_{c \rightarrow 0} (\alpha_1 - \alpha_2)^* - \lim_{c \rightarrow 1} (\alpha_1 - \alpha_2)^* \quad (4)$$

Определенные таким образом величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ представлены в табл. 2. Воспользовавшись формулой Цветкова для анизотропии микроформы [8]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \left(\frac{n_h^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_0}{\rho N_A} S(L_2 - L_1)_{fs} \quad (5)$$

(где M_0 — молекулярный вес мономерного звена), можно вычислить параметр жесткости $S(L_2 - L_1)_{fs}$ и число мономерных единиц в сегменте Куна S (табл. 2). Средние значения $S(L_2 - L_1)_{fs} = 35$ и $S = 5,6$.

Собственная анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = \lim_{c \rightarrow 1} (\alpha_1 - \alpha_2)^*$ оказалась равной для гелей ПГМА в воде и спирте $-6 \cdot 10^{-25}$, а в ДМФА $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = +1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Отличие последнего числа от предыдущего, очевидно, связано со специфическим влиянием ДМФА на оптические свойства ПГМА. Из рис. 2 видно, что это влияние проявляется на ранней стадии пластификации $q < 1,2$ ($c > 80\%$), т. е. введение уже одной молекулы ДМФА на сегмент Куна в систему исчерпывает все влияние растворителя на собственную анизотропию. Это подтверждается также разумным значением числа S , найденным из тангенса угла наклона зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ гелей ПГМА в ДМФА в области $33\% < c < 90\%$, оказавшейся равным 5,8.

Таблица 2

Показатель преломления растворителя, анизотропия
микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$, параметр $S(L_2 - L_1)_{fs}$, число
мономерных единиц в сегменте S

Растворитель	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	$S(L_2 - L_1)_{fs}$	S
Вода	1,333	40	38	6,1
Этиловый спирт	1,361	17	32	5,1
ДМФА	1,427	2,4	36	5,8
Средние значения			35	5,6

Величина оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, определенная для ПГМА, занимающего промежуточное положение с точки зрения химической структуры между полиметилметакрилатом и полибутилметакрилатом (ПММА) и (ПБМА) представляется разумной, так как она лежит в диапазоне от $+2 \cdot 10^{-25}$ до $-14 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, определенных со-

ответственно для ПММА и ПБМА из данных о двойном лучепреломлении в потоке [9, 10].

Температурные исследования. Из рис. 2 видно, что ε сильно зависит от температуры. При этом значение ε в стеклообразном состоянии положительно, затем при нагревании образца появляется отрицательный эффект (полимер переходит в высокоэластическое состояние). В области высокоэластичности растет положительное значение ε , что приводит к из-

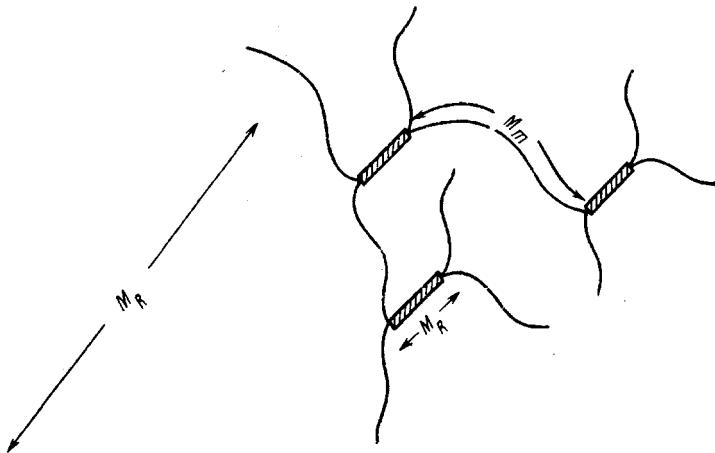
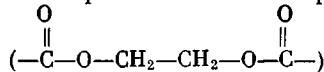


Рис. 3. Модель полимерной сетки сополимера ГМА и ДМЭГ



менению знака ε , подобно тому как это имело место при исследовании ПММА [11–14].

Рис. 2 позволяет вычислить собственную оптическую анизотропию $(a_1 - a_2)_i$ ПГМА. Так, например, при 180° значение $\varepsilon = -1,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$, чему соответствует $(a_1 - a_2)_i = -4,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

Если исходить из линейного характера зависимости $(a_1 - a_2) = f(T)$ [7, 14, 15], то экстраполяция зависимости $\varepsilon = f(T)$ (кривая 1, рис. 2) на $T = 20^\circ$ дает значение $(a_1 - a_2)_i = -7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Это значение совпадает с аналогичной величиной, измеренной в гелях ПГМА. Это свидетельствует о том, что зависимость $(a_1 - a_2)$ от температуры действительно линейна. Из этого же рисунка видно, что с уменьшением среднесеточного молекулярного веса M_c образцов наблюдается увеличение T_c и смещение зависимостей $\varepsilon = f(T)$ в сторону положительных значений. При этом увеличение степени сшивки приводит даже к изменению знака наблюдаемого двойного лучепреломления. Эти эффекты не могут быть объяснены негауссовостью полимерных сеток [16] с увеличением степени сшивки v . Они не могут быть также объяснены возрастанием модуля $E_{\text{пл}}$ с температурой [17, 18], так как величины модуля и температуры способны объяснить лишь изменение ε по величине, а не по знаку.

По-видимому, инверсия знака ε с ростом v связана с изменениями в структуре полимерной сетки.

Нетрудно видеть, что боковой радикал в случае гополимера вносит отрицательный вклад в двойное лучепреломление образца при его одномерной деформации. По мере сшивки оба конца такого радикала оказываются прикрепленными к молекулярным цепям и, следовательно, при включении нагрузки ориентируются вдоль направления растяжения, что приводит к положительному вкладу в оптическую анизотропию. Это обстоятельство, очевидно, должно приводить к росту положительной анизотропии исследуемых полимеров с ростом степени сшивки.

На рис. 3 представлена модель полимерной сетки сополимера гликольметакрилата (ГМА) и ДМЭГ.

Оптическая анизотропия $\gamma_1 - \gamma_2 = 3(a_1 - a_2)/5$ молекулярной сетки сополимера ГМА и ДМЭГ, очевидно, складывается из анизотропии молекулярных цепей ПГМА $(\gamma_1 - \gamma_2)_m$ и анизотропия цепочек, соединяющих цепи ПГМА $(\gamma_1 - \gamma_2)_R$.

Тогда экспериментально определяемая оптическая анизотропия среднего межузлового участка $(\gamma_1 - \gamma_2)$ может быть представлена в виде

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)_m(1 - v) + (\gamma_1 - \gamma_2)_Rv, \quad (6)$$

где v — весовая доля цепей второго типа в образце

$$v = \frac{M_R}{3M_m + M_R} \quad (7)$$

$$M_c = \frac{M_R + 3M_m}{4}, \quad (8)$$

где M_m — молекулярный вес цепей ПГМА, M_R — молекулярный вес сегментов, соединяющих цепи ПГМА.

Зависимость величины $(\gamma_1 - \gamma_2)_m$ от M_c может быть выражена формулой [19].

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_m = \frac{3}{5}(a_1 - a_2)_m(1 - e^{-\frac{5}{6}x_m}) \quad (9)$$

Здесь $(a_1 - a_2)_m$ — анизотропия статистического сегмента ПГМА, $x_m = 2M_m/SM_0$. Тогда

$$\begin{aligned} \gamma_1 - \gamma_2 = & -(a_1 - a_2)_m \left[1 - \exp \left(-\frac{5}{3} \frac{M_m}{M_0 S} \right) \right] \left(1 - \frac{M_R}{3M_m + M_R} \right) + \\ & + (\gamma_1 - \gamma_2)_R \frac{M_R}{3M_m + M_R} \end{aligned} \quad (10)$$

Значение $(\gamma_1 - \gamma_2)_R$ может быть вычислено следующим образом.

Анизотропия мономерной единицы ПГМА в осях основной цепи равна

$$\Delta a = \frac{(a_1 - a_2)_i}{S} = -1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

Аналогичная величина для полипропилена (ПП)

$$\Delta a_{\text{ПП}} = +3,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

Пользуясь методом сравнения аналогичных структур, можно вычислить вклад, вносимый боковым радикалом ПГМА в анизотропию мономерного звена в осях трансцепти

$$\Delta a_R = -4,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

Учитывая, что анизотропия персистентной цепи в осях первого звена [20]

$$\Delta b = \frac{1}{3} a \beta (1 - e^{-3x_R}) \quad (11)$$

$$\Delta a_R = -\frac{1}{2} \Delta b, \quad (12)$$

где x_R — длина бокового радикала ПГМА в персистентных длинах; a — персистентная длина, β — анизотропия единицы длины боковой группы, и привлекая соотношение [19]

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_R = \frac{6}{5} a \beta (1 - e^{-\frac{5}{6}x_R}), \quad (13)$$

можно получить

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_R = -\frac{36}{5} \Delta a_R \frac{1 - e^{-\frac{5}{6} x_R}}{1 - e^{-3x_R}} \approx 9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (14)$$

На рис. 4 представлена зависимость $(\gamma_1 - \gamma_2) = f(M_c)$, выраженная формулой (10) с учетом (14).

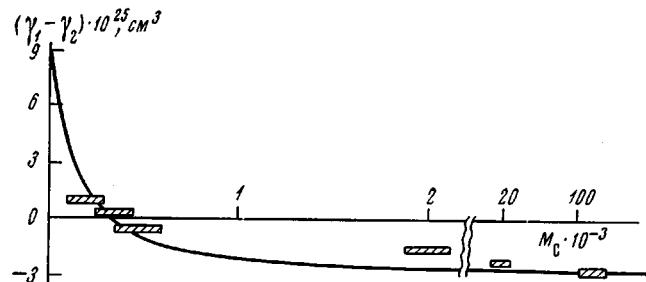


Рис. 4. Зависимость $\gamma_1 - \gamma_2 = f(M_c)$. Кривая — теоретическая зависимость (формула (10)); заштрихованные участки — эксперимент

На этом же рисунке приводятся экспериментальные значения $(\gamma_1 - \gamma_2)$ в зависимости от M_c . При этом M_c сополимеров определяли по формуле [21]

$$M_c \approx 300 q_{\max}^{\frac{2}{3}} (q_{\max} - 1) \quad (15)$$

с использованием максимальных значений q_{\max} в этиловом спирте.

Видно, что экспериментальная зависимость $\gamma_1 - \gamma_2 = f(M_c)$ удовлетворительно описывается формулой (10).

Выводы

- Исследованы фотоупругие свойства сополимеров гликольметакрилата и диметакрилата этиленгликоля.
- Определена оптическая анизотропия полигликольметакрилата (ПМГА) и термодинамическая жесткость молекулярных цепей ПГМА.
- Обнаружена сильная температурная зависимость анизотропии ПГМА, приводящая даже к изменению знака анизотропии.
- Обнаружена зависимость оптической анизотропии молекулярных сеток ПГМА от среднесеточного молекулярного веса, приводящая к инверсии знака двойного лучепреломления. Обнаруженная зависимость объясняется изменениями в структуре сеток ПГМА с увеличением степени спивки.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьев, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 192.
- W. Kuhn, F. Gün, Kolloid. Z., 101, 248, 1942.
- Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
- O. Wiegert, Abhandl. Sächsisch Ges. mit Math.-Physik, 32, 580, 1912.
- В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
- В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, О. П. Козьмина, В. Н. Сюткин, Высокомолек. соед., 7, 609, 1965.
- В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., 7, 817, 1965.
- В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.

9. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., 8, 800, 1966.
 10. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 4, 577, 1962.
 11. О. Н. Трапезникова, М. Н. Журина, Ж. физ. химии, 24, 1471, 1950.
 12. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник ЛГУ, 1956, № 16.
 13. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 3, 931, 1961.
 14. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Е. П. Воробьева, Н. Н. Сапрыкина, Л. И. Мезенцева, Высокомолек. соед., А9, 1280, 1967.
 15. А. Е. Грищенко, О. П. Кузьмина, А. К. Хрипунов, Я. Н. Чукерман, Высокомолек. соед., А13, 2404, 1971.
 16. W. Kuhn, R. Pasternak, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 30, 1705, 1947.
 17. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А10, 41, 1968.
 18. С. К. Захаров, Л. И. Медведева, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 7, 1554, 1965.
 19. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
 20. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., А10, 943, 1968.
 21. А. Е. Грищенко, Диссертация, 1965.
-

PHOTOELASTIC EFFECT IN MOLECULAR THREE-DIMENSIONAL NETWORKS
OF POLY(GLYCOL METHACRYLATE)

A. E. Grishchenko, R. I. Ezrielev

Summary

The photoelastic properties of the copolymers of glycol methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate have been studied. The optical anisotropy of poly(glycol methacrylate) $a_1 - a_2 = -6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ has been determined as well as its thermodynamic rigidity $S = 5, 6$. The optical anisotropy has been found to depend on temperature and network-average molecular weight, which is responsible for the inversion of the birefringence sign. The dependence established is accounted for by the changes in the structure of PGMA networks with increasing degree of cross-linking.
