

УДК 541.64 : 536.4

ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕГАУССОВЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК*A. E. Грищенко*

Молекулярные сетки из коротких цепей неоднократно являлись предметом исследований как с точки зрения их механических [1—4], так и оптических [5—8] свойств.

Немногочисленные работы, посвященные исследованию фотоупругости негауссовых сеток [7, 9], неудовлетворительно описывают экспериментальные данные [10].

Данная работа посвящена изучению фотоэластических свойств негауссовых полимерных сеток.

Известно, что двойное лучепреломление Δn растянутой сетки, содержащей n_0 цепей в единице объема, равно [11]

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi n_0}{45} (a_1 - a_2) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (1)$$

где $(a_1 - a_2)$ — анизотропия поляризуемости статистического сегмента полимерной цепи, $\lambda = l / l_0$ — относительное удлинение образца. Связь между удлинением и напряжением σ в гауссовой области молекулярных весов определяется формулой [12]

$$\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} = \frac{\sigma}{n_0 k T}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Из формул (1) и (2) следует известное соотношение [5, 12] для коэффициента фотоупругости гауссовой сетки ϵ_0

$$\epsilon_0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi}{45kT} (a_1 - a_2), \quad (3)$$

где $x = L / a$ (L — контурная длина, a — персистентная длина). Учтем то обстоятельство, что формула (1) записана в гауссовом приближении, для которого $a_1 - a_2 = 5/3(\gamma_1 - \gamma_2)$, и вместо уравнения (1) рассмотрим следующее соотношение, охватывающее всю область молекулярных весов ($0 < M < \infty$)

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi n_0}{27} (\gamma_1 - \gamma_2) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (4)$$

Формула (4) показывает, что распространение теории фотоупругости на негауссову область среднесеточных молекулярных весов связано с учетом зависимости от молекулярного веса оптического ($\gamma_1 - \gamma_2$) и механического ($\lambda^2 - 1/\lambda$) факторов.

Оптическая анизотропия. Вопрос об оптической анизотропии полужестких цепных молекул решен в работах Цветкова [11, 13, 14]. В этих работах в качестве молекулярной модели использовали персистентную (червеобразную) цепь, а разность главных поляризуемостей персистентной цепи $\gamma_1 - \gamma_2$ выражали как функцию величины $x = L / a$. При этом функция $\gamma_1 - \gamma_2 = f(x)$ имеет вид [13]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (a_1 - a_2) F_1(x) = \frac{3}{5} (a_1 - a_2) (1 - e^{-5/x}) \quad (5)$$

Зависимость $F_1(x)$ от x представлена на рис. 1.

Связь между деформацией и напряжением. Напряжение, отнесенное к сечению растянутого образца, равно

$$\sigma = \lambda \sigma_0, \quad (6)$$

где σ_0 — сила, приходящаяся на единицу поперечного сечения исходного образца

$$\sigma_0 = -T \frac{\partial S}{\partial \lambda} \quad (7)$$

Здесь S — энтропия единицы объема полимера, содержащего n_0 цепей с N статистическими сегментами в каждой цепи

$$-\frac{S}{n_0 k} = a_1(\lambda) + a_2(\lambda) \left(\frac{h}{NA} \right)^2 + a_3(\lambda) \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + \\ + a_4(\lambda) \left(\frac{h}{NA} \right)^6 + a_5(\lambda) \left(\frac{h}{NA} \right)^8 + \dots, \quad (8)$$

где $a_i(\lambda)$ — известные функции λ [7].

Трелоар в работе [7] полагал, что $h^2 = NA^2$. Это предположение не может быть использовано для коротких молекулярных цепей и, естественно, привело к неправильным результатам при попытке интерпретировать данные по фотоупругости [9, 10]. Можно показать, что

$$\lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{\sigma}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}} = \frac{1}{3} \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}} \right)_{\lambda=1} = -\frac{T}{3} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} + \lambda \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda^2} \right) \quad (10)$$

Совокупность соотношений (8) и (10) с учетом коэффициентов $a_i(\lambda)$ [7] позволяет вычислить

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}} \right)_{\lambda=1} = n_0 k T \left[1 + 0,84 \left(\frac{h}{NA} \right)^2 + \right. \\ \left. + 1,02 \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + 1,3 \left(\frac{h}{NA} \right)^6 + 1,62 \left(\frac{h}{NA} \right)^8 + \dots \right] \quad (11)$$

Коэффициент фотоупругости. Оценим степень свернутости коротких цепей $(h/NA)^2$ по Породу [15, 16]

$$z = \left(\frac{h}{NA} \right)^2 = \frac{2}{x} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right] \quad (12)$$

Выражение коэффициента фотоупругости $\epsilon = \Delta n / \sigma$ негауссовой сетки можно получить, используя комбинацию формул (4), (5), (11) и (12)

$$\frac{\Delta n}{\sigma} F_2(x) = \frac{\Delta n}{\sigma} (1 + 0,84z + 1,02z^2 + 1,3z^3 + 1,62z^4 + \dots) = \\ = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi}{27kT} (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (14)$$

или

$$\frac{\Delta n}{\sigma} F_2(x) = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi}{45kT} (a_1 - a_2) F_1(x) \quad (15)$$

Видно, что соотношение (15) при $x \rightarrow \infty$ переходит в уравнение (3). Зависимость $\Delta n / \sigma$ от x , или эквивалентная ей зависимость $F_1(x) / F_2(x)$, представлена на рис. 1. Можно показать, что с помощью пяти членов ряда можно хорошо аппроксимировать функцию $F_2(x)$ при $x \geq 1$.

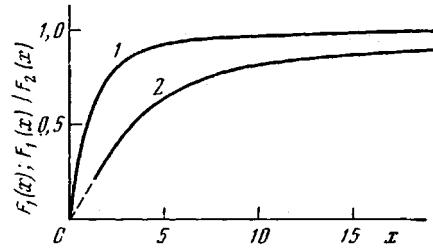


Рис. 1. Зависимость относительной анизотропии червеобразной цепи [13] $F_1(x)$ (1) и приведенного значения фотоэластического коэффициента $F_1(x) / F_2(x)$ (2) от параметра x

Результаты и их обсуждение

Исследован фотоэлектрический эффект для сополимера этилена и пропилена (мольное соотношение компонентов 1 : 1). Измеряли зависимость двойного лучепреломления от нагрузки F образцов, отличающихся среднесеточным молекулярным весом \bar{M}_c . Наклон экспериментальных зависимостей $\Delta n = f(F)$ позволил в каждом случае определить значение фотоэластического коэффициента $\epsilon = \Delta n / \sigma$. Все измерения ϵ производили при 170—180°. Методика измерений описана ранее [17].

Доза облучения, среднесеточный молекулярный вес, значение x , фотоэластический коэффициент $\Delta n / \sigma$ и величина приведенного значения фотоэластического коэффициента для сополимера этилена с пропиленом

D , отн. ед.	\bar{M}_c	x	$\frac{\Delta n}{\sigma} \cdot 10^{10}$, см ² /дин	$\frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{\Delta n}{\sigma}$
1,0	9000 *	65	2,19	1
2,14	4200 *	30	2,31	1
3,06	2900	21	1,95	0,87
3,93	2300	16	1,84	0,82
5,9	1500	11	1,78	0,79
8,7	1050	7,5	1,73	0,77
10	890	6,4	1,76	0,78
12,4	730	5,2	1,57	0,70
13,6	670	4,8	0,88	0,39
16,2	560	4,0	1,37	0,61
31,1	290	2,1	1,15	0,51

* Значения \bar{M}_c определены по данным измерения модуля упругости.

Изменение \bar{M}_c обеспечивалось различной дозой облучения D (таблица). \bar{M}_c двух образцов определяли по данным измерения модуля упругости, а для остальных образцов вычисляли из предположения пропорциональности $\bar{M}_c \sim D^{-1}$, хорошо оправдывающейся на опыте в исследованном диапазоне молекулярных весов [9, 17]. Значения \bar{M}_c , а также значения постоянных фотоупругости изученных образцов приведены в таблице.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость фотоэластического коэффициента $\Delta n / \sigma$, отнесенного к его максимальному значению $\epsilon_0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \Delta n / \sigma$, от параметра x . При определении x использовали значение $M_0 = 35$ (среднегарифметическое значение молекулярных весов этилена и пропилена) и число мономерных единиц в статистическом сегменте $s = 8$ (для полиэтилена $s = 7$, для пропилена — 8,6) [18]. Кривая рис. 2 проведена в соответствии с формулой (15)

$$\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{F_1(x)}{F_2(x)} \quad (15a)$$

Видно, что формула (15) совместно с уравнениями (5), (12) и (14) хорошо описывает экспериментальные данные.

На этом же рисунке для сравнения приведены данные работы Саундерса [9], полученные им для полиэтилена и полиметилена. Экспериментальные данные наилучшим образом описываются теоретической кривой в предположении, что $s = 10$ для полиэтилена и 6 для полиметилена.

На рис. 2 представлена также зависимость приведенного значения фотоэластического коэффициента $1 / \epsilon_0 \cdot \Delta n / \sigma$ от x для сшитых полистирола (ПС), полихлорстиrola (ПХС) и полиметилстиrola (ПМС) по данным

работы [10]. Авторы этой работы использовали следующие значения s : для ПС — 8; для ПХС — 6,6; для ПМС — 7.

Этот пример также обнаруживает соответствие между теорией и опытом.

Таким образом, предложенная в настоящей работе зависимость фотоэластического коэффициента от \bar{M}_c , полученная на основании формул статистики негауссовых цепей, позволяет удовлетворительно объяснить имеющиеся экспериментальные данные по зависимости $\Delta n / \sigma$ от x .

Формула (15), по-видимому, может оказаться полезной и при интерпретации данных по двойному лучепреломлению в потоке. Не случайно ос-

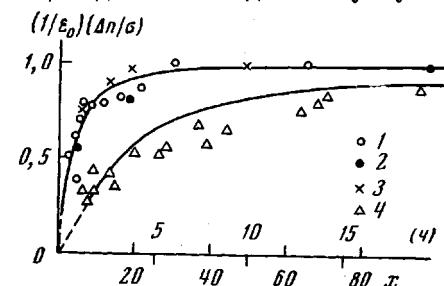


Рис. 2

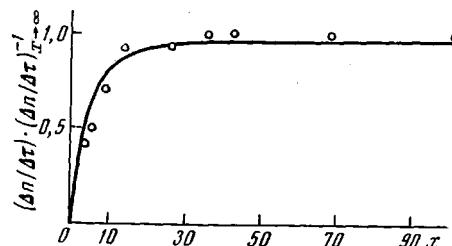


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $1/\epsilon_0 \cdot \Delta n / \sigma$ от x для образцов сополимеров этилена с пропиленом (1); полиэтилена [9] (2); полиметилена [9] (3) и спиральных винилароматических сополимеров [10] (4). Точки — экспериментальные данные, кривые — теоретическая зависимость

Рис. 3. Зависимость приведенной константы Максвелла от x для циклонинейного полифенилсиликсана [20]. Кривая проведена в соответствии с формулой (16)

новная формула явления динамического двойного лучепреломления может быть получена из рассмотрения явления фотоупругости лабильной пластифицированной растворителем полимерной сетки [19].

Зависимость постоянной Максвелла от молекулярного веса качественно должна соответствовать формуле

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)^{-1}_{x \rightarrow \infty} = \frac{F_1(x)}{F_2(x)}, \quad (16)$$

где $\Delta \tau$ — сдвиговое напряжение потока.

Так как при выводе формулы (16) не учитывалось взаимодействие полимер — растворитель, то наилучшего согласия формулы (16) и эксперимента следует ожидать для θ -систем.

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость $\Delta n / \Delta \tau (\Delta n / \Delta \tau)^{-1}_{x \rightarrow \infty}$ от x (по данным работы [20]) для циклонинейного полифенилсиликсана ($s = 70$). Сплошная кривая является зависимостью $F_1(x) / F_2(x)$ от x .

Совпадение теоретической и экспериментальной кривых свидетельствует в пользу высказанной выше возможности использования формулы (16) для объяснения зависимости от молекулярного веса приведенной константы Максвелла.

Выводы

1. На основании формул статистики негауссовых цепей предложена простая теория фотоупругости пространственных полимерных сеток и получено выражение для фотоэластического коэффициента, описывающее явление в широкой области значений $x = L/a$, где L — контурная, a — персистентная длина цепи.

2. Исследована зависимость коэффициента фотоупругости сополимера этилена и пропилена от среднесеточного молекулярного веса и произведе-

но сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей, полученных в настоящей работе, с результатами других авторов.

3. Показано, что предложенная теория позволяет определить термодинамическую жесткость исследуемого полимера.

4. Высказано предположение о возможности использования полученной формулы при интерпретации данных о двойном лучепреломлении в потоке.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
24 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Treloar, Trans. Faraday Soc., **42**, 83, 1946.
2. S. Wang, E. Guth, J. Chem. Phys., **20**, 1144, 1952.
3. J. J. Hermans, J. Colloid Sci., **1**, 235, 1946.
4. J. J. Hermans, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **44**, 117, 1947.
5. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., **101**, 248, 1942.
6. A. Isihara, A. Hashitsum, M. Tatibana, J. Appl. Phys., **23**, 308, 1952; J. Chem. Phys., **19**, 1508, 1951.
7. L. Treloar, Trans. Faraday Soc., **50**, 881, 1954.
8. N. Kuhn, R. Pasternak, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **30**, 1705, 1948.
9. D. Saunders, Trans. Faraday Soc., **52**, 1414, 1425, 1956.
10. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1970, 3.
11. L. Treloar, Trans. Faraday Soc., **43**, 277, 1947.
12. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 894, 1962.
14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965.
15. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **165**, 360, 1965.
16. G. Rögod, Monatsh., **80**, 251, 1949.
17. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., **7**, 817, 1965.
18. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
19. A. Lodge, Nature, **176**, 838, 1955.
20. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штеникова, С. Я. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., C23, 385, 1968.

PHOTOELASTIC PROPERTIES OF NON-GAUSSIAN POLYMERIC NETWORKS

A. E. Grishchenko

Summary

A simple theory of photoelasticity of three-dimensional polymeric networks is suggested. The theory is compared with the experimental dependences of the photoelastic coefficient of various polymers on the network average molecular weight obtained both in this work and by other authors. By means of the suggested theory, it is possible to determine the thermodynamic stiffness of macromolecules. The formulas obtained can be used in interpretation of the data on flow birefringence.