

УДК 541.64 : 547.422

ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТРЕХМЕРНЫХ СЕТКАХ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛАКРИЛАТА И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

A. E. Грищенко, Е. Н. Вороб'єва

Исследование фотоэластических свойств трехмерных полимерных сеток показало, что изменение среднесеточного молекулярного веса \bar{M}_c влечет за собой изменение величины [1–3], а иногда и знака коэффициента фотоупругости ε [4].

В настоящей работе исследуется оптическое поведение полимерной сетки полиэтилакрилата (ПЭА), сшитого при сополимеризации этилакрилата с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ). В связи с тем, что получение трехмерных структур часто достигается реакцией сополимеризации интересующего мономера с бифункциональными реагентами, сополимер этилакрилата (ЭА) и ДМЭГ можно рассматривать как модель большого класса полимерных сеток.

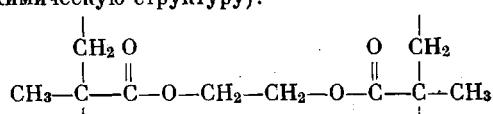
Экспериментальная часть

Пленки ПЭА и сополимеров ЭА и ДМЭГ получали в процессе полимеризации мономеров в плоскокапараллельном зазоре (0,5 мм) между двумя стеклами. Были исследованы сополимеры, содержащие ДМЭГ в количестве 0,25; 1; 1,75; 2,5; 5; 7,5 и 10 мол. %.

Двойное лучепреломление при различных растягивающих нагрузках измеряли на визуальной установке, использовавшейся ранее [5].

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{\delta_0 \lambda l_0 g^{1/2} P^{-1}} \sin 2\Delta\Phi, \quad (1)$$

где σ — напряжение; $\delta_0 = 0,023$ — разность фаз, вносимая компенсатором; l_0 — ширина исходного образца; P — сила, приложенная к образцу. На рис. 1 представлены зависимости ε от температуры. M_c вычисляли, исходя из следующей модели сополимера (рис. 2) (заштрихованными прямоугольниками на рисунке отмечены мостичные зоны, имеющие склонные структуры):



Видно, что на каждый такой радикал, молекулярный вес которого $M_R = 198$, приходится три ветви ПЭА, каждая из которых имеет молекулярный вес M_b . Зная концентрацию ДМЭГ, вступившего в реакцию v , можно оценить молекулярный вес одной ветви $M_b = M_a / 3v$. Среднесеточный молекулярный вес вычисляли по формуле

$$M_c = \frac{M_R + 3M_B}{4} \quad (2)$$

В работе также исследовали концентрационные зависимости оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ ПЭА. Значения $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ вычисляли по формуле Куна [6]

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (a_1 - a_2)^* \quad (3)$$

Величины ϵ определяли из данных о двойном лучепреломлении в набухших пленках сополимера ЭА и 0,5% ДМЭГ. Оптические свойства этого сополимера практически совпадают с оптическими свойствами гомополимера (рис. 1). Объемную концентрацию полимера в геле определяли как величину, обратную максимальной степени набухания

$$c = \frac{1}{q_{\max}} = \left(\frac{l_0}{l_{\text{nab}}} \right)^3$$

Зависимость оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ ПЭА от концентрации представлена на рис. 3.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 3, оптическая анизотропия ПЭА существенно зависит от среды, в которой находится макромолекула. Влияние межмолекулярного взаимодействия на оптическую анизотропию наблюдалось и ранее [7–9]. Однако оптическое поведение молекул ПЭА отличается той особенностью, что в некоторых растворителях собственная анизотропия возрастает (бромбензол, бензол), а в других – уменьшается по сравнению с

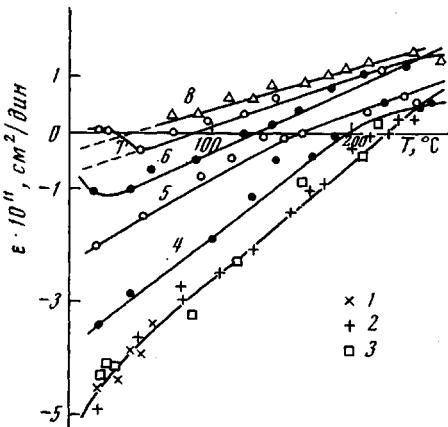


Рис. 1

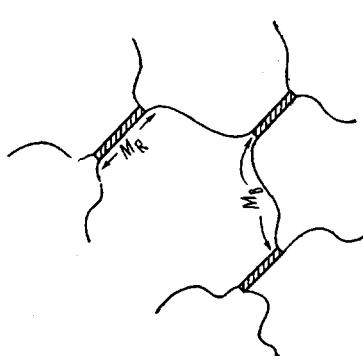


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ϵ от температуры для ПЭА и сополимеров ЭА и ДМЭГ при мольном содержании ДМЭГ в образце 0 (1); 0,25 (2); 1,0 (3); 1,75 (4); 2,5 (5); 5,0 (6); 7,5 (7) и 10% (8)

Рис. 2. Модель сополимера ЭА и ДМЭГ

анизотропией ПЭА в блоке $\alpha_1 - \alpha_2 = -11 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (таблица). При этом влияние растворителя на величину оптической анизотропии исчерпывается полностью при уменьшении концентрации ПЭА в геле от 100 до 50–60%. Следует отметить, что в системе ПЭА – диметилформамид (ДМФА) не проявляется специфическое взаимодействие.

Концентрационная зависимость анизотропии ПЭА в области $c < 50\%$ (а для системы ПЭА в ДМФА во всей области концентраций от 20 до

Некоторые характеристики ПЭА в различных растворителях

Растворитель	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2)_i \cdot 10^{25}$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \cdot 10^{25}$	$s(L_2 - L_1)_{fs}$	s
Бромбензол	1,561	10	13	43	6,8
Бензол	1,501	3	—	—	—
ДМФА	1,429	-11	4,0	62	9,8
Дибромэтан	1,540	-14	6,5	41	6,5
Бromoформ	1,598	-37	29	50	8,0

100%) может быть приписана концентрационной зависимости анизотропии микроформы. Тогда наклон зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ при $c < 50\%$ позволяет определить [10] значения анизотропии микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ и число мономерных единиц в статистическом сегменте s по формуле Цветкова [11]

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

где $n_k = 1,471$ — показатель преломления полимера; n_s — показатель преломления растворителя; $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$ — плотность полимера.

Перечисленные величины представлены в таблице. Среднее значение $s = 8$, что согласуется с данными о гибкости других полиэфиров акриловой и метакриловой кислот [12].

Как видно из рис. 1, фотоэластический коэффициент ПЭА, а также сополимеров существенно зависит от температуры. Для гомополимера, например, при комнатной температуре $\varepsilon = -4,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$, чему соответствует

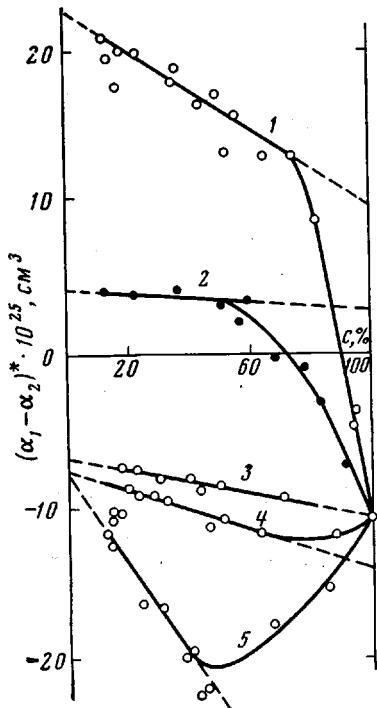


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от c для сополимера ЭА и 0,5% ДМЭГ в бромбензоле (1), бензole (2), ДМФ (3), дигромэтане (4) и бромоформе (5)

Рис. 4. Зависимость $\gamma_1 - \gamma_2$ от x сополимеров ЭА и ДМЭГ при 20 (1), 120 (2) и 220° (3). Сплошные линии — теоретические кривые (формула (8))

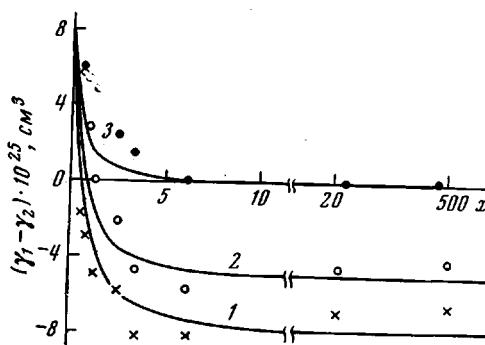


Рис. 4

значение собственной анизотропии ПЭА $\alpha_1 - \alpha_2 = -11 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. При нагревании растет положительное значение и происходит изменение знака ε .

Для всех исследованных образцов можно вычислить [1] эффективное значение анизотропии поляризуемости ветви сетки $\gamma_1 - \gamma_2$ с M_c

$$\frac{\Delta n}{\sigma} F_2(x) = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi}{27kT} (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (5)$$

$$F_2(x) = 1 + 0,84 \left(\frac{h}{NA} \right)^2 + 1,02 \left(\frac{h}{NA} \right)^4 + \dots \quad (6)$$

$$\left(\frac{h}{NA} \right)^2 = \frac{2}{x} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right], \quad (7)$$

где x — число персистентных длин в одной ветви полимерной сетки, равное $\sim 2M_c/M_0 S$; $M_0 = 100$ — молекулярный вес ЭА.

Совокупность формул (5) – (7) позволяет определить значения эффективной оптической анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$ для всех исследованных образцов при любой температуре.

Очевидно, что величина $\gamma_1 - \gamma_2$ складывается из двух частей, обусловленных соответственно анизотропией молекулярных цепей ПЭА $(\gamma_1 - \gamma_2)_m$ и анизотропией мостичных радикалов $(\gamma_1 - \gamma_2)_R$. При этом

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)_R v + (\gamma_1 - \gamma_2)_m (1 - v), \quad (8)$$

где v – весовая доля ДМЭГ в сополимере, связанная с мольной концентрацией v соотношением

$$\frac{1}{v} = 1 + \frac{1-v}{v} \frac{M_0}{M_R}$$

Формула (8) позволяет описать зависимость $\gamma_1 - \gamma_2$ от x при различных температурах.

При 20° $(\gamma_1 - \gamma_2)_m = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)_m \approx -7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Значение $(\gamma_1 - \gamma_2)_R$ при $v \rightarrow 1$ было определено при исследовании двойного лучепреломления полигликольметакрилата [4] $(\gamma_1 - \gamma_2)_R = 9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Тогда первое слагаемое формулы (8) с уменьшением v , т. е. с ростом x , уменьшается, стремясь к нулю. Второе слагаемое, имея противоположный знак, изменяется с ростом x в соответствии с формулой [13]

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_m = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)_m F_1(x) = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)_m (1 - e^{-x/\epsilon}) \quad (9)$$

Зависимость $\gamma_1 - \gamma_2$ от x при 20° , обусловленная суммарным вкладом двух слагаемых, представлена кривой 1 на рис. 4. Точки соответствуют экспериментальным значениям. $x = 500$ на рис. 4 соответствует гомополимеру и вычислено, исходя из величины молекулярного веса исследованного образца $M \approx 2 \cdot 10^5$ по формуле $x = 2M/M_0S$. Видно, что теоретический ход зависимости $\gamma_1 - \gamma_2 = f(x)$ соответствует экспериментальному.

При 120° оптическая анизотропия меняет знак с увеличением содержания ДМЭГ в сополимере, т. е. с уменьшением x . Сравнение теоретической зависимости (рис. 4, кривая 2) с экспериментальными значениями $\gamma_1 - \gamma_2$ показывает их удовлетворительное согласие.

При 220° , как видно из рис. 1, собственная анизотропия ПЭА $(\gamma_1 - \gamma_2)_m = 0$. Очевидно, что суммарная анизотропия при таких условиях обусловливается анизотропией мостичных связей, а изменение суммарной анизотропии с изменением x (или M) связано с изменением концентрации ДМЭГ в сополимере

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)_R \cdot v$$

Кривая 3 на рис. 4 построена в соответствии с формулой (8). Точки соответствуют экспериментальным значениям $\gamma_1 - \gamma_2$, определенным при 220° .

Соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей следует считать удовлетворительным, если учесть ряд допущений, сделанных в настоящей работе, в частности предположение о том, что $(\gamma_1 - \gamma_2)_R$ не зависит от температуры.

В заключение отметим тенденцию, которую можно проследить на рис. 1. Видно, что экспериментальные кривые, представляющие зависимости $\epsilon = f(T)$, сходятся к одному значению $\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$ при $\sim 300^\circ$. Это представляется очевидным, если учесть быстрый рост положительного значения собственной анизотропии ПЭА. Вероятно, при $\sim 300^\circ$ $(\gamma_1 - \gamma_2)_R \approx \approx (\gamma_1 - \gamma_2)_m$ и, в соответствии с формулой (8), эффективная оптическая анизотропия не зависит от M_c , т. е. от содержания ДМЭГ в сополимере.

Выводы

1. Исследованы оптические свойства полиэтилакрилата (ПЭА) и сополимеров этилакрилата и диметакрилата этиленгликоля. Определена собственная анизотропия ПЭА ($\alpha_1 - \alpha_2 = -11 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$) и термодинамическая жесткость молекулярных цепей ПЭА (величина сегмента Куна равна 8).

2. Обнаружено специфическое влияние растворителя на собственную анизотропию ПЭА. Показано, что концентрационная зависимость, связанная со специфическим взаимодействием полимер — растворитель, имеет характер, отличный от концентрационной зависимости анизотропии макроформы.

3. Обнаружена зависимость коэффициента фотоупругости от среднесеточного молекулярного веса для исследованных сополимеров. Эта зависимость интерпретируется на основании предположения о том, что эффективная анизотропия исследованной полимерной сетки складывается из двух частей, обусловленных соответственно анизотропией ПЭА и анизотропией мостичных связей.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
5 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., А15, 836, 1973.
2. D. W. Saunders, Trans. Faraday Soc., 52, 1414, 1425, 1956.
3. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1970, 3.
4. А. Е. Грищенко, Р. И. Езрилев, Высокомолек. соед., А14, 521, 1972.
5. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьев, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 198.
6. W. Kahn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
7. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., 6, 384, 1964.
8. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., 8, 800, 1966.
9. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Е. П. Воробьев, Н. Н. Сапрыкина, Л. И. Мезенцева, Высокомолек. соед., А9, 1280, 1967.
10. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, J. Polymer Sci., C16, 3195, 1968.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 570, 1963.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.

PHOTOELASTIC EFFECT IN THREE-DIMENSIONAL NETWORKS OF ETHYL ARYLATE-ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE COPOLYMER

A. E. Grishchenko, E. P. Vorob'eva

Summary

A study has been made of optical properties of poly(ethyl acrylate) (PEA) and copolymers of ethyl acrylate and ethylene glycol dimethacrylate with varying content of second component. The intrinsic anisotropy of PEA has been determined $\alpha_1 - \alpha_2 = -11 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, as well the thermodynamic stiffness of molecular chains of PEA $S=8$. It has been found that the solvent exerts a specific influence on the intrinsic anisotropy of PEA. The nature of the concentration dependence associated with the specific interaction polymer-solvent differs from that of the concentration dependence of the anisotropy of the microform. The photoelastic coefficient has been found to depend strongly on the network average molecular weight of the polymers investigated. This dependence is interpreted on the basis of the assumption that the apparent anisotropy of the polymeric network studied is made up of two parts: the anisotropy of PEA and that of the bridge bonds.