

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ МОСТИЧНЫХ РАДИКАЛОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИТАХ ПОЛИМЕРОВ

A. E. Грищенко, P. I. Езрилев

Исследование сополимеров гликольметакрилата (ГМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), а также этилакрилата и ДМЭГ [1, 2] показало, что оптическая анизотропия весьма сильно зависит от содержания бифункционального компонента. С увеличением содержания ДМЭГ в сополимере уменьшается среднесеточный молекулярный вес, сетка перестает быть гауссовой, что, вообще говоря, может быть причиной изменения анизотропии по величине [3, 4]. Однако в опытах оптическая анизотропия изменялась не только по величине, но и по знаку. В связи с этим в работе [1] было высказано предположение, что на оптические свойства сополимеров большое влияние оказывает анизотропия поляризуемостей связей, составляющих спивающий компонент.

В целях проверки этого предположения в настоящей работе исследовали сополимеры гликольметакрилата (ГМА) с ДМЭГ и ГМА с диметакрилатом гидрохинона (ДМГХ).

Экспериментальная часть

Пленки для исследований готовили полимеризацией ГМА с динитрилом азо-бисизомасляной кислоты (0,5%). В качестве спивающего агента в смесь добавляли ДМЭГ или ДМГХ. Исследовали образцы с мольной концентрацией ДМЭГ и ДМГХ в сополимере 1,3 и 5%. Смесь заливали в полиэтиленовый мешок и запаивали. Затем полиэтиленовый мешок со смесью помещали между двумя пластинами из ПММА, зазор между которыми определял толщину пленок (~1 мм), и подвергали УФ-облучению (лампа ПРК-4, расстояние 50 см, 6 час.), после чего прогревали 1 сутки при 70° и 1 сутки при 90°. Из полученных таким образом пленок вырезали образцы размерами 0,8×3 см².

В качестве характеристики оптической анизотропии использовали фотоэластический эффект. Двойное лучепреломление Δn измеряли на визуальной установке с полутеневым компенсатором Брейса. Коэффициент фотоупругости ε вычисляли из экспериментальных зависимостей Δn от растягивающего напряжения σ по формуле $\varepsilon = \Delta n / \sigma$.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости $\varepsilon = f(T)$ исследованных сополимеров.

Формула Куна – Трелоара [5, 6]

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{27kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (1)$$

позволяла судить о величине эффективной анизотропии поляризуемости ветви сетки $\gamma_1 - \gamma_2$.

Результаты и их обсуждение

Оптическую анизотропию исследованных сополимеров можно рассматривать как результат сложения двух слагаемых: $(\gamma_1 - \gamma_2)_o$ – оптической анизотропии ветвей полигликольметакрилата (ПГМА) и $(\gamma_1 - \gamma_2)_r$ – оптической анизотропии мостичных радикалов

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)_o \cdot (1 - v) + (\gamma_1 - \gamma_2)_r v, \quad (2)$$

где v – весовая концентрация спивающего агента в сополимере.

В связи с тем, что оптическая анизотропия ПГМА мала, а концентрация ДМЭГ и ДМГХ в сополимере незначительна, за изменение величины $\gamma_1 - \gamma_2$ ответственно второе слагаемое.

Оценим разность главных поляризуемостей $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ радикалов, вносимых в сополимер ДМЭГ и ДМГХ.

Для оценки $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{дмэг}}$ необходимо учесть поляризуемости трех связей C–C, четырех связей C–O, двух C–O и четырех C–H, для чего воспользуемся схемой рис. 2. По валентно-оптической схеме [7] нетрудно определить

лить значения главных поляризуемостей радикала ДМЭГ b_1 , b_2 и b_3 . Тогда

$$(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{ДМЭГ}} = b_1 - \frac{b_2 + b_3}{2} \quad (3)$$

Если воспользоваться данными Дебая [8] о поляризуемости связей, то с учетом валентных углов, указанных на рисунке, можно получить

$$(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{ДМЭГ}} \approx 26 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

Оптическую анизотропию радикала, вносимого в сополимер ДМГХ, не трудно вычислить, воспользовавшись такой последовательностью. Оценим

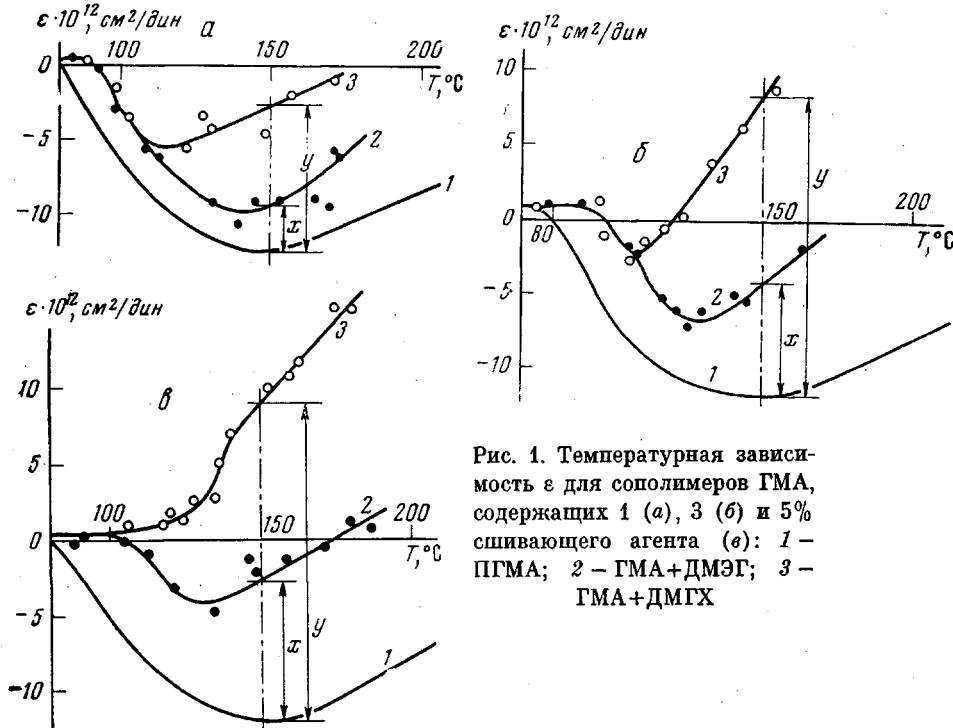


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ для сополимеров ГМА, содержащих 1 (а), 3 (б) и 5% сшивающего агента (в): 1 – ПГМА; 2 – ГМА+ДМЭГ; 3 – ГМА+ДМГХ

анизотропию поляризуемой ДМГХ (рис. 2, б) Δa в осях (a_1 , a_2). Для этого необходимо учесть поляризуемости двух связей С–С, четырех С–О, двух С–О и ароматического цикла. Тогда анизотропию ДМГХ в осях радикала можно определить по формуле

$$(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{ДМГХ}} = \frac{1}{2} [3 \cos^2 \beta - 1] \Delta a \quad (4)$$

Угол β можно оценить из простых соображений на основании значения длины связей и валентных углов; оказалось, что $\beta = 17^\circ$.

Такой расчет приводит к значению

$$(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{ДМГХ}} \approx 48 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

В первом приближении можно ожидать, что вклад радикалов ДМЭГ в оптическую анизотропию сополимера будет отличаться от вклада радикалов ДМГХ во столько же раз, во сколько отличаются соответствующие анизотропии

$$K = \frac{(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{ДМЭГ}}}{(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{ДМГХ}}} = 0,54$$

Сопоставим полученное значение $K=0,54$ с экспериментом. Как видно из рис. 1, переход полимера в высокоэластическое состояние происходит в области температур $80-140^\circ$ в зависимости от содержания спивающего агента. При этом добавка ДМЭГ и ДМГХ в сополимер вызывает одинаковое повышение температуры стеклования, если концентрации ДМЭГ и ДМГХ в сополимере равны. Это свидетельствует о примерно одинаковой реакционной способности ДМЭГ и ДМГХ в названных реакциях. Этот вывод подтверждается и измерением максимальных степеней набухания, которые отличаются не более чем на 8% для образцов, содержащих одинаковое количество ДМЭГ и ДМГХ.

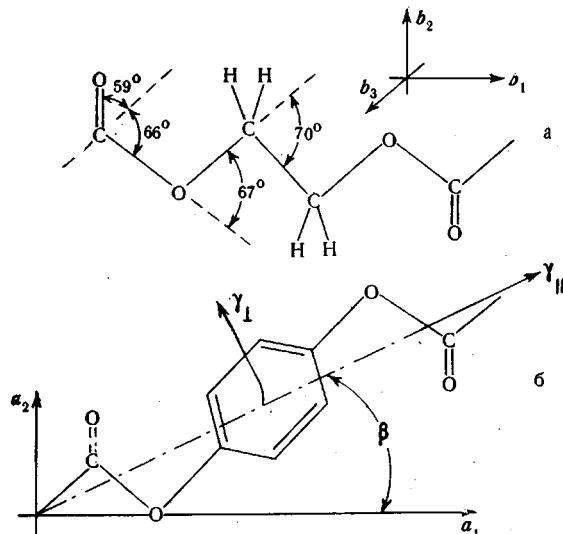


Рис. 2. К расчету анизотропии поляризуемости мостичных радикалов ДМЭГ (а) и ДМГХ (б)

Вклад, вносимый радикалами ДМЭГ и ДМГХ в экспериментальную оптическую анизотропию исследованных сополимеров, определяется разностью ординат зависимостей $e=f(T)$ сополимера и гомополимера. Например, для $T=150^\circ$ этот вклад определяется отрезками x и y (рис. 1). Тогда экспериментальные значения коэффициента $K=x/y$ для сополимеров, содержащих 1, 3 и 5% спивающего агента, равны 0,33; 0,37 и 0,43 соответственно, т. е. наблюдается удовлетворительное согласие с теоретическим значением $K=0,54$, полученным с использованием валентно-оптической схемы.

Таким образом, роль спивающего агента в оптическом поведении трехмерных сополимеров сводится не только к изменению среднесеточного молекулярного веса. Необходимо также учитывать непосредственный вклад мостичных радикалов в оптическую анизотропию полимерных сеток.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
16 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Грищенко, Р. И. Езрилев, Высокомолек. соед., A14, 521, 1972.
2. А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьева, Высокомолек. соед., A15, 895, 1973.
3. А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., A15, 836, 1973.
4. L. Treloar, Trans. Faraday Soc., 52, 1425, 1956.
5. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
6. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
7. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, «Наука», 1959.
8. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 946, 1940.