

УДК 541.64:535.557

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ НАБУХШИХ НЕГАУССОВЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК**

Грищенко А. Е.

На основании статистики негауссовых цепей получено выражение для зависимости приведенного значения коэффициента фотоупругости от среднесеточной молекулярной массы и объемной степени набухания полимера. Экспериментально исследованы сетки поли-*n*-метилстирола в зависимости от степени набухания и числа узлов в единице объема. Сравнение теории и опыта дает возможность оценить термодинамическую жесткость.

Исследование полимерных гелей позволяет связать хорошо разработанные представления о поведении изолированных макромолекул в растворах и свойства полимера в блоке. Несмотря на то что метод двойного лучепреломления применяют для исследования набухших полимеров (гелей) давно [1], экспериментальному и теоретическому изучению проблем, связанных с оптическим поведением набухших полимеров, посвящено незначительное число работ [2–8]. Практически не изучен вопрос о фотоупругости негауссовых набухших полимерных сеток.

Настоящая работа посвящена исследованию фотоупругости негауссовых трехмерных набухших полимерных сеток в зависимости от их молекулярных параметров и степени набухания.

Известно, что двойное лучепреломление Δn , возникающее в полимерных пленках при их деформации, следующим образом связано с относительным удлинением образца $\lambda = l/l_0$ [9]:

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

Здесь $(\gamma_1 - \gamma_2)$ — разность главных поляризумостей ветви полимерной сетки (молекулярной цепочки, соединяющей два узла); n_0 — число ветвей в единице объема; n — показатель преломления полимера. В общем случае [10]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N(\alpha_1 - \alpha_2) \left[1 - \frac{3(h_0/N)}{\text{Lang}^*(h_0/NA)} \right],$$

где N — число сегментов в ветви сетки; h_0 — расстояние между узлами полимерной сетки в блоке; $\text{Lang}^*(h_0/NA)$ — обратная функция Ланжевена.

Эту формулу можно записать в виде ряда

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N(\alpha_1 - \alpha_2) \left[\frac{3}{5} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 + \frac{36}{175} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^4 + \frac{108}{875} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^6 + \dots \right]$$

или, используя приближение Трелоара [10],

$$\begin{aligned} \gamma_1 - \gamma_2 &= N(\alpha_1 - \alpha_2) \left[\frac{3}{5} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 + \frac{1}{5} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^4 + \frac{1}{5} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^6 \right] = \\ &= \frac{3}{5} N(\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{h_0}{NA} \right)^4 \right] = \\ &= \frac{3}{5} N(\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 F_1(x) \end{aligned}$$

Можно показать [11], что

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

где

$$F_2(x) = 1 + 0,84 \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 + 1,02 \left(\frac{h_0}{NA} \right)^4 + 1,3 \left(\frac{h_0}{NA} \right)^6 + \dots$$

Здесь σ — механическое напряжение, приложенное в образцу.

Для гауссовой сетки, характеризующейся большими значениями N или x (x — число персистентных длин в ветви сетки; $x=2N$), коэффициент упругости ε_0 равен

$$\varepsilon_0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Delta n}{\sigma}$$

Тогда приведенное значение коэффициента фотоупругости

$$\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta n}{\sigma}$$

сухой полимерной пленки можно представить в виде [11]

$$\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{F_1(x)}{F_2(x)} \quad (1)$$

При набухании полимера расстояние между узлами полимерной сетки $(\bar{h}^2)^{1/2}$ возрастает по сравнению с $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$. Обозначим линейный коэффициент набухания через α [12]

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \alpha (\bar{h}_0^2)^{1/2}$$

Очевидно, что коэффициент α связан с относительным изменением объема образца при набухании полимера соотношением

$$\alpha = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$$

Проведем учет зависимости приведенного значения коэффициента фотоупругости негауссовой набухшей сетки от степени набухания α умножением h_0 в формуле (1) на α и последующим учетом степени свернутости ветвей полимерной сетки $\left(\frac{h_0}{NA} \right)$ по Породу [12, 13]

$$Z = \left(\frac{h_0}{NA} \right)^2 = \frac{2}{x} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right]$$

($x=L/a$, L — контурная длина ветви сетки, a — персистентная длина), тогда

$$\frac{F_1(x, \alpha)}{F_2(x, \alpha)} = \frac{1 + \frac{1}{3} Z \alpha^2 + \frac{1}{3} Z^2 \alpha^4}{1 + 0,84 Z \alpha^2 + 1,02 Z^2 \alpha^4 + 1,3 Z^3 \alpha^6} \quad (2)$$

Использованное в работе приближение функции $F_1(x, \alpha)$ и пренебрежение высшими членами разложения функции $F_2(x, \alpha)$ в формуле (2) вносит относительную ошибку, не превышающую 3%, при значениях параметра $Z \alpha^2 < 1$.

На рис. 1 представлены зависимости $\frac{F_1(x, \alpha)}{F_2(x, \alpha)}$ от α^3 при некоторых значениях x .

Для экспериментальной проверки полученных соотношений в работе исследованы сетки поли-*n*-метилстиrola (ПМС), набухшие в бромоформе.

Образцами служили пленки сополимера *n*-метилстиrola и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) с различными концентрациями в последнего (0,1; 0,15; 0,25; 0,5 и 1,0 мол.%). Роль ДМЭГ сводилась к образованию узлов пространственной сетки. Сплитые таким образом пленки ПМС могли набухать до определенного зна-

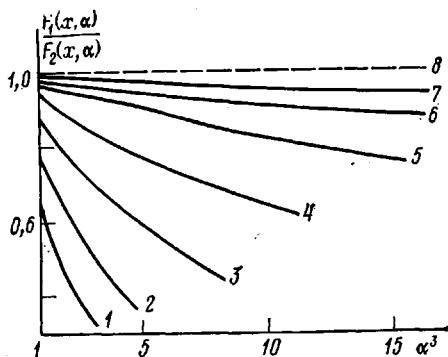


Рис. 1

Рис. 1. Теоретические зависимости $\frac{F_1(x, \alpha)}{F_2(x, \alpha)} = f(\alpha^3)$ для значений параметра $x = L/a = 2$ (1), 4 (2), 8 (3), 15 (4), 30 (5), 50 (6), 100 (7), ∞ (8)

Рис. 2. Зависимость $\sin 2\Delta\varphi = f(F)$ пленок ПМС с 0,1% ДМЭГ. $\alpha^3 = 17,4$ (1); 17,1 (2); 16,3 (3); 14,8 (4); 14,6 (5) и 14,5 (6)

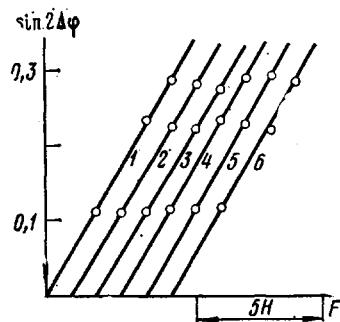


Рис. 2

чения α^3 . В качестве пластификатора выбран бромоформ – растворитель, с показателем преломления близким к показателю преломления блочного ПМС. Это обстоятельство позволило пренебречь эффектом формы [2, 12].

Двойное лучепреломление в пленках ПМС измеряли по мере испарения бромоформа из набухших образцов. Зависимости Δn от напряжения $\sigma = F/S$ оказались линейными. На рис. 2 для примера представлены зависимости $\Delta n = f(F)$ для сополимера ПМС с 0,1% ДМЭГ. По наклону экспериментальных зависимостей $\Delta n = f(F)$ можно определить коэффициенты фотоупругости для каждого образца при всех исследованных степенях набухания α^3 .

В связи с тем что ПМС при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, переход образцов в пластифицированное состояние при малых значениях α сопровождается изменением знака двойного лучепреломления. При $\alpha \approx 1,3$ двойное лучепреломление при приложении нагрузки устанавливается практически мгновенно, что свидетельствует о быстром достижении молекулярными цепями равновесной ориентации при включении механического поля. Это позволяет при $\alpha \geq 1,3$ пользоваться уравнениями теории фотоупругости полимерных сеток, в частности формулой (2).

На рис. 3, а представлены найденные экспериментально зависимости $\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta n}{\sigma}$ от α^3 . В качестве $\varepsilon_0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Delta n}{\sigma}$ в работе использовали значение $\Delta n/\sigma$, полученное экстраполяцией экспериментальной зависимости $\Delta n/\sigma = f(\alpha^3)$ на $\alpha = 1$ для слабо спущенного образца ПМС ($v = 0,1\%$). Зависимость $\Delta n/\sigma$ от α^3 для одного примера $v = 0,1\%$ ДМЭГ представлена на рис. 3, б.

Видно, что зависимости $\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta n}{\sigma}$ от α^3 при соответствующем выборе

параметра x удовлетворительно описываются теоретической формулой (2). Значения x , при которых теоретические кривые наилучшим образом совпадают с экспериментальными, представлены в таблице.

Сопоставление экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 3, с формулой (2) позволяет оценить термодинамическую жесткость S молекулярных цепей ПМС.

Для расчета S воспользуемся моделью идеальной тетраэдрической сетки. Тогда число мономерных единиц, приходящихся на один узел, равно $1/v$. Следовательно, для тетраэдрической сетки степень полимеризации ветви сетки $N_c = 1/v$, а среднесеточная молекулярная масса $\bar{M}_c = M_0/3v$ (M_0 – молекулярная масса мономера). Тогда число мономерных единиц в статистическом сегменте может быть вычислено для каждого образца по формуле

$$S = \frac{2M_0}{3vx}$$

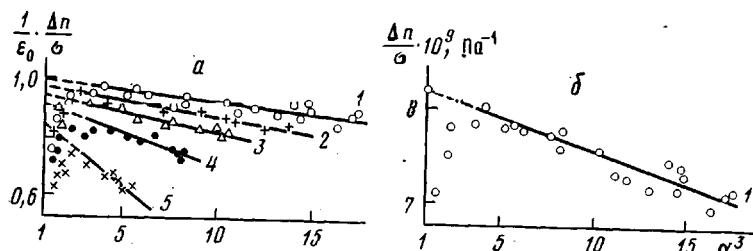


Рис. 3

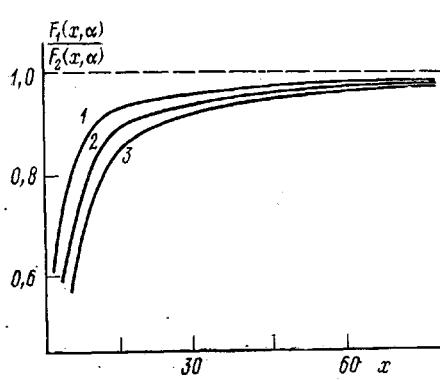


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{\Delta n}{\sigma}$ (а) и $\frac{\Delta n}{\sigma}$ (б) от α^3 ПМС. а: $v=0,1$ (1); 0,15 (2); 0,25 (3); 0,5 (4) и 1,0 мол.% (5). Прямые соответствуют формуле (2) при оптимальном выборе x ; б: $v=0,1$ мол.%

Рис. 4. Зависимости $\frac{F_1(x, \alpha)}{F_2(x, \alpha)}$ от x .

Цифры у кривых – объемная степень набухания α^3

Значения N_c , \bar{M}_c , x и S представлены в таблице. Среднее значение $S=(9,0 \pm 1,7)$ для ПМС хорошо согласуется с величинами S , определенными для родственных по структуре полимеров [12]; например, для ПС $S=7,9$, для поли-2,5-дихлорстиrola 9; для поли-3,4-дихлорстиrola 12,6. Эти свидетельствует о том, что формулу (2) можно использовать для описания фотоупругости набухших негауссовых сеток. Обнаруженные изменения параметра S с ростом v могут быть связаны с изменениями топологических особенностей сетки без учета анизотропии мостичных радикалов или с грубостью некоторых использованных в работе приближений. Это требует дополнительных исследований.

Некоторые параметры сеток ПМС в зависимости от содержания ДМЭГ

$v, \%$	N_c	$\bar{M}_c \cdot 10^{-3}$	x	S
0,40	333	39,3	60	11,1
0,15	222	26,2	40	11,1
0,25	133	15,7	30	8,9
0,50	67	7,9	20	6,7
1,00	33	3,9	9	7,3

Экстраполяция зависимости $\Delta n/\sigma = f(\alpha^3)$ для слабо спитого образца на $\alpha=1$ (рис. 3, б) позволяет определить коэффициент фотоупругости гауссовой сетки ПМС ϵ_0 и вычислить величину оптической анизотропии сегмента ПМС по формуле [2, 12]

$$\epsilon_0 = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Величина оптической анизотропии ПМС оказалась равной $\alpha_1 - \alpha_2 = -183 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Аналогичная величина, измеренная методом двойного лучепреломления в потоке [12], составляет $\alpha_1 - \alpha_2 = -147 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$.

Известно, что формула (1) может быть использована для объяснения зависимости от ММ приведенной константы Максвелла [11, 13]. По-видимому формулы (1) и (2) могут оказаться полезными при интерпретации

данных о двойном лучепреломлении в потоке, полученных в различных по качеству растворителях. Известно, что в качестве грубой оценки коэффициента набухания молекулярного клубка в хорошем растворителе можно пользоваться соотношением

$$\alpha = ([\eta]/[\eta]_0)^{1/2}$$

Здесь $[\eta]$ и $[\eta]_0$ — характеристические вязкости в хорошем и θ -растворителе. Тогда можно ожидать, что с увеличением параметра α от $\alpha=1$ и выше характер распределения сегментов в молекулярном клубке будет изменяться от гауссова до негауссова [12]. Это должно привести к несовпадению зависимостей $\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{x \rightarrow \infty}^{-1} = f(x)$, полученных в разных по качеству

растворителях. Можно ожидать, что эти зависимости качественно будут соответствовать графику, построенному с использованием формулы (2) (рис. 4). Это предположение требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiener O. Ber. Sächs. Ges. Wiss. Math.-Phys., 1909, B. 61, S. 113.
2. Цветков В. Н., Воробьева Е. П., Грищенко А. Е. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 198.
3. Цветков В. Н., Грищенко А. Е. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 817.
4. Грищенко А. Е., Витовская М. Г., Цветков В. Н., Воробьева Е. П., Сапрыкина Н. Н., Мезенцева Л. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1280.
5. Tsvetkov V. N., Grischenko A. E. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3195.
6. Gent A. N., Vickroy V. V. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, p. 47.
7. Warren T. C., Prins W. Macromolecules, 1972, v. 5, p. 506.
8. Fukuda M., Wilkes G. L., Stein R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, p. 1417.
9. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
10. Treloar L. R. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, p. 881.
11. Грищенко А. Е. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 836.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
13. Цветков В. Н. В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Изд-во АН СССР, 1976, с. 139.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
16.IV.1981

BIREFRINGENCE OF SWELLED NON-GAUSSIAN POLYMER NETWORKS

Grishchenko A. Ye.

S u m m a r y

On the basis of statistics of non-Gaussian chains the expression for the dependence of the reduced value of the coefficient of photoelasticity on the network-average molecular mass and on the volume degree of swelling of a polymer has been derived. The poly-*p*-methyl styrene networks were studied depending on the swelling degree and the number of crosslinks in the volume unity. The comparison of the theory and experiment permits to evaluate the thermodynamical rigidity of the chain.