

4. Родионов А. Г., Баулин А. А., Иванчев С. С. Пласт. массы, 1981, № 2, с. 8.
5. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1170.
6. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Родионов А. Г., Копылов В. М., Иванчев С. С. Кинетика в катализ, 1981, т. 22, вып. 2, с. 379.
7. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 52.
8. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химич. технология, 1968, т. 11, № 3, с. 338.
9. Danusso F., Moraglio G. J. Polymer Sci., 1957, v. 24, № 106, p. 161.
10. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 11, с. 2213.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
7.VII.1981

УДК 541.64:535

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АНИЗОТРОПИИ МИКРОФОРМЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА

Грищенко А. Е.

Исследование анизотропии микроформы цепных молекул является методом оценки их термодинамической жесткости [1]. Эти исследования сопряжены с необходимостью разделения эффектов: анизотропии формы сегмента (эффекта микроформы) и анизотропии формы макромолекулярного клубка. Наиболее эффективным способом корректного разделения названных эффектов является исследование концентрационной зависимости двойного лучепреломления формы в растворах и полимерных гелях [2–5].

В работах [2–7] показано, что в области концентраций $c > [\eta]^{-4}$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость) эффект формы практически полностью обусловлен анизотропией микроформы. Теоретическому и экспериментальному исследованию концентрационной зависимости эффекта макроформы посвящено значительное число работ [1]. Однако вопрос о концентрационной зависимости анизотропии микроформы мало исследован.

В данной работе приводятся экспериментальные результаты концентрационной зависимости оптической анизотропии гелей полиметилакрилата (ПМА) и проводится теоретический анализ вопроса о концентрационной зависимости двойного лучепреломления формы.

Метод двойного лучепреломления для исследования гелей стал использоваться начиная с работ Винера. В работе [8] рассматривается двухкомпонентная смесь, состоящая из параллельно расположенных частиц в виде круглых цилиндров, с показателем преломления n_k . Вторая компонента является жидкостью (показатель преломления n_s), заполняющей пространство между цилиндрами. Такое тело является анизотропным и ведет себя как одноосный кристалл с оптической осью, совпадающей с осью цилиндра. Обозначая объемную концентрацию вещества, из которого состоят цилиндры, в растворе через c , можно показать [8], что

$$n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = \frac{c(1-c)(n_k^2 - n_s^2)^2}{(1+c)n_s^2 + (1-c)n_k^2}, \quad (1)$$

где n_{\parallel} и n_{\perp} — показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей.

Видно, что величина оптической анизотропии цилиндров $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$, пропорциональная величине $\Delta n/c = (n_{\parallel} - n_{\perp})/c$, в первом приближении

линейно зависит от концентрации

$$\frac{\Delta n}{c} = \frac{(n_k - n_s)^2 (n_k + n_s) (1 - c)}{(1 + c) n_s^2 + (1 - c) n_k^2} \quad (2)$$

При получении этой формулы сделано предположение, что $n_{\parallel} + n_{\perp} = n_k + n_s$.

Если растворенные частицы имеют эллипсоидальную форму, то можно показать [9], что главные значения тензора диэлектрической проницаемости ϵ_i раствора эллипсоидальных частиц определяются выражением

$$\epsilon_i = \epsilon_{mn} \delta_{mn} = \epsilon_s + \frac{c(\epsilon_k - \epsilon_s)}{1 + (\epsilon_k/\epsilon_s - 1)(1 - c)L_i/4\pi}, \quad (3)$$

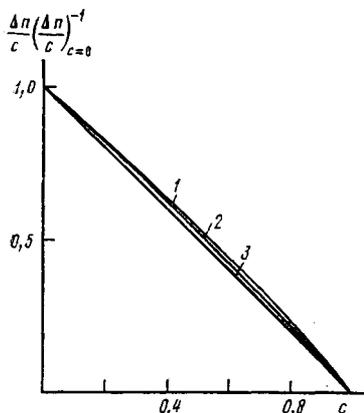


Рис. 1

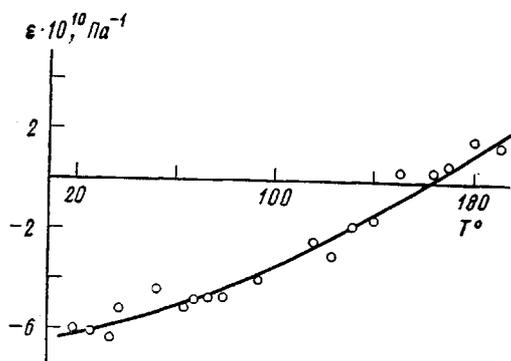


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\frac{\Delta n}{c} \left(\frac{\Delta n}{c} \right)_{c=0}^{-1}$ от c по формуле (2) (1), по формуле (5) (2), из предположения линейной зависимости (3)

Рис. 2. Зависимость $\epsilon = f(T)$ ПМА

где ϵ_k и ϵ_s — диэлектрические проницаемости частиц и среды соответственно; L_i — коэффициенты деполяризации, зависящие от геометрии эллипсоида, моделирующего форму частиц; ϵ_{mn} — компоненты тензора диэлектрической проницаемости; δ_{mn} — символ Кронекера.

Воспользовавшись формулой (3), нетрудно показать, что

$$\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = c(\epsilon_k - \epsilon_s) \left[\frac{1}{1 + (\epsilon_k/\epsilon_s - 1)(1 - c)L_{\parallel}/4\pi} - \frac{1}{1 + (\epsilon_k/\epsilon_s - 1)(1 - c)L_{\perp}/4\pi} \right] \quad (4)$$

где L_{\parallel} и L_{\perp} — деполяризационные коэффициенты вдоль и поперек эллипсоида. При этом $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 4\pi$.

Полагая $\epsilon_k = n_k^2$ и $\epsilon_s = n_s^2$, нетрудно показать, что при таком подходе к вопросу о двойном лучепреломлении формы эллипсоидальных частиц зависимость оптической анизотропии частиц $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от концентрации c принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} (\alpha_1 - \alpha_2)^* &\sim \frac{\Delta n}{c} = \\ &= \frac{(n_k - n_s)^2 (n_k + n_s) (L_{\perp} - L_{\parallel}) (1 - c)}{4\pi n_s^2 [1 + (n_k^2/n_s^2 - 1)(1 - c)L_{\parallel}/4\pi] [1 + (n_k^2/n_s^2 - 1)(1 - c)L_{\perp}/4\pi]} \quad (5) \end{aligned}$$

Анализ формулы (5) показывает, что для эллипсоидальных частиц с

осевым соотношением $p=(a/b)>2$ с большой точностью выполняется

$$(\alpha_1-\alpha_2)^* \sim (1-c). \quad (6)$$

Концентрационные зависимости, соответствующие формулам (2) и (5), представлены на рис. 1. Предполагалось $n_k=1,6$, $n_s=1,4$.

Очевидно, что формулы (1)–(6) могут быть использованы для интерпретации данных о концентрационной зависимости анизотропии формы сегмента, если статистический сегмент моделировать цилиндром или эллипсоидом.

При этом экстраполированное на нулевую концентрацию значение анизотропии микроформы может быть выражено следующим образом [1]:

$$(\alpha_1-\alpha_2)_{fs} = \lim_{c \rightarrow 0} (\alpha_1-\alpha_2)_{fs}^* = \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_0 S}{\rho N_A} (L_{\perp} - L_{\parallel})_{fs}, \quad (7)$$

где M_0 — ММ мономерного звена, ρ — плотность полимера, S — число мономерных единиц в сегменте, $(\alpha_1-\alpha_2)_{fs}^*$ — анизотропия формы сегмента, определенная при конечной концентрации c .

В работе исследованы фотоупругие свойства полиметилакрилата (ПМА). Для обеспечения возможности изучения пластифицированных образцов в реакцию вводили небольшое количество (0,5%) диметакрилата этиленгликоля. При этом его роль сводилась к образованию узлов полимерной сетки. Экспериментально были исследованы зависимости двойного лучепреломления Δn в пленках ПМА от растягивающего механического напряжения σ при различных температурах T . Зависимости Δn от σ оказались линейными, что позволило в каждом случае охарактеризовать оптические свойства ПМА величиной коэффициента фотоупругости $\epsilon = \Delta n / \sigma$. На рис. 2 представлена зависимость ϵ от температуры. Величина ϵ позволяет определить значение разности главных поляризуемостей статистического сегмента ПМА по формуле [10]

$$\epsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1-\alpha_2) \quad (8)$$

При комнатной температуре $\epsilon = -6 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, $\alpha_1-\alpha_2 = -12,5 \cdot 10^{-31} \text{ М}^3$.

С ростом температуры увеличивается положительное значение ϵ , а при 150° наблюдается инверсия знака ϵ . Это обстоятельство обусловлено изменением характера внутреннего вращения относительно химических связей главной цепи и бокового радикала при нагревании ПМА.

Для изучения концентрационных зависимостей анизотропии микроформы в работе исследованы пленки ПМА, пластифицированные в бромформе, бензоле, бромбензоле и тетрахлолметане. Экспериментально определяли коэффициент фотоупругости ϵ набухших пленок. Изменение концентрации осуществляли медленным испарением растворителя. Концентрацию полимера в геле определяли из линейных размеров пластифицированных образцов по формуле $c = (l_0/l)^3$ (l , l_0 — линейные размеры набухшего и сухого образца). На рис. 3 представлены концентрационные зависимости величины $(\alpha_1-\alpha_2)^*$ ПМА, вычисленной по формуле (8). Прежде всего следует отметить, что в бромбензоле и в бензоле в области больших концентраций наблюдается резкое изменение величины

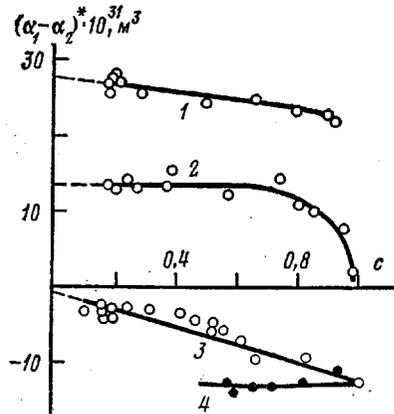


Рис. 3. Зависимость $(\alpha_1-\alpha_2)^* = f(c)$ ПМА в бромбензоле (1), в бензоле (2), в бромформе (3) и в тетрахлолметане (4)

$(\alpha_1 - \alpha_2)^*$, связанное со специфическим взаимодействием полимера и растворителя и не имеющее отношения к концентрационной зависимости анизотропии микроформы.

Анализ зависимостей $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$ в области концентраций, где специфическое взаимодействие не обнаруживается, показывает, что экспериментальные зависимости оптической анизотропии от концентрации удовлетворительно описываются формулами, соответствующими анизотропии микроформы и ее концентрационной зависимостью. Так, например, анизотропия ПМА $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ в бензоле и в тетрахлорметане в широкой области не зависит от концентрации в соответствии с тем, что показатели преломления ПМА ($n_h = 1,48$), бензола ($n_s = 1,50$) и тетрахлорметана ($n_s = 1,46$) близки. Напротив, в бромбензоле ($n_s = 1,56$) и бромформе ($n_s = 1,60$) наблюдается значительный эффект формы, обусловленный анизотропией микроформы. Видно, что в широкой области концентраций зависимости анизотропии микроформы являются линейными функциями концентрации в соответствии с формулами (2) и (5). Линейной экстраполяцией концентрационных зависимостей на $c=0$ и $c=1$ можно определить величины анизотропии микроформы в бромбензоле и в бромформе

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fc} = \lim_{c \rightarrow 0} (\alpha_1 - \alpha_2)^* - \lim_{c \rightarrow 1} (\alpha_1 - \alpha_2)^* \quad (9)$$

Использование формулы (7) позволяет оценить термодинамическую жесткость ПМА. Некоторые параметры, характеризующие свойства ПМА в бромбензоле и бромформе, представлены ниже.

Растворитель	бромбензол	бромформ
n_s	1,56	1,60
$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fc} \cdot 10^{31}$, м ³	5	12
$S(L_{\perp} - L_{\parallel})_{fs}$	29	33
S	5,5	6,0

Видно, что параметр термодинамической жесткости S совпадает с аналогичной величиной, определенной другими методами. Это обстоятельство является еще одним экспериментальным подтверждением того, что концентрационная зависимость анизотропии микроформы линейна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, 719 с.
2. Цветков В. Н., Воробьева Е. П., Грищенко А. Е. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 198.
3. Грищенко А. Е., Астапенко Э. П. Вестник ЛГУ, 1967, № 16, с. 71.
4. Грищенко А. Е., Виговская 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. Грищенко А. Е., Езрицелев Р. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 521.
7. Грищенко А. Е., Воробьева Е. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 895.
8. Wiener O. Ber. Verhandlungen Königlich Sächs. Ges. Wiss. zu Leipzig Math.-phis. Klasse, 1909, V. 61, S. 113.
9. Bragg W. L., Pippard A. B. Acta Crystallogr., 1953, v. 6, № 4, p. 865.
10. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.

Сыктывкарский государственный университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию 7.VII.1981