

УДК 541.64:535.5:539.3

ЭФФЕКТ КЕРРА В ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ¹

© 2000 г. Ю. Я. Готлиб, С. В. Люлин, В. П. Тощевиков

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

Принята в печать 16.08.99 г.

Рассмотрена теория эффекта Керра в недеформированных изотропных и предварительно механически деформированных анизотропных полимерных сетках. Использована "трехцепочечная" сетьчная модель, в которой цепочки между узлами сетки являются свободносочлененными. Рассмотрен эффект Керра при отсутствии постоянного дипольного момента макромолекул, когда ориентация оптически анизотропных сегментов полимерных цепей во внешнем электрическом поле происходит за счет индуцированных дипольных моментов сегментов цепей. Проведен расчет полевой зависимости средней разности оптических поляризумостей $\langle \Delta a \rangle \equiv \langle a_{\parallel} - a_{\perp} \rangle$, вносимой сегментом цепи в двух главных направлениях (a_{\parallel} – вдоль поля, a_{\perp} – нормально к полю). Установлена зависимость электрооптических характеристик полимерной сетки от густоты ее сшивания и от степени предварительной механической деформации. Показано, что параметры электрического двойного лучепреломления деформированных полимерных сеток в сильных электрических полях могут быть использованы для получения информации о густоте сшивания. Проведено сопоставление электрооптических параметров полимерных сеток с аналогичными характеристиками полимерных растворов (расплавов), состоящих из цепей той же химической структуры и ММ, что цепи между узлами сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Эффект Керра, или электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ), заключается в возникновении двойного лучепреломления в оптически изотропном веществе под действием внешнего электрического поля [1–3]. Величина двойного лучепреломления характеризуется разностью показателей преломления $\Delta n \equiv n_{\parallel} - n_{\perp}$ для двух лучей света: n_{\parallel} – для света с направлением колебаний электрического вектора, параллельным вектору напряженности электрического поля E (необыкновенный луч), и n_{\perp} – для света с направлением колебаний электрического вектора, перпендикулярным вектору напряженности электрического поля (обыкновенный луч). В слабых электрических полях имеет место линейная связь между Δn и E^2 (закон Керра) [1, 2]

$$\frac{\Delta n}{n} = KE^2, \quad (1)$$

где n – показатель преломления изотропного вещества, K – постоянная Керра. В области сильных электрических полей наблюдается отклонение от закона Керра и выход кривой $\Delta n(E^2)$ на насыщение (см., например, работу [2]).

В настоящее время явление ЭДЛ широко используют как метод изучения молекулярной структуры высокомолекулярных соединений в растворах полимеров [2–15]. ЭДЛ в полимерах вызвано ориентацией оптически анизотропных сегментов полимерных цепей во внешнем электрическом поле. Ориентация сегментов происходит из-за взаимодействия собственных или индуцированных дипольных моментов сегментов цепей с внешним электрическим полем. Обычно величина ЭДЛ имеет наибольшее значение в макромолекулах с постоянным дипольным моментом. Однако в последнее время в работах Рюмцева, Лезова и др. [4, 5] было показано, что для широкого класса макромолекул полиэлектролитов и иономеров ориентация макромолекул за счет индуцированного дипольного момента может давать значительный, а иногда и определяющий

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-15-97401, 99-03-33313а) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (контракт № 326.38).

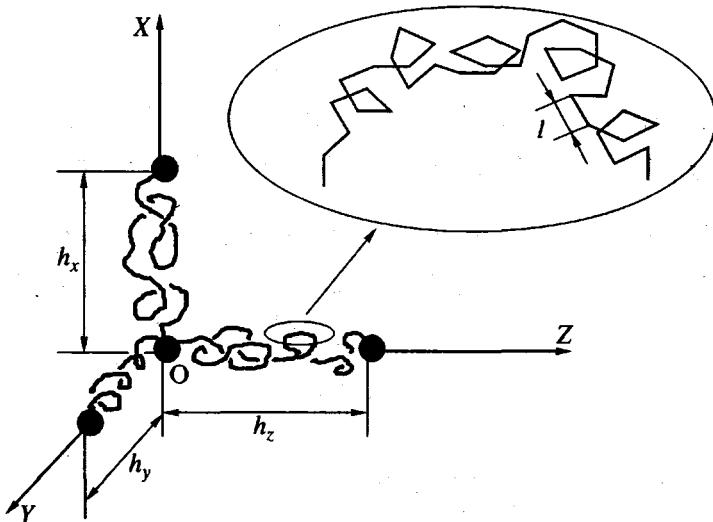


Рис. 1. Элементарная ячейка “трехцепочечной” модели сетки.

вклад в величину ЭДЛ. В настоящей работе рассмотрен случай, когда ориентация оптически анизотропных сегментов во внешнем электрическом поле происходит только за счет индуцированных внешним электрическим полем дипольных моментов.

Теоретические подходы для расчета электрооптических характеристик полимерных растворов были развиты в работах Stuart и Peterlin [6], Готлиба [7], Nagai [8, 9], Цветкова [2] и других для различных моделей полимерных цепей. Экспериментальные исследования ЭДЛ в растворах [2, 10–12] позволили определить для широкого круга синтетических и природных полимеров такие важные конформационные и электрические характеристики, как длина сегмента Куна, число мономерных единиц в нем, направление дипольного момента звена по отношению к оси звена и т.д. Исследование ЭДЛ в области сильных полей [13–15] значительно расширило возможности метода и позволило определить важнейшие характеристики полимерной молекулы – дипольный момент и ее оптическую анизотропию.

Настоящая работа посвящена изучению эффекта Керра в полимерных сетках. Включение цепей в сетку способствует локализации концов цепей около их средних положений (узлов сетки) и накладывает ограничения на ориентацию сегментов полимерных цепей во внешнем электрическом поле. Результаты предлагаемого исследования представляют интерес для практических приложений, так как могут дать дополнительную информацию о структуре сетки, например о ее густоте по данным ЭДЛ.

Характерной особенностью сетчатых полимеров является их способность к большим упругим деформациям [3, 7, 16–21]. Поэтому представляет интерес рассмотреть закономерности явления Керра в предварительно механически деформированных полимерных сетках. Деформация сетки приводит к ее оптической анизотропии (фотоэластический эффект) [3, 7, 20–24]. В работе [25] были рассмотрены эластические свойства полимерных сеток с ориентационным взаимодействием сегментов цепей на “трехцепочечной” модели, введенной впервые Куном [17].

Тогда как фотоэластический эффект в полимерных сетках был исследован достаточно подробно [3, 7, 20–24], закономерности ЭДЛ в сетчатых полимерах до настоящего времени практически не рассмотрены. В настоящей работе изучены закономерности эффекта Керра в недеформированных изотропных и в предварительно механически деформированных анизотропных полимерных сетках при одноосном сжатии и одноосном растяжении. Рассмотрено ЭДЛ при фиксированных границах как недеформированной изотропной, так и предварительно одноосно деформированной полимерной сетки. Использована “трехцепочечная” модель полимерной сетки [17, 18, 25] со свободно соединенными цепочками между узлами.

МОДЕЛЬ СЕТКИ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В “трехцепочечной” модели полимерной сетки [25] предполагается следующее (рис. 1).

1. Вся совокупность цепей между узлами в сетке заменяется тремя эффективными свободно-сочлененными цепочками, состоящими из N сегментов, длины l каждый.

2. Положения концов цепочек в ячейке фиксированы и не флуктуируют. Векторы, соединяющие концы цепочек, находящихся в ячейке, образуют прямоугольную систему координат Ox , Oy , Oz . На рис. 1 h_x , h_y и h_z – расстояния между концами цепочек, ориентированных соответственно вдоль осей Ox , Oy и Oz .

3. В недеформированной сетке расстояния между концами для всех трех цепочек в ячейке одинаковые и равны среднему по сетке расстоянию между концами цепей в сетке h_0 . Безразмерный параметр α_0 играет роль структурного параметра теории

$$\alpha_0 = h_0/L, \quad (2)$$

где $L = Nl$ – контурная длина цепи. Параметр α_0 характеризует густоту сшивания сетки (см. Приложение 1).

4. При предварительной деформации сетки три базисные цепочки элементарной ячейки деформируются. В соответствии с классической сеточной теорией, предполагается, что деформация сетки происходит аффинно (т.е. деформация каждой цепочки в сетке в любом направлении происходит подобно деформации самого образца в этом направлении) и с сохранением объема образца. Условие постоянства объема записывается в виде

$$h_x h_y h_z = h_0^3 \quad (3)$$

Если Oz – ось механической деформации сетки, то

$$h_z = h_0 \lambda \quad (4)$$

$$h_x = h_y = h_0 / \sqrt{\lambda}, \quad (5)$$

где λ – относительная деформация сетки, определяемая отношением z -размера деформированной сетки к z -размеру недеформированной сетки. Случай $\lambda > 1$ соответствует одноосному растяжению, случай $\lambda < 1$ – одноосному сжатию.

В настоящей работе предполагается, что предварительно деформированный образец помещен в постоянное электрическое поле E , направленное вдоль оси механической деформации Oz (рис. 2). Поскольку предполагается, что границы образца после предварительной механической деформации фиксированы, электрическое поле не вызывает изменения размеров сетки. Для “трехцепочечной” модели это предположение означает,

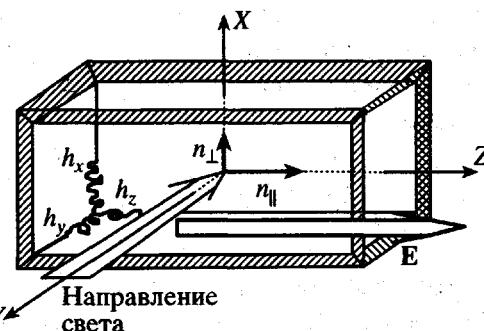


Рис. 2. Эффект Керра в деформированной полимерной сетке. Границы деформированного образца в электрическом поле предполагаются фиксированными.

что положения узлов сшивки при изменении напряженности электрического поля оказываются фиксированными.

Действие поля приводит к переориентации сегментов цепей за счет индуцированных дипольных моментов при фиксированных положениях концов цепей и вызывает изменение величины ДЛП сетки. Полная величина двойного лучепреломления Δn деформированной полимерной сетки во внешнем электрическом поле отличается от своего значения при $E=0$ и является функцией густоты сшивания сетки α_0 , степени деформации λ и напряженности внешнего электрического поля E

$$\Delta n = \Delta n(\alpha_0, \lambda, E). \quad (6)$$

ТЕОРИЯ

Оптические свойства статистического сегмента определяются его поляризуемостью в поле световой волны, которая описывается тензором оптической поляризуемости \hat{a} . Поляризуемость сегмента во внешнем электрическом поле определяется тензором статической поляризуемости $\hat{a}^{(0)}$. В настоящей работе предполагается, что тензоры $\hat{a}^{(0)}$ и \hat{a} аксиально симметричны относительно оси сегмента. Величины $a_1^{(0)}$ и $a_2^{(0)}$ характеризуют продольную и поперечную по отношению к оси сегмента компоненты тензора статической поляризуемости сегмента, a_1 и a_2 – соответствующие компоненты для тензора оптической поляризуемости сегмента.

Если тензор статической поляризуемости сегмента анизотропен ($a_1^{(0)} \neq a_2^{(0)}$), то при произвольной ориентации сегмента направление индуцированного дипольного момента не совпадает с

направлением электрического поля. В случае индуцированного дипольного момента энергия сегмента во внешнем электрическом поле пропорциональна $\cos^2 \vartheta$ [1]

$$U = -\frac{1}{2}(a_1^{(0)} \cos^2 \vartheta + a_2^{(0)} \sin^2 \vartheta)E^2, \quad (7)$$

где ϑ – угол между осью сегмента и направлением внешнего поля. Возникает преимущественная ориентация оптически анизотропных сегментов, что приводит к ЭДЛ. Если $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$, то сегментам энергетически выгоднее ориентироваться вдоль поля, если $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ – нормально к полю.

Величина двулучепреломления Δn определяется средней разностью оптических поляризумостей $\langle \Delta a \rangle \equiv \langle a_{||} - a_{\perp} \rangle$, вносимой одним сегментом в двух главных направлениях: $a_{||}$ – вдоль поля, a_{\perp} – нормально к полю [2]. В приближении Лоренца–Лоренца [1, 2]

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{2\pi\rho N_A (n^2 + 2)^2}{9M} \langle \Delta a \rangle, \quad (8)$$

где N_A – постоянная Авогадро, M – молекулярная масса анизотропного элемента, ρ – плотность изучаемого вещества.

Определение величины $\langle \Delta a \rangle$ как функции напряженности электрического поля E при различной степени механической деформации λ и густоты сшивания сетки α_0 требует нахождения функций распределения сегментов по ориентациям $f_v(\Omega)$ для трех цепочек ячейки. Здесь Ω – телесный угол, задающий ориентацию сегмента относительно лабораторной системы координат. Индекс v в функции $f_v(\Omega)$ принимает значения $v = x, y, z$, что соответствует цепочкам, ориентированным вдоль осей Ox , Oy и Oz . Функции $f_v(\Omega)$ могут быть найдены из условия минимума функционала свободной энергии F цепочек в ячейке. Сходная процедура была использована Monnerie [25] при рассмотрении ориентации сегментов в молекулярном “жидкокристаллическом” поле. В нашем случае сегменты ориентируются во внешнем электрическом поле. Выражение для F имеет вид

$$F = NkT \sum_{v=x,y,z} \int d\Omega f_v(\Omega) [\ln f_v(\Omega) - \epsilon \cos^2 \vartheta], \quad (9)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, ϵ – безразмерный параметр, пропорциональный квадрату напряженности электрического поля

$$\epsilon = \frac{a_1^{(0)} - a_2^{(0)}}{2kT} E^2 \quad (10)$$

Первое слагаемое в скобках в уравнении (9) описывает энтропийный вклад в свободную энергию, второе – вклад от энергии сегмента во внешнем поле. Интегрирование в выражении (9) ведется по всем ориентациям сегмента в пространстве: $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\psi$, где ϑ и ψ – углы сферической системы координат, ϑ – угол между направлением сегмента и осью Oz , ψ – угол между осью Ox и проекцией сегмента на плоскость XOY .

Минимизация функционала (9) по трем функциям $f_v(\Omega)$

$$\frac{\delta F}{\delta f_v} = 0, \quad v = x, y, z \quad (11)$$

при условии фиксации концов цепочек в ячейке

$$\int d\Omega f_v(\Omega) \cos \vartheta_v = h_v / L, \quad v = x, y, z \quad (12)$$

проводится методом неопределенных множителей Лагранжа. В уравнении (12) ϑ_v – угол между осью сегмента и осью v :

$$\cos \vartheta_x = \sin \vartheta \cos \psi, \cos \vartheta_y = \sin \vartheta \sin \psi, \cos \vartheta_z = \cos \vartheta.$$

Согласно теореме Эйлера о решении изопериметрической задачи [26, стр. 223], выражения для нормированных $f_v(\Omega)$, удовлетворяющих условиям (9), (11) и (12), имеют вид

$$f_v(\Omega) = \frac{\exp(\beta_v \cos \vartheta_v + \epsilon \cos^2 \vartheta)}{\int d\Omega \exp(\beta_v \cos \vartheta_v + \epsilon \cos^2 \vartheta)}, \quad (13)$$

$$v = x, y, z,$$

где β_v – множители Лагранжа, значения которых определяются из условий (12). Множители Лагранжа β_v являются функциями трех параметров: α_0 , λ и ϵ . Это означает, что функции распределения $f_v(\Omega)$ зависят от α_0 , λ и ϵ параметрически: $f_v(\Omega) = f_v(\Omega | \alpha_0, \lambda, \epsilon)$.

Функции распределения (13) позволяют найти компоненты тензора средней оптической поляризуемости сегмента

$$\langle \hat{a}_{ij} \rangle \equiv \frac{1}{3} \sum_{v=x,y,z} \int d\Omega f_v(\Omega) \hat{a}_{ij}(\Omega) \quad (14)$$

Здесь $\hat{a}_{ij}(\Omega)$ – компоненты тензора оптической поляризуемости сегмента в лабораторной системе

ме координат. Тензор $\langle \hat{a} \rangle$ для систем с одноосной симметрией имеет диагональный вид, причем $\langle \hat{a}_{xx} \rangle = \langle \hat{a}_{yy} \rangle$. Выражение для анизотропии тензора средней оптической поляризуемости сегмента $\langle \Delta a \rangle \equiv \langle \hat{a}_{zz} \rangle - \langle \hat{a}_{xx} \rangle$ может быть представлено в виде

$$\langle \Delta a \rangle = (a_1 - a_2)S(\alpha_0, \lambda, \epsilon), \quad (15)$$

где S – параметр квадрупольного порядка сетки, являющийся функцией густоты сшивания α_0 , степени механической деформации λ и напряженности внешнего электрического поля ϵ (см. Приложение 2):

$$S(\alpha_0, \lambda, \epsilon) = \\ = \frac{1}{3} \sum_{v=x, y, z} d\Omega f_v(\Omega | \alpha_0, \lambda, \epsilon) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (16)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полевая зависимость величины двойного лучепреломления $\Delta n(E^2)$ определяется зависимостью параметра квадрупольного порядка S от величины ϵ с помощью соотношений (8), (15) и (16). В случае, когда эллипсоид статической поляризуемости сегмента вытянут вдоль оси сегмента ($a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$) – параметр $\epsilon > 0$; если эллипсоид статической поляризуемости сегмента сплюснут вдоль оси сегмента ($a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$) – параметр $\epsilon < 0$ (см. соотношение (10)). Функция $S(\alpha_0, \lambda, \epsilon)$ (см. Приложение 2) была рассчитана численно с помощью ЭВМ. Параметр порядка S при изменении электрического поля изменяется в ограниченных пределах: начальное (при $\epsilon = 0$) и предельное (при $\epsilon \rightarrow \infty$) значения зависят от величины структурного параметра α_0 и от степени механической деформации сетки λ .

В области частот, далекой от области собственного поглощения света, знаки $a_1^{(0)} - a_2^{(0)}$ и $a_1 - a_2$ совпадают [1]. В случае $a_1 > a_2$, $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ ось наибольшей поляризуемости сегмента направлена вдоль сегмента. Этот случай соответствует макромолекулам с малыми изотропными боковыми группами, как, например, у ПЭ. В случае $a_1 < a_2$, $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ наибольшая поляризуемость сегмента отвечает любому направлению в плоскости, перпендикулярной оси сегмента. Этот случай соответствует макромолекулам с боковыми анизотропными группами, как, например, у ПС.

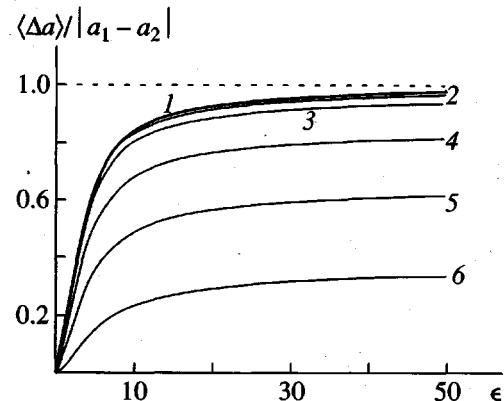


Рис. 3. Полевая зависимость средней оптической анизотропии сегмента в случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ для цепочек в растворе (1) и для изотропных сеток с $\alpha_0 = 0.1$ (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5) и 0.8 (6).

Ниже приведены и сопоставлены результаты расчета зависимости величины $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ для двух случаев: $a_1 > a_2$, $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ и $a_1 < a_2$, $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$.

ЭДЛ в изотропных сетках

Для изотропных полимерных сеток зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ начинаются со значения $\langle \Delta a \rangle = 0$ при $\epsilon = 0$ и достигают предельного значения, зависящего от густоты сшивания α_0 . На рис. 3 приведены зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ в случае $a_1 > a_2$ для сеток с различными значениями α_0 и для раствора, состоящего из цепочек той же химической структуры и степени полимеризации, что и цепочки между узлами сетки. Кривые для сеток лежат ниже кривой для раствора, поскольку на ориентацию статистических сегментов в сетке накладываются ограничения, связанные с фиксацией концов цепей в узлах сетки. При равных значениях ϵ величина $\langle \Delta a \rangle$ меньше для сеток с большими значениями α_0 . Этот факт объясняется следующим. Условие постоянства объема эластомера приводит к тому, что даже при бесконечно сильном поле, когда цепочки, ориентированные вдоль оси Oz , полностью складываются вдоль поля и для них $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2| \rightarrow 1$, сегменты цепочек, расположенных вдоль осей Ox и Oy , не могут полностью ориентироваться вдоль поля из-за наличия фиксированных узлов сетки. Чем больше значение α_0 , тем слабее реакция цепочек, ориентированных вдоль осей Ox и Oy , на внешнее поле и тем меньше возникающая оптическая анизотропия сетки.

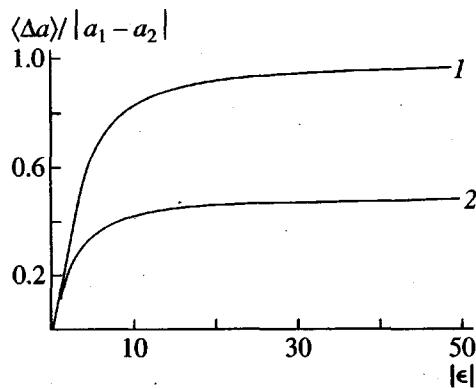


Рис. 4. Полевая зависимость средней оптической анизотропии сегмента в сетке с $\alpha_0 = 0.1$: 1 – $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$, 2 – $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$.

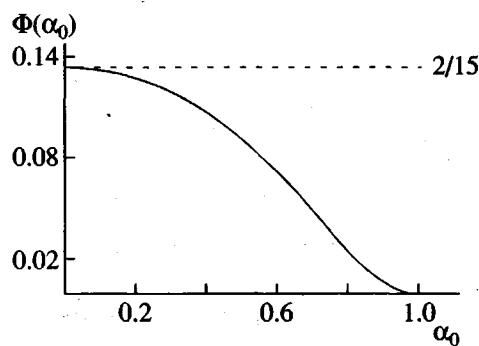


Рис. 5. Зависимость параметра Φ от густоты сшивания α_0 .

Зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ для сеток с одинаковым значением параметра α_0 , но составленных из макромолекул с $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ и $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$, оказываются разными (рис. 4). В случае $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ у сегмента есть две оси наибольшей поляризуемости, которые лежат в плоскости, перпендикулярной оси сегмента. Одна из этих осей при ориентации сегмента во внешнем электрическом поле ориентируется параллельно вектору E , вторая – перпендикулярно E и дает вклад в поляризумость сетки в перпендикулярном к полю направлении. В случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ такой вклад в перпендикулярном к полю направлении отсутствует, поэтому, как видно из рис. 4, кривая зависимости $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ в случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ лежит выше кривой для случая $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$.

Поведение в слабых полях. В слабых полях, когда $|\epsilon| \equiv \frac{|a_1^{(0)} - a_2^{(0)}|}{2kT} E^2 \ll 1$, на зависимостях $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ имеется линейный участок (рис. 3 и 4)

$$\frac{\langle \Delta a \rangle}{|a_1 - a_2|} = \Phi(\alpha_0) |\epsilon| \quad (17)$$

Уравнение (17) соответствует закону Керра (1) для недеформированных сеток, причем постоянная Керра оказывается зависящей от густоты сшивания α_0 :

$$\begin{aligned} K(\alpha_0) &= \\ &= \frac{2\pi\rho N_A (n^2 + 2)^2 (a_1 - a_2) (a_1^{(0)} - a_2^{(0)})}{9M n^2 2kT} \Phi(\alpha_0) \end{aligned} \quad (18)$$

Коэффициент Φ не зависит от знака $a_1^{(0)} - a_2^{(0)}$, т.е. кривые на рис. 4 имеют одинаковый начальный наклон. Коэффициент Φ является функцией густоты сшивания α_0 (рис. 5). Аналитическое выражение для $\Phi(\alpha_0)$ описывается соотношениями (31) и (34) Приложения 2. Для цепочек в растворе (расплаве) величина Φ имеет значение $2/15 \approx 0.133$ (см., например, работу [2]). В сетке $\Phi \leq 2/15$ при любых α_0 , причем равенство $\Phi = 2/15$ выполняется только при $\alpha_0 = 0$. Это совпадение объясняется следующим. В случае $\alpha_0 = 0$ средняя проекция вектора, соединяющего концы цепочки, в любом направлении равна нулю. Это означает, что растягивающая сила, обеспечивающая включение цепи в сетку, в данном случае тоже равна нулю, что соответствует свободным цепям в растворе (расплаве).

Уравнение (18) может быть использовано для экспериментального определения густоты сшивания α_0 методом ЭДЛ, если для данного полимера известны значения анизотропий оптической и статической поляризуемостей сегмента.

Поведение в сильных полях. В сильных электрических полях ($|\epsilon| > 10$) зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ выходят на насыщение. Характер зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ в области насыщения различен в случаях $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ и $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ и описывается соотношениями

$$\frac{\langle \Delta a \rangle}{|a_1 - a_2|} \approx [1 - \alpha_0^2] - \frac{3}{2\epsilon} \text{ для } a_1 > a_2, a_1^{(0)} > a_2^{(0)} \quad (19)$$

$$\frac{\langle \Delta a \rangle}{|a_1 - a_2|} \approx \frac{1 - \alpha_0^2}{2} - \frac{3}{4|\epsilon|} \text{ для } a_1 < a_2, a_1^{(0)} < a_2^{(0)} \quad (20)$$

Рост α_0 , как отмечено выше, приводит к уменьшению предельного значения $\langle \Delta a \rangle$ (рис. 3).

ЭДЛ в предварительно растянутых сетках

Величина двулучепреломления предварительно механически растянутой полимерной сетки, находящейся во внешнем электрическом поле, складывается из двух компонент

$$\Delta n = \Delta n_\lambda + \Delta n_E \quad (21)$$

Вклад Δn_λ вызван механической деформацией сетки. Вклад Δn_E появляется за счет переориентации сегментов цепей в электрическом поле при фиксированных положениях концов цепей предварительно механически деформированной сетки.

Начальное значение $\langle \Delta a \rangle$ (при $\epsilon = 0$) для предварительно растянутой сетки, т.е. величина фотоэластического эффекта [3, 7, 20–24], отлична от нуля и связано с оптической анизотропией сетки за счет ее механической деформации (рис. 6).

В случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ начальное значение $\langle \Delta a \rangle$ положительно (рис. 6а), а в случае $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ – отрицательно (рис. 6б). Чем сильнее деформирована сетка, тем больше возникающая оптическая анизотропия [3, 7, 20–24]. При одинаковой степени деформации оптическая анизотропия сетки с большей густотой сшивания оказывается меньше.

Влияние электрического поля приводит к тому, что оси наибольшей поляризуемости сегментов стремятся ориентироваться вдоль электрического поля. В случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ ось наибольшей поляризуемости сегмента направлена вдоль сегмента. Это означает, что и при увеличении степени деформации сетки, и при повышении напряженности электрического поля ось наибольшей поляризуемости сегментов ориентируются вдоль оси Oz , и величина $\langle \Delta a \rangle$ растет. Кривая зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ для растянутой сетки с $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ лежит выше оси $\langle \Delta a \rangle = 0$ и выше кривой зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ для изотропной сетки (рис. 6а).

Если $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$, то при растяжении сетки сегменты по-прежнему ориентируются вдоль оси деформации Oz . Однако в этом случае оси наибольшей поляризуемости сегментов ориентируются в направлении, перпендикулярном оси Oz , и начальное значение $\langle \Delta a \rangle$ становится отрицательным. При увеличении напряженности поля оси наибольшей поляризуемости сегментов ориентируются вдоль оси Oz , и абсолютное значение отрицательной величины $\langle \Delta a \rangle$ уменьшается (рис. 6б).

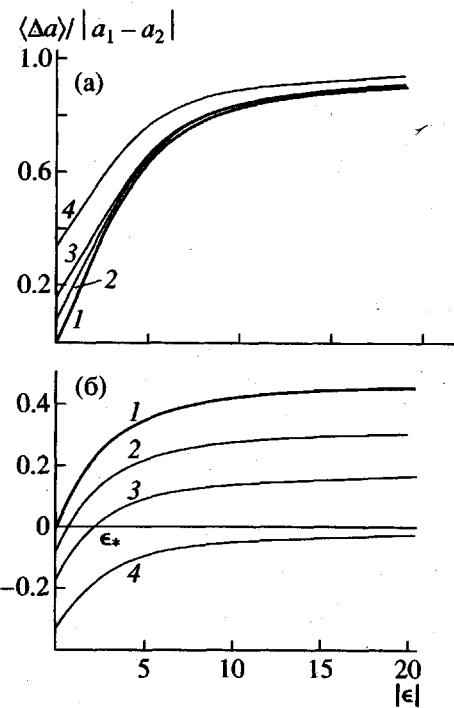


Рис. 6. Полевая зависимость средней оптической анизотропии сегмента в сетке с $\alpha_0 = 0.1$ при разной степени ее механического растяжения. $\lambda = 1$, изотропная сетка (1), 5 (2), 8 (3) и 10 (4). $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ (а) и $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ (б).

При некотором значении поля ϵ_* вклады Δn_E и Δn_λ компенсируют друг друга, и сетка становится оптически изотропной. С увеличением степени растяжения величина “компенсирующего” поля ϵ_* растет. При стремлении λ к предельному значению, при котором $h_z = Nl$, величина ϵ_* стремится к бесконечности.

Для малых деформаций ($|\lambda - 1| \ll 1$) в зависимости $\epsilon_*(\lambda)$ можно ограничиться линейным по $(\lambda - 1)$ членом

$$|\epsilon_*(\alpha_0, \lambda)| \approx \Gamma(\alpha_0)|\lambda - 1| \quad (22)$$

Коэффициент Γ , описывающий начальный наклон зависимости ϵ_* от λ , является возрастающей функцией α_0 (рис. 7а). Аналитическое выражение для функции $\Gamma(\alpha_0)$ описывается соотношениями (36) и (37) Приложения 2. Таким образом, исследование зависимости компенсирующего электрического поля ϵ_* от относительной деформации $(\lambda - 1)$ позволяет определить густоту сшивания α_0 .

Поведение в слабых полях. В слабых полях зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ имеют линейный участок (рис. 6). Величина вклада в двулучепреломление

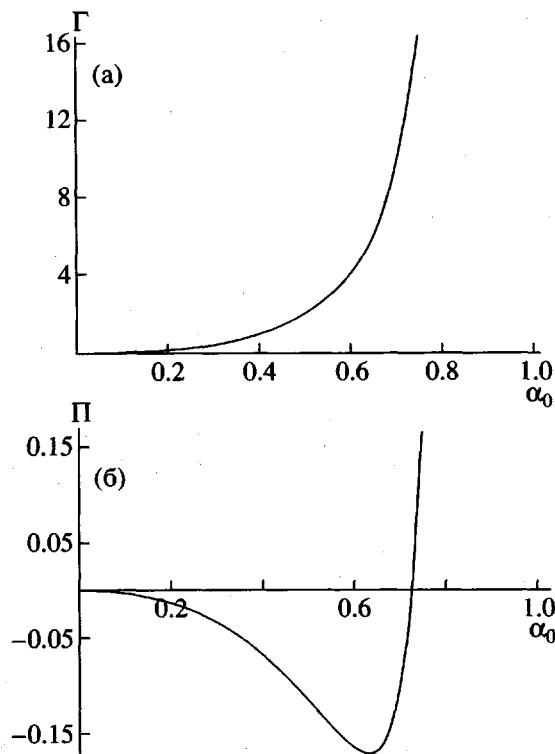


Рис. 7. Зависимость параметров Γ (а) и Π (б) от густоты сшивания α_0 .

сетки от электрического поля Δn_E оказывается пропорциональной E^2 , что соответствует закону Керра для деформированных сеток

$$\frac{\Delta n_E}{n} = K_d E^2, \quad (23)$$

где K_d – постоянная Керра деформированной сетки. Величина K_d деформированной сетки является сложной функцией степени деформации λ для сеток с различной густотой сшивания α_0 . Для слабых деформаций, когда $|\lambda - 1| \ll 1$, функцию $K_d(\alpha_0, \lambda)$ можно разложить в ряд по степеням $(\lambda - 1)$

$$K_d(\alpha_0, \lambda) \approx K(\alpha_0)[1 + \Pi(\lambda - 1)] \quad (24)$$

Здесь $K(\alpha_0)$ – постоянная Керра изотропной сетки (18). Коэффициент Π , характеризующий зависимость K_d от степени деформации λ является функцией густоты сшивания α_0 (рис. 7б). Аналитическое выражение для функции $\Pi(\alpha_0)$ описывается соотношениями (39) и (40) Приложения 2. По значению коэффициента Π также можно судить о густоте сшивания сетки α_0 . Этот метод не требует

значения анизотропий поляризумостей сегмента $a_1^{(0)} - a_2^{(0)}$ и $a_1 - a_2$.

Зависимость Π от α_0 ведет себя немонотонно, пересекая ось $\Pi = 0$ при $\alpha_* \approx 0.727$ и уходя на бесконечность при $\alpha_0 \rightarrow 1$ (рис. 7б). Немонотонное поведение кривой $\Pi(\alpha_0)$ можно объяснить различной ролью вкладов от цепочек, расположенных параллельно и перпендикулярно по отношению к оси деформации. В редко сшитых сетках ($\alpha_0 \approx 0$) основной вклад в зависимость постоянной Керра от растяжения сетки дают продольные цепочки. При растяжении сетки они растягиваются, и постоянная Керра уменьшается, поэтому для редко сшитых сеток $\Pi < 0$. В густо сшитых сетках ($\alpha_0 \approx 1$) характер зависимости постоянной Керра от деформации сетки определяется поперечными цепочками. При растяжении сетки они сокращаются вдоль осей Ox и Oy соответственно, постоянная Керра увеличивается и $\Pi > 0$.

Поведение в сильных полях. В сильных полях ($|\epsilon| > 10$) зависимости $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ выходят на насыщение. При заданных степени деформации сетки λ и густоте сшивания α_0 предельное значение средней анизотропии сегмента $\langle \Delta a \rangle$ и асимптотическое поведение $\langle \Delta a \rangle$ при $\epsilon \rightarrow \infty$ оказываются различными в случаях $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ и $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$:

$$\frac{\langle \Delta a \rangle}{|a_1 - a_2|} \approx \left[1 - \frac{\alpha_0^2}{\lambda} \right] - \frac{3}{2\epsilon} \text{ для } a_1 > a_2, a_1^{(0)} > a_2^{(0)} \quad (25)$$

$$\frac{\langle \Delta a \rangle}{|a_1 - a_2|} \approx \frac{1 - \alpha_0^2 \lambda^2}{2} - \frac{3}{4|\epsilon|} \text{ для } a_1 < a_2, a_1^{(0)} < a_2^{(0)} \quad (26)$$

Сами предельные значения средней анизотропии сегмента $\langle \Delta a \rangle$ зависят от степени деформации сетки λ и густоты сшивания α_0 .

ЭДЛ в предварительно сжатых сетках

Для полимерных сеток, предварительно сжатых вдоль оси Oz , как и для растянутых сеток, двойное лучепреломление складывается из двух компонент – Δn_λ и Δn_E (21). Если $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$, то начальное значение $\langle \Delta a \rangle$ для сетки, сжатой вдоль оси Oz , отрицательно в отличие от растянутой сетки, для которой в случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ начальное значение $\langle \Delta a \rangle$ положительно. График зависимости $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ в случае $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ для сжатой сетки лежит ниже графика зависимости $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ для изотропной сетки (как на рис. 6б) и пересекает ось $\langle \Delta a \rangle = 0$ при некотором значении ϵ_* . Чем сильнее сжата сетка, тем ниже опускается

график зависимости $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ , и тем больше ϵ_* . В случае цепей с $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ начальное значение $\langle \Delta a \rangle$ (при $E = 0$) положительно, и кривая $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ лежит выше кривой $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ для изотропной сетки (как на рис. 6а).

Таким образом, и для цепей с $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$, и для цепей с $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ можно при некотором значении внешнего поля ϵ_* добиться того, чтобы вклады Δn_E и Δn_λ компенсировали друг друга, и сетка стала оптически изотропной. Для цепей с $a_1^{(0)} > a_2^{(0)}$ компенсация вкладов Δn_E и Δn_λ возможна, если сетку предварительно сжимать вдоль одной оси. Для цепей с $a_1^{(0)} < a_2^{(0)}$ такая компенсация возможна, если сетку предварительно одноосно растягивать.

Для предварительно сжатых полимерных сеток ($\lambda < 1$), как и для предварительно растянутых ($\lambda > 1$), зависимость ϵ_* от λ при слабых деформациях определяется уравнением (22), зависимость коэффициента Γ от густоты сшивания α_0 – соотношением (36) Приложения 2. В слабых электрических полях выполняется закон Керра (23), зависимость постоянной Керра K_d от λ описывается уравнением (24), зависимость коэффициента Π от густоты сшивания α_0 – соотношением (39) Приложения 2. В сильных полях зависимость $\langle \Delta a \rangle$ от ϵ выходит на насыщение, асимптотическое поведение этой зависимости в сильных полях описывается уравнениями (25) и (26).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена теория эффекта Керра в предварительно механически деформированных полимерных сетках на простой “трехцепочечной” модели сетки со свободносочлененными цепочками. Исследован случай, когда ЭДЛ возникает только за счет индуцированного дипольного момента. Рассчитаны полевые зависимости средней оптической анизотропии сегмента для сеток с различной густотой сшивания и степени механической деформации. Показано, что метод ЭДЛ может быть использован для получения информации о густоте сшивания сетки.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СВЯЗЬ ПАРАМЕТРА α_0 С ГУСТОТОЙ СШИВАНИЯ

Структурный параметр теории α_0 (2) определяет растяжение цепей в сетке: при $\alpha_0 = 0$ степень растяжения цепей мала, при $\alpha_0 = 1$ цепочки в сетке сильно растянуты. Чтобы связать величину α_0 с густотой сшивания в сетке, необходимо ввести дополнительные предположения о ее структуре. Структура и свойства полимерной сетки существенно зависят от условий и способа ее приготовления. Если сетка получена путем быстрого сшивания макромолекул расплава (химическими агентами, или ионизирующим излучением), то цепи между узлами в сетке можно приближенно считать гауссовыми клубками. В этом случае среднее расстояние между концами цепи есть $h_0 \approx l\sqrt{N}$. Тогда

$$\alpha_0 = 1/\sqrt{N} \quad (27)$$

Предположим также, что в результате сшивания все макромолекулы и все узлы сшивания включены в эластически активную часть сетки. Под эластически активной частью сетки [3] понимается та часть, которая способна деформироваться под действием сил, приложенных к границам сетки. Пусть v – число сшивок в единице объема (густота сшивания), f – функциональность сшивок, т.е. число цепей, исходящих из одного узла сшивания, ρ – плотность полимера (масса в единице объема), M – молекулярная масса сегмента цепи. Тогда, принимая во внимание, что каждая цепь соединяет две сшивки, можно получить соотношение

$$v = \frac{2\rho}{fM} \alpha_0^2 \quad (28)$$

Таким образом, для сетки, полученной сшиванием расплава, величину густоты сшивания по известному значению α_0 можно оценить с помощью соотношения (28). При другом способе образования сетки (например, при сшивании в растворе с последующим удалением растворителя) конформации цепей в сетке могут отличаться от конформации гауссова клубка, и условие (27) может не выполняться. В этом случае связь между v и α_0 будет отличной от выражения (28).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

1. Параметр квадрупольного порядка. Выражение для параметра квадрупольного порядка получается подстановкой соотношений (13) в уравнение (16):

$$S(\alpha_0, \lambda, \epsilon) = \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos^2 \vartheta \exp(\beta_z(\alpha_0, \lambda, \epsilon) \cos \vartheta + \epsilon \cos^2 \vartheta) \\ & \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \exp(\beta_z(\alpha_0, \lambda, \epsilon) \cos \vartheta + \epsilon \cos^2 \vartheta) \\ & + 2 \frac{\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\vartheta \sin^3 \vartheta \cos^2 \psi \exp(\beta_x(\alpha_0, \lambda, \epsilon) \sin \vartheta \cos \psi + \epsilon \cos^2 \vartheta)}{\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \exp(\beta_x(\alpha_0, \lambda, \epsilon) \sin \vartheta \cos \psi + \epsilon \cos^2 \vartheta)} - 1 \end{aligned} \right\}, \quad (29)$$

где функции $\beta_z(\alpha_0, \lambda, \epsilon)$ и $\beta_x(\alpha_0, \lambda, \epsilon)$ определяются из условий нормировки (12).

2. Функция $\Phi(\alpha_0)$. Начальный наклон зависимости величины $\langle \Delta a \rangle / |a_1 - a_2|$ от ϵ для недеформированных сеток ($\lambda = 1$) определяется производной функции $S(\alpha_0, \lambda, \epsilon)$ (29)

$$\Phi(\alpha_0) = \left. \frac{\partial S(\alpha_0, 1, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} \quad (30)$$

Для $\Phi(\alpha_0)$ было получено

$$\Phi(\alpha_0) = \frac{4\beta_0^2 - 17\beta_0\alpha_0 - 4\beta_0^2\alpha_0^2 + 15\alpha_0^2 + 9\beta_0\alpha_0^3}{\beta_0^3(\beta_0 - 2\alpha_0 - \beta_0\alpha_0^2)}, \quad (31)$$

где

$$\beta_0 = L^{-1}(\alpha_0) \quad (32)$$

Здесь $L^{-1}(x)$ – обратная функция Ланжевена

$$L^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \dots, \quad x \ll 1 \quad (33)$$

Для гауссовых сеток с большим числом N сегментов между узлами ($N > 10$, или $\alpha_0 < 0.3$) функция $\Phi(\alpha_0)$ приближенно равна

$$\Phi(\alpha_0) \approx \frac{2}{15} - \frac{4}{25}\alpha_0^2 \quad (34)$$

Соотношение (34) описывает параболическую зависимость на начальном участке кривой $\Phi(\alpha_0)$ (рис. 5).

3. Функции $\epsilon_*(\alpha_0, \lambda)$ и $\Gamma(\alpha_0)$. Функция $\epsilon_*(\alpha_0, \lambda)$ является решением уравнения $S(\alpha_0, \lambda, \epsilon_*) = 0$. Иными словами, $\epsilon_*(\alpha_0, \lambda)$ – такое поле, при котором сетка с густотой сшивания α_0 и растянутая до степени λ не проявляет двойного лучепреломления, т.е. оптически изотропна. Для слабых деформаций имеет место линейная связь между ϵ_* и λ (22). Коэффициент пропорциональности Γ определяется отношением производных функции $S(\alpha_0, \lambda, \epsilon)$ (29)

$$\Gamma(\alpha_0) = \frac{[\partial S / \partial \lambda]_{\lambda=1, \epsilon=0}}{[\partial S / \partial \epsilon]_{\lambda=1, \epsilon=0}} \quad (35)$$

Для $\Gamma(\alpha_0)$ имеем

$$\begin{aligned} \Gamma(\alpha_0) &= \\ &= \frac{3\alpha_0\beta_0^2(3\alpha_0 + \alpha_0^2\beta_0 - \beta_0)}{2(15\alpha_0^2 - 17\beta_0\alpha_0 + 4\beta_0^2 + 9\beta_0\alpha_0^3 - 4\beta_0^2\alpha_0^2)}, \end{aligned} \quad (36)$$

где β_0 связано с α_0 с помощью соотношения (32). При малых α_0 ($\alpha_0 < 0.3$) можно получить приближенное уравнение

$$\Gamma(\alpha_0) \approx \frac{9}{2}\alpha_0^2 \quad (37)$$

Соотношение (37) описывает параболическую зависимость на начальном участке кривой $\Gamma(\alpha_0)$ (рис. 7а).

4. Функция $\Pi(\alpha_0)$. Функция $\Pi(\alpha_0)$ определяется из уравнения

$$\Pi(\alpha_0) = \frac{[\partial^2 S / \partial \lambda \partial \epsilon]_{\lambda=1, \epsilon=0}}{\Phi(\alpha_0)} \quad - (38)$$

Было получено

$$\begin{aligned} \Pi(\alpha_0) = & \frac{1}{2}(30\alpha_0^3 - 58\alpha_0^2\beta_0 + 37\alpha_0\beta_0^2 - 7\beta_0^3 + 54\alpha_0^4\beta_0 - \\ & - 64\alpha_0^3\beta_0^2 + 17\alpha_0^2\beta_0^3 + 27\alpha_0^5\beta_0^2 - 13\alpha_0^4\beta_0^3 + \\ & + 3\alpha_0^6\beta_0^3)\alpha_0 / [(15\alpha_0^2 - 17\beta_0\alpha_0 + 4\beta_0^2 + 9\beta_0\alpha_0^3 - \\ & - 4\beta_0^2\alpha_0^2)(\beta_0 - 2\alpha_0 - \beta_0\alpha_0^2)^2], \end{aligned} \quad (39)$$

где β_0 связано с α_0 с помощью соотношения (32). При малых α_0 ($\alpha_0 < 0.3$) можно приближенно получить

$$\Pi(\alpha_0) \approx -\frac{12}{35}\alpha_0^2 \quad (40)$$

Уравнение (40) описывает параболическую зависимость на начальном участке кривой $\Pi(\alpha_0)$ (рис. 7б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.: Л.: ГГТИ, 1951.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
3. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
4. Лезов А.В., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Шу Я.М., Зезин А.Б., Макнайт В.Дж., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 35. № 11. С. 1910.
5. Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
6. Stuart H.A., Peterlin A. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 5. P. 551.
7. Готлиб Ю.Я. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС, 1956.
8. Nagai K., Ishikawa T. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4508.
9. Nagai K. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 1091.
10. Рюмцев Е.И., Погодина Н.В., Гетманчук Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1719.
11. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 870.
12. Цветков Н.В., Марченко Г.Н., Диденко С.А., Хрипунов А.К., Лезов А.В., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 98.
13. Yoshioka K. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 1. P. 491.
14. Лезов А.В., Ротинян Т.А., Рюмцев Е.И. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. № 6. С. 1008.
15. Lyulin S.V., Neelov I.M., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9354.
16. Guth E., Mark H. // Mh. f. Chemie. 1934. № 65. P. 93.
17. Kuhn W. // Kolloid. Z. 1936. № 76. P. 258.
18. James H., Guth E. // J. Chem. Phys. 1943. № 11. P. 455.
19. James H., Guth E. // J. Polym. Sci. 1949. № 4. P. 153.
20. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
21. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
22. Готлиб Ю.Я. // Журн. техн. физики. 1957. № 27. С. 707.
23. Nagai K. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 2818.
24. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996.
25. Monnerie L. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 316.
26. Смирнов В.И. Курс высшей математики. М.: Гос. изд-во физ.-мат. наук, 1958. Т. IV.

The Kerr Effect in Predeformed Glassy Polymers

Yu. Ya. Gotlib, S. V. Lyulin, and V. P. Toshchevikov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The Kerr effect in nondeformed (isotropic) and predeformed polymer networks is theoretically studied within the framework of a model of three-chain network with freely jointed chains between junctions. Also considered is the Kerr effect for macromolecules with a zero constant dipole moment, where the optically anisotropic chain segments are oriented in the external electric field due to the field-induced dipole moments. Dependence of the average difference $\langle \Delta a \rangle \equiv \langle a_{\parallel} - a_{\perp} \rangle$ of the chain segment polarizabilities in two principal directions (a_{\parallel} and a_{\perp} along and across the field, respectively) on the field strength is calculated. The birefringence parameters of predeformed polymer networks exposed to strong electric fields can be used to evaluate the density of cross-links. The electrooptical parameters of the polymer films are compared to those of polymer solutions (melts), provided that the chain segments in both systems have identical chemical structures and equal molecular weights.