

УДК 539.6:539.22

DOI: 10.18384/2310-7251-2017-1-90-99

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СЕГМЕНТНУЮ ОПТИЧЕСКУЮ АНИЗОТРОПИЮ СОПОЛИМЕРОВ\*

**Дадиванян А.К.<sup>1</sup>, Соколов А.А.<sup>2</sup>, Васильчикова Е.Н.<sup>1</sup>, Богданов Д.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный областной университет,  
105005, Москва, ул. Радио, 10А, Российская Федерация*

<sup>2</sup> *Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору  
(Ростехнадзор),  
105066, Москва, ул. А. Лукьянова, д. 4, стр. 1, Российская Федерация*

**Аннотация.** Методом фотоупругости определены значения сегментной оптической анизотропии макромолекул сополимеров винилацетата и винилового спирта. Показано, что при мольной доли звеньев винилового спирта от 0,2 до 0,75 зависимость оптической анизотропии от состава существенно отклоняется от линейной. Найден интервал состава, в котором происходит переход от конформации цепи ПВА к конформации цепи ПВС.

**Ключевые слова:** сополимеры, фотоупругость, поляризуемость, оптическая анизотропия, скелетная жесткость.

## EFFECT OF COMPOSITION ON SEGMENTAL OPTICAL ANISOTROPY OF COPOLYMERS

**A. Dadivanyan<sup>1</sup>, A. Sokolov<sup>2</sup>, Ye. Vasil'chikova<sup>2</sup>, D. Bogdanov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Moscow Region State University,  
ul. Radio 10a, 105005 Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup> *Federal Service for Ecological, Technological and Atomic Supervision (Rostekhnadzor),  
ul. A. Lukyanova 4/1, 105066 Moscow, Russian Federation*

**Abstract.** Values of segmental optical anisotropy of macromolecules of vinyl acetate – vinyl alcohol copolymers are determined by the photoelasticity method. It is shown that in the range of 0,2 – 0,75 mole fraction of vinyl alcohol units, the dependence of segmental optical anisotropy of copolymers on their composition is essentially nonlinear. It is found that the transition of PVA conformation into PVAl conformation proceeds in the same composition range.

**Keywords:** copolymers, photoelasticity, polarization, optical anisotropy, backbone rigidity.

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты 14-07-00574\_а и 16-57-00089\_Бел\_а.

В последнее время сильно возрос интерес к связи структуры сополимеров с их свойствами из-за возможности их использования в электронике, нанотехнологиях и для получения материалов с заранее заданными свойствами.

Анизотропия оптической поляризуемости, или оптическая анизотропия макромолекул, являясь одной из их главных характеристик, весьма чувствительна к изменению структуры полимерных цепей. Исследования оптической анизотропии позволили определить форму макромолекулярного клубка [1], получить ценные сведения о структуре макромолекул [1], обнаружить существование ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров [2].

Изучение оптической анизотропии сополимеров может дать ценные сведения о структуре и скелетной жесткости как статистических, так и блок- и привитых сополимеров, что особенно важно при сильно различающейся жесткости цепи соответствующих гомополимеров [1; 3]. Однако до настоящего времени нет достоверных экспериментальных данных, позволяющих определить зависимость этой величины от состава статистических сополимеров с различной сегментной жесткостью.

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава сополимера поли(винилацетат – виниловый спирт) на оптическую анизотропию и скелетную жесткость полимерной цепи. Выбор объекта обусловлен тем, что скелетные жесткости поливинилацетата (ПВА) и поливинилового спирта (ПВС) сильно различаются (величина статистического сегмента ПВА в 5 раз больше, чем ПВС [1; 4]). Кроме того, оптическая анизотропия ПВА отрицательна [2], а ПВС – положительна [4], что приводит к увеличению точности измерений, особенно при концентрациях компонентов, при которых знак оптической анизотропии меняется.

Сополимеры ПВА – ПВС получали омылением растворов ПВА в метаноле концентрации 7,5% водным раствором аммиака. Сополимеры различного состава получали, прерывая процесс омыления через определённые промежутки времени. Сополимеры с большим содержанием ВА осаждали водой, с малым – метанолом. Осадок высушивали до постоянной массы.

Молекулярную массу ПВА определяли по характеристической вязкости раствора в ацетоне, используя соотношение  $[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M^{0,74}$  [1], а ПВС – по вязкости водных растворов, используя соотношение  $[\eta] = 5,95 \cdot 10^{-4} M^{0,63}$  [4]. Молекулярные массы ПВА и ПВС оказались равными  $2,4 \cdot 10^5$  и  $5,6 \cdot 10^4$ , соответственно. Мольную долю ВА групп в сополимере определяли титрованием.

Плёнки сополимера с мольной долей ВА звеньев до 0,2 получали выпариванием водных растворов, с мольной долей ВА звеньев от 0,2 до 0,4 – выпариванием водно-этанольных растворов (объёмная доля этанола 0,6), с мольной долей ВА звеньев больше 0,4 – выпариванием растворов полимера в хлороформе. При получении плёнок использовали тефлоновую или полиэтиленовую подложку. Толщина полученных плёнок варьировалась от 0,8 до 1 мм.

Анизотропию сегментной оптической поляризуемости  $\Delta\alpha = (\alpha_1 - \alpha_2)$  рассчитывали из результатов исследования двойного лучепреломления  $\Delta n$  в высокоэластичной плёнке при растягивающем напряжении  $\sigma$  по соотношению [1]:

$$\frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \left( \frac{\bar{n}^2 + 2}{\bar{n}} \right) \Delta\alpha, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\bar{n}$  – средний показатель преломления образца,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – оптические поляризуемости в направлении параллельном и перпендикулярном сегменту, соответственно.

Так как температуры стеклования ПВА, ПВХ и сополимеров выше комнатной, измерения проводили при температуре 310 К, при которой ПВА и сополимеры с мольной долей ВА больше 0,7 находятся в высокоэластичном состоянии. Высокоэластичное состояние ПВХ и сополимеров с мольной долей ВА меньше 0,7 достигалось пластификацией глицерином и смесью глицерин – вода. Величину оптической анизотропии определяли с учетом концентрации пластификатора, которая не превышала 0,25, что незначительно влияет на результаты измерений.

Величину двойного лучепреломления измеряли на стандартной установке с компенсатором Брейса, состоящей из тонкой слюдяной пластинки с максимальной разностью хода  $0,07\lambda$  и тонкой слюдяной пластинки с разностью хода  $10^{-3}\lambda$ , покрывающей половину поля зрения. Величину  $\Delta n$  определяли по соотношению:

$$\Delta n = \frac{\lambda\delta}{2\pi l}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина световой волны в вакууме,  $l$  – толщина пленки,  $\delta$  – разность фаз, создаваемая компенсатором, равная:

$$\delta = \sin \delta_0 \sin 2(\varphi - \varphi_0), \quad (3)$$

$\delta_0$  – максимальная разность фаз, создаваемая компенсатором,  $\varphi$  и  $\varphi_0$  – полутеневые азимуты компенсатора при наличии и отсутствии напряжения, соответственно.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от растягивающего напряжения  $\sigma$  для ПВА, ПВХ и ряда сополимеров.

По значениям величины  $\Delta n/\sigma$  были рассчитаны значения сегментной оптической анизотропии, которые приведены на рис. 2. Отметим, что оптическая анизотропия сополимеров ВА – ВС исследовалась также в работе [5], однако в этой работе измерения проводились при различных температурах, что не позволяет адекватно сравнивать экспериментальные результаты.

Как видно из рис. 2, зависимость сегментной оптической анизотропии от состава сополимера не является линейной. Рассмотрим причины такой нелинейности.

Вопрос о зависимости оптической анизотропии от структуры молекул сополимеров рассматривался в ряде работ [3; 6–7]. В работе [6] высказана гипотеза о зависимости скелетной жёсткости и оптической анизотропии макромолекул от амплитуды крутильных колебаний звеньев полимерной цепи. Для среднеква-

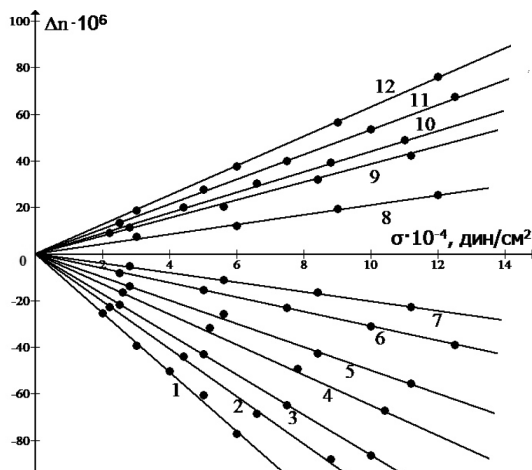


Рис. 1. Зависимости величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от растягивающего напряжения  $\sigma$  для сополимеров разных составов. Мольная доля звеньев ВС  $x = 0$  (1); 0,06 (2); 0,1 (3); 0,15 (4); 0,2 (5); 0,31 (6); 0,45 (7); 0,62 (8); 0,74 (9); 0,8 (10); 0,9 (11); 1,0 (12).

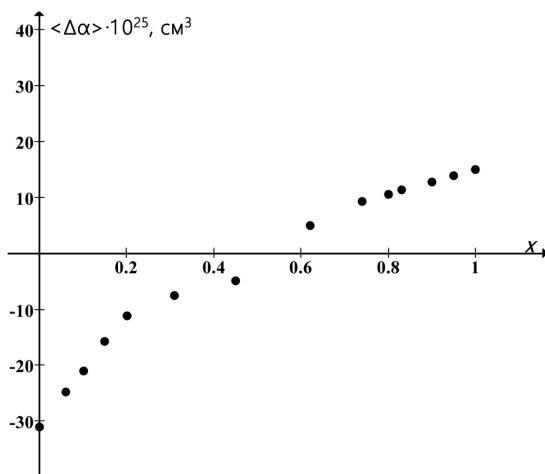


Рис. 2. Зависимость сегментной оптической анизотропии от мольной доли звеньев ВС.

дратичного расстояния между концами цепи  $\overline{h^2}$  и среднего значения поляризуемости  $\langle \Delta\alpha \rangle$  были получены выражения:

$$\overline{h^2} = \frac{24}{\varphi^2} Nl^2, \quad (4)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{15}{\varphi^2} \cdot \alpha = \frac{5}{6} n \cdot \alpha \frac{\overline{h^2}}{h_{max}^2}, \quad (5)$$

где  $N = 2n$ ,  $N$  – число валентных связей в основной цепи,  $n$  – степень полимеризации,  $l$  – длина звена цепи,  $h$  – расстояние между концами цепи,  $h_{max} = \sqrt{\frac{2}{3}}Nl$  – длина максимально вытянутой плоской транс-цепи,  $\langle \rangle$  – усреднение по составу цепи.

Поскольку в разных работах авторы рассматривают сополимеры, различающиеся по химическому составу, для сопоставления результатов удобно ввести безразмерную величину  $\frac{\langle \Delta\alpha \rangle}{\Delta\alpha_1}$ .

Согласно теории, развитой в работе [6]:

$$\frac{\langle \Delta\alpha \rangle}{\Delta\alpha_1} = \frac{\left[ 1 - x \left( 1 - \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} \frac{S_1}{S_2} \right) \right]}{\left[ 1 - x \left( 1 - \frac{S_1}{S_2} \right) \right]}, \quad (6)$$

где  $\Delta\alpha_1$  и  $\Delta\alpha_2$  – сегментная анизотропия сомономеров 1 и 2, соответственно,  $S_1$  и  $S_2$  – число мономерных звеньев в статистическом сегменте гомополимеров 1 и 2,  $x$  – мольная доля сомономера 2 в сополимере.

Согласно работе [7]:

$$\langle \Delta\alpha \rangle = \frac{\sum_i N_i \Delta\alpha_i A_i^2}{\sum_i N_i A_i^2},$$

где  $N_i$  – число сегментов  $i$ -ого сомономера,  $A_i$  – длина сегмента,  $\Delta\alpha_i$  – оптическая анизотропия сегмента длины  $A_i$ .

В этом случае для цепи, состоящей из звеньев двух типов:

$$\frac{\langle \Delta\alpha \rangle}{\Delta\alpha} = \frac{\left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} \frac{1}{2} \right) \right]}{\left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{2} \right) \right]} \quad (7)$$

Согласно подходу, предложенному нами [3], если оптическая анизотропия статистического сегмента и число мономерных звеньев в сегменте меняются линейно с изменением состава, то:

$$\frac{\langle \Delta\alpha \rangle}{\Delta\alpha_1} = (1-x)^2 + \left[ \frac{S_1 \Delta\alpha_2}{S_2 \Delta\alpha_1} + \frac{S_2}{S_1} \right] x(1-x) + \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} x^2. \quad (8)$$

Если же скелетная жёсткость цепи изменяется скачкообразно, то в интервале концентраций  $(0, x_0)$ , в котором  $S = S_1$ , справедливо соотношение:

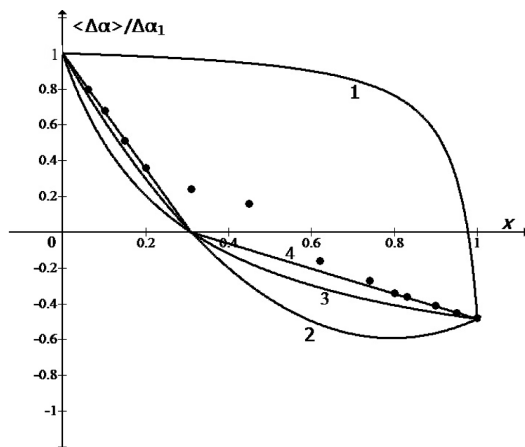


Рис. 3. Зависимость отношения сегментной оптической анизотропии сополимера  $\langle \Delta\alpha \rangle / \Delta\alpha_1$  от мольной доли ВС, рассчитанная по уравнениям (6) – 3, (7) – 1, (8) – 2, (9) – (10) – 4. Точки – экспериментальные данные.

$$\frac{\langle \Delta\alpha \rangle}{\Delta\alpha_1} = 1 - \left( 1 - \frac{S_1 \Delta\alpha_2}{S_2 \Delta\alpha_1} \right) x, \quad (9)$$

а в интервале  $(x_0, 1)$ , в котором  $S = S_2$ , справедливо соотношение:

$$\frac{\langle \Delta\alpha \rangle}{\Delta\alpha_1} = \frac{S_2}{S_1} + \left( \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} - \frac{S_2}{S_1} \right) x \quad (10)$$

На рис. 3 приведена зависимость отношения сегментной оптической анизотропии сополимера  $\langle \Delta\alpha \rangle / \Delta\alpha_1$  от мольной доли ВС, рассчитанная по уравнениям (6)–(10) и полученная экспериментально.

Из рисунка видно, что величина  $\langle \Delta\alpha \rangle / \Delta\alpha_1$  в интервале  $x$  от 0 до 0,2 меняется линейно, в интервале от 0,2 до 0,75 зависимость существенно отклоняется от линейной, а при  $0,75 < x < 1$  снова становится линейной. При этом меняется не только число мономерных звеньев в сегменте, но и оптическая анизотропия мономерного звена, по крайней мере, одного из них. Действительно, если бы анизотропия мономерного звена каждого компонента не менялась, средняя оптическая анизотропия сегмента, а, следовательно, и сегментная анизотропия сополимера  $\Delta\alpha$  равнялась бы нулю при мольной доле звеньев ВС  $x_0$ , соответствующей условию  $\Delta\alpha_1(1-x_0) + \Delta\alpha_2 x_0 = 0$ , то есть при  $x_0 = 0,31$ . Однако, согласно экспериментальным данным,  $\langle \Delta\alpha \rangle / \Delta\alpha_1 = 0$  при  $0,45 < x < 0,6$ . Изменение оптической анизотропии мономерного звена может быть обусловлено как изменением конформации цепи главных валентностей, так и изменением среднего значения угла между плоской ацетатной группой звена ВА и главной цепью валентностей [2].

Полученные нами данные позволяют получить зависимость скелетной жёсткости от состава сополимера. Строение цепи сополимеров ВА – ВС изучалось в

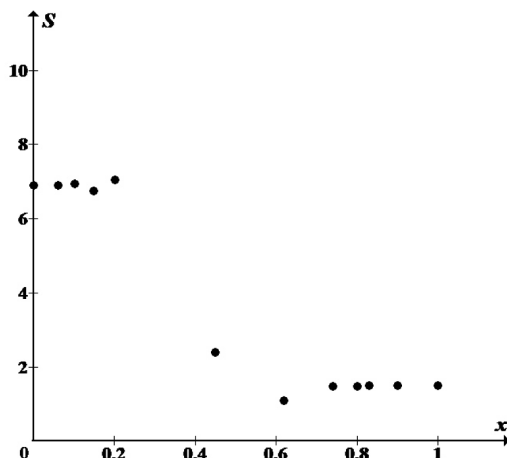


Рис. 4. Зависимость числа мономерных звеньев в сегменте от мольной доли ВС.

ряде работ [8–9]. Однако использованные ранее методы не позволяют оценить жесткость цепи.

На рис. 4 приведена зависимость числа мономерных звеньев в сегменте, рассчитанного по соотношению  $S = \langle \Delta\alpha \rangle / \langle \Delta a \rangle$ , где  $\langle \Delta a \rangle$  – среднее значение оптической анизотропии мономерного звена, вычисленное в предположении линейной зависимости этой величины от состава цепи  $x$ .

Как видно из рисунка, при мольной доле ВС от 0 до 0,2 величина  $S$  совпадает с соответствующей величиной для ПВА, затем в интервале  $x$  от 0,2 до 0,7 резко уменьшается до величины, соответствующей её значению для ПВС. Такая зависимость  $S$  от состава сополимера свидетельствует о том, что скелетная жёсткость цепи сополимера сначала не меняется, затем резко падает, а потом вновь остаётся постоянной.

Это означает, что при высоком содержании звеньев ВА мономерные звенья ВС встраиваются в цепь, не меняя конформацию цепи ПВА, а при высоком содержании звеньев ВС мономерные звенья ВА не меняют конформацию, соответствующую ПВС.

### Выводы

1. Методом фотоупругости определены значения сегментной оптической анизотропии макромолекул сополимеров ВА – ВС.

2. Показано, что в интервале мольной доли звеньев ВС от 0 до 0,2 величина оптической анизотропии линейно зависит от доли звеньев ВС, тогда как при её большем значении эта зависимость существенно отклоняется от линейной до мольной доли ВС, равной 0,75, выше которой опять становится линейной.

3. Установлено, что в интервале мольной доли звеньев ВС от 0 до 0,2 конформация цепи сополимера совпадает с конформацией цепи ПВА, в интервале (0,75–1,0) – с конформацией цепи ПВС, а в интервале (0,2–0,75) происходит конформационный переход.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука. 1964. 720 с.
2. Дадиванян А.К., Грищенко А.Е., Цветков Н.В., Рюмцев Е.И. Ближний ориентационный порядок в системах полимер-растворитель // Высокомолекулярные соединения. 2008. Б. Т. 50. № 10. С. 1870–1904.
3. Соколов А.А., Ноа О.В., Дадиванян А.К. Анизотропия оптической поляризуемости сополимеров с различной скелетной жёсткостью // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2015. № 4. С. 63–68.
4. Дадиванян А.К., Сагателян В.В., Саакян Г.П., Бадалян Р.А., Парсян А.С. Исследование заторможенности вращения в молекулах поливинилового спирта // Учёные записки Ереванского государственного университета. Естественные науки. 1968. № 1. С. 33–35.
5. Гарибян В.Х. Исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий полимерных систем методами двойного лучепреломления и ИК-дихроизма: дисс. ... канд. физ.-матем. наук. Ереван, 1978.
6. Бирштейн Т.М., Будтов В.П., Фрисман Э.В., Яновская Н.К. Влияние состава сополимера на оптическую анизотропию его молекул // Высокомолекулярные соединения 1962. Т. 4. № 3. С. 455–462.
7. Shindo Y., Stein R.S. Birefringence and dichroism of rubbery copolymers // J. Polymer Sci. Part A-2. 1969, Vol. 7, pp. 2115–2138.
8. Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Peculiarities, Theory and Experimental Approaches. John Wiley and Sons Ltd., Chichester – New York – Brisbane – Toronto – Singapore. 1995. 438 p.
9. Денисова Ю.И., Кренцель Л.Б., Перегудов А.С., Литманович Е.А., Подбельский В.В., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. О статистике цепи мультиблок-сополимеров винилацетат – виниловый спирт. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Т. 54. № 7. С. 1193–1200.

### REFERENCES

1. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel' S.Ya. Structure of macromolecules in solutions. Moscow, Nauka Publ., 1964. 720 p.
2. Middle orientational order in polymer – solvent systems. Dadivanyan A.K., Grishchenko A.E., Tsvetkov N.V., Ryumtsev E.I. In: Vysokomolekulyarnye soedineniya. [High molecular weight compounds]. 2008. B, vol. 50, no. 10, pp. 1870–1904.
3. Sokolov A.A., Noa O.V., Dadivanyan A.K. Anisotropy of optical polarizability of copolymers with different skeletal rigidity. In: Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika [Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and mathematics]. 2015, no. 4, pp. 63–68.
4. A study of retardation of rotation in molecules of polyvinyl alcohol. Dadivanyan A.K., Sagatelyan V.V., Saakyan G.P., Badalyan R.A., Parsyan A.S. In: Uchenye zapiski Erevanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki [Scientific notes of Yerevan State University. Natural Sciences]. 1968. no. 1. pp. 33–35.
5. Garibyan V.Kh. Issledovanie vnutri- i mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii polimernykh sistem metodami dvojnogo lucheprelomleniya i IK-dikhroizma: diss. ... kand. fiz.-matem. nauk [The study of intra – and intermolecular interactions of polymer systems using birefringence and infrared dichroism: PhD thesis in Physico-mathematical sciences]. Yerevan, 1978.



6. The influence of copolymer composition on the optical anisotropy of molecules, Birshtein T.M., Budtov V.P., Frisman E.V., Yanovskaya N.K. In: *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [HMS]. 1962, vol. 4, no. 3, pp. 455–462.
7. Shindo Y., Stein R.S. Birefringence and dichroism of rubbery copolymers // *J. Polymer Sci. Part A-2*. 1969, Vol. 7, pp. 2115–2138.
8. Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. *Macromolecular Reactions. Peculiarities, Theory and Experimental Approaches*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester – New York – Brisbane – Toronto – Singapore. 1995. 438 p.
9. Chain statistics in vinyl acetate – vinyl alcohol multiblock copolymers. Denisova Yu.I., Krentsel' L.B., Peregudov A.S., Litmanovich E.A., Podbel'skii V.V., Litmanovich A.D., Kudryavtsev YA.V. In: *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. [High molecular weight compounds. Series A]*. 2012, vol. 54, no. 7, pp. 1193–1200.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Дадиванян Артём Константинович* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики Московского государственного областного университета;

e-mail: dadivank@mail.ru

*Соколов Алексей Александрович* – заместитель руководителя центрального межрегионального территориального управления по надзору за ядерной и радиационной безопасностью Ростехнадзора (г. Москва);

e-mail: dadivank@mail.ru

*Васильчикова Елена Николаевна* – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Московского государственного областного университета;

e-mail: envas2011@yandex.ru

*Богданов Дмитрий Леонидович* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Московского государственного областного университета;

e-mail: dadivank@mail.ru

### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Artyom Dadivanyan* – doctor of physico-mathematical sciences, professor of the Department of Theoretical Physics at the Moscow Region State University;

e-mail: dadivank@mail.ru

*Alexey Sokolov* – deputy director of the central interregional territorial administration on supervision of nuclear and radiation safety at Rostekhnadzor;

e-mail: dadivank@mail.ru

*Elena Vasilchikova* – doctor of physico-mathematical sciences, associate professor of the Department of General Physics at the Moscow Region State University;

e-mail: envas2011@yandex.ru

*Dmitry Bogdanov* – doctor of physico-mathematical sciences, professor of the Department of General Physics at the Moscow Region State University;

e-mail: dadivank@mail.ru

### ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Дадиванян А.К., Соколов А.А., Васильчикова Е.Н., Богданов Д.Л. Влияние состава на сегментную оптическую анизотропию сополимеров // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2017. № 1. С. 90–99.  
DOI: 10.18384/2310-7251-2017-1-90–99.

### THE CORRECT REFERENCE TO ARTICLE

A. Dadivanyan, A. Sokolov, Ye. Vasil'chikova, D. Bogdanov. Effect of composition on segmental optical anisotropy of copolymers. In: *Bulletin of Moscow Region State University*. Series: Physics and Mathematics. 2017. no. 1. pp. 90–99.  
DOI: 10.18384/2310-7251-2017-1-90–99.