УДК 539.6:539.22

DOI: 10.18384/2310-7251-2015-4-63-68

Соколов А.А.¹, Ноа О.В.², Дадиванян А.К.³¹Ростехнадзор (г. Москва)²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова³Московский государственный областной университет

АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ СОПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ СКЕЛЕТНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ*

Аннотация. Определена сегментная оптическая анизотропия макромолекул сополимеров в случаях, когда скелетная жесткость макромолекул меняется непрерывно и дискретно. Показано, что по зависимости сегментной оптической анизотропии макромолекул от состава можно судить об относительном вкладе компонентов в суммарную жесткость полимерной цепи.

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

A. Sokolov¹, O. Noah², A. Dadivanyan³¹Rostekhnadzor (Moscow)²Lomonosov Moscow State University³Moscow State Regional University

ANISOTROPY OF OPTICAL POLARIZABILITY OF COPOLYMERS WITH VARIOUS BACKBONE RIGIDITY OF COMPONENTS

Abstract. Segmental optical anisotropy of copolymer macromolecules is determined for cases of a continuous and discrete change in the backbone rigidity. It is shown that the dependence of segmental optical anisotropy of copolymers on their composition permits assessing the relative contribution of components into the total rigidity of a copolymer chain.

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

Анизотропия оптической поляризуемости, или оптическая анизотропия макромолекулы, является одной из ее наиболее существенных характеристик.

© Соколов А.А., Ноа О.В., Дадиванян А.К., 2015.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №14-07-00574_а и №15-37-50388 мол_нр) и РФФИ и Правительства Московской области (проект №14-47-03608).

Исследования оптической анизотропии позволяют определить структуру макромолекулы, ее форму, скелетную жесткость полимерной цепи [1], корреляцию ориентаций полимерных цепей и окружающих их молекул растворителя [2].

Исследование оптической анизотропии сополимеров может дать важную информацию об их структуре. Однако до последнего времени было недостаточно изучено влияние на оптическую анизотропию как состава сополимеров, так и распределения звеньев сомономеров вдоль цепи.

Этот вопрос представляет особенный интерес при изучении ориентации жидких кристаллов (ЖК) относительно поверхности полимеров, так как она зависит как от структуры молекул мезогенов, так и от свойств вещества, с которым граничит ЖК [3]. При этом важную роль играют как структура и свойства полимерной цепи, такие как полярность, наличие гидрофильных и гидрофобных групп, дипольный момент мономерного звена, так и анизотропия поляризуемости макромолекул, определяющая двойное лучепреломление в ориентирующем полимерном слое, которое надо учитывать при определении параметра порядка в ЖК.

В связи с вышеизложенным представляет интерес исследование зависимости сегментной оптической анизотропии сополимеров от мономерного состава. Распределение мономерных звеньев в цепи сополимера может быть различным, что может сильно влиять на скелетную жесткость полимерной цепи [4, 5]. При различных распределениях она может меняться в зависимости от состава как непрерывно, так и иметь разрыв при некоторой концентрации x_0 .

Найдем оптическую анизотропию сополимера при равномерном распределении мономерных звеньев по длине цепи состава x . Рассмотрим при этом два крайних случая влияния состава сополимера на скелетную жесткость цепи макромолекулы.

1. Число мономерных звеньев в статистическом сегменте макромолекулы S , которое определяет скелетную жесткость полимерной цепи, меняется пропорционально доле одного из компонентов – x .

2. Величина S равна S_1 до некоторой концентрации компонента 1, а при концентрации x_0 меняется скачкообразно и выше этой концентрации имеет значение S_2 .

В первом случае величина S будет равна:

$$S = S_1x + S_2(1 - x),$$

где S_1 и S_2 – числа мономерных звеньев в статистическом сегменте гомополимеров 1 и 2 соответственно.

Эффективная разность поляризуемостей мономерного звена сополимера $\Delta a_{эф} = a_{||} - a_{\perp}$ в направлениях параллельном статистическому сегменту и перпендикулярном ему будет равна:

$$\Delta a_{эф} = \Delta a_1x + \Delta a_2(1 - x),$$

где Δa_1 и Δa_2 – разности поляризуемостей в параллельном и перпендикулярном направлениях мономерных звеньев компонентов 1 и 2.

Величина оптической анизотропии сегмента сополимера $\alpha_1 - \alpha_2$ может быть записана следующим образом:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S\Delta a_{эф} = (\alpha_1 - \alpha_2)_1 \left\{ x^2 + \left[\frac{S_1(\alpha_1 - \alpha_2)_2}{S_2(\alpha_1 - \alpha_2)_1} + \frac{S_2}{S_1} \right] x(1 - x) + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_1} (1 - x)^2 \right\},$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_1$ – оптическая анизотропия сегмента гомополимера 1, а $(\alpha_1 - \alpha_2)_2$ – оптическая анизотропия сегмента гомополимера 2.

Введем $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}$, $S' = \frac{S_1}{S_2}$ и $a = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}{(\alpha_1 - \alpha_2)_2}$.

Тогда:

$$A = x^2 + \left(\frac{S'}{a} + \frac{1}{S'} \right) x(1 - x) + \frac{1}{a} (1 - x)^2. \quad (1)$$

Во втором случае величина сегментной оптической анизотропии будет равна в интервале $(0, x_0)$:

$$\begin{aligned} \alpha_1 - \alpha_2 &= S_1[\Delta a_1x + \Delta a_2(1 - x)] \\ A &= x \left(1 - \frac{S'}{a} \right) + \frac{S'}{a}, \end{aligned} \quad (2a)$$

а в интервале $(x_0, 1)$:

$$\begin{aligned} \alpha_1 - \alpha_2 &= S_2[\Delta a_1x + \Delta a_2(1 - x)] \\ A &= \frac{1}{S'} \left[x \left(1 - \frac{S'}{a} \right) + \frac{S'}{a} \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

На рис. 1 и 2 приведены зависимости величины $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}$ от мольной доли компонента $1 - x$ при различных значениях S' и a , рассчитанные по уравнениям (1) и (2).

Рис. 1. Зависимость величины $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}$ от мольной доли компонента $1 - x$ при различных значениях $S' = \frac{S_1}{S_2}$ и $a = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}{(\alpha_1 - \alpha_2)_2}$, рассчитанная по уравнению (1).

Рис. 2. Зависимость величины $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}$ от мольной доли компонента $1 - x$ при различных значениях $S' = \frac{S_1}{S_2}$ и $a = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}{(\alpha_1 - \alpha_2)_2}$, рассчитанная по уравнениям (2).

При расчетах величины Δa_1 и Δa_2 брали различающимися по знаку, так как в этом случае при одинаковой погрешности эксперимента абсолютное значение

оптической анизотропии может быть определено намного точнее, как это было показано при исследовании ближнего ориентационного порядка в смеси растворителей [2].

Как видно из приведенных рисунков, в первом случае величина $\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)_1}$ меняется непрерывно, а во втором – скачкообразно. Сравнение кривых, приведенных на рис. 1 и 2, с экспериментально полученными зависимостями оптической анизотропии сополимеров от их состава позволит сделать заключение об относительном влиянии компонентов сополимера на скелетную жесткость полимерной цепи, а при известных значениях оптической анизотропии и величины статистического сегмента гомополимеров 1 и 2 – оценить характер взаимодействия между мономерными звеньями сополимера и возможность влияния их распределения на скелетную жесткость.

Выводы

1. Определена сегментная оптическая анизотропия макромолекул сополимеров в случаях, когда скелетная жесткость макромолекул меняется непрерывно и дискретно.
2. Установлено, что в случае, когда скелетная жесткость цепи сополимера в зависимости от состава меняется непрерывно, зависимость сегментной анизотропии от состава также является непрерывной, а при скачкообразном изменении жесткости терпит разрыв при составе сополимера, соответствующем этому скачку. При этом и до, и после точки разрыва зависимости являются линейными.
3. Показано, что по зависимости сегментной оптической анизотропии макромолекул от состава можно судить об относительном вкладе компонентов в суммарную жесткость полимерной цепи.

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 // Высокомолек. соед. 2008. Б. Т.50, №10. С. 1870–1904.
3. Васильчикова Е.Н., Барабанова Н.Н., Козеева М.И., Богданов Д.Л., Беляев В.В., Дадиванян А.К. Ориентационный порядок в поверхностных слоях мезогенов при

переходе изотропная фаза – нематический жидкий кристалл // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 3. С. 103–108.

4. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия. 1977. 255 с.
5. 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.