

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

К 725

14-87-361

С.Г.Костромин*, А.Б.Кунченко, Ю.М.Останевич,
Д.А.Светогорски, В.П.Шибеев*

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПНОЙ КОНФОРМАЦИИ
МАКРОМОЛЕКУЛЫ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИСИЛОКСАНА
В СМЕКТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ
МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Направлено в журнал "Liquid Crystals",
и в оргкомитет Международной конференции
"Жидкокристаллические полимеры",
Бордо, Франция, 20-24 июля 1987 г.

* Московский государственный университет

1987

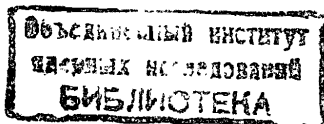
I. Введение

В многочисленных публикациях, посвященных исследованию жидко-кристаллических (ЖК) полимеров с боковыми мезогенными группами /1-5/, основное внимание уделено рассмотрению характера упаковки боковых мезогенных групп, определяющих, как правило, тип мезофазы. В настоящее время обнаружено уже около десяти полиморфных модификаций смектических полимеров (смектики А, В, С, Е, F и т.д.), подобных соответствующим типам мезофаз низкомолекулярных жидких кристаллов, что свидетельствует об определяющей роли мезогенных групп в их формировании /5/.

Однако двойственная природа макромолекул гребнеобразных полимеров, сочетающих в себе полимерные цепочки и сильно взаимодействующие между собой мезогенные группы, должна, казалось бы, проявиться и в их структуре. Действительно, некоторые ЖК полимеры с одинаковым строением мезогенных групп, но различающиеся по химической природе основной цепи или по длине связи, соединяющей мезогенную группу с полимерным остовом, имеют различные типы мезофаз /1/. Естественно, возникает вопрос о влиянии основной цепи на структурную организацию ЖК полимера.

В настоящее время мы не располагаем полными данными относительно роли основной цепи в формировании мезофазы, а также о ее конформационном состоянии в мезофазе. Это объясняется тем, что использование прямых структурных методов, таких, как рентгенографические или электронографические методы, для получения информации о структурной организации основной цепи и смежных с ней фрагментов весьма затруднительно, поскольку наибольший вклад в суммарную амплитуду рассеяния мономерного звена гребнеобразного ЖК полимера дают мезогенные группы.

Положение изменяется при применении нейтронографических методов. Это связано с тем, что амплитуда когерентного рассеяния нейтронов и ее знак нерегулярным образом зависят от атомного номера и изотопного состава ядер, входящих в состав исследуемого объекта. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) в сочетании с методом изотопного замещения атомов в изучаемой макромолекуле, по существу, является единственным прямым структурным методом, позволяющим определить конформацию меченой макромолекулы в среде, состоящей из немеченых макромолекул /6,7/.



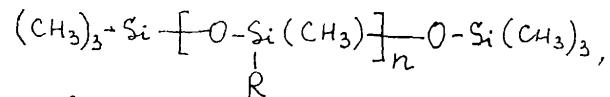
Первые малоугловые исследования ЖК полимеров были проведены на дейтерированных в основной цепи гребнеобразных полиметакриловых полимеров с боковыми фенилбензоатными группами, ориентированных в магнитном поле [8,9]. Результаты этих исследований показали, что макромолекулы основной цепи имеют анизотропную конформацию как в нематической, так и в смектической мезофазах, причем для нематиков параметр анизотропии $a = 1,1-1,25$ (где a - отношение наибольшей R_L к наименьшей $R_{||}$ проекции радиуса инерции клубка), а для смектиков $a \approx 4$.

В работах [10,11] на основании простых теоретических соображений были предложены структурные модели ЖК полимеров в нематической и смектической фазах. Согласно модели конформации смектического ЖК полимера [11], основная цепь макромолекулы разделяется на квазидвумерные субклубки, случайно расположенные в соседних (в основном, алифатических) промежуточных слоях, разделенных мезогенными (ароматическими) слоями. Эта модель удовлетворительно описывает немногочисленные экспериментальные данные, относящиеся к ЖК полимерам с меченой основной цепью.

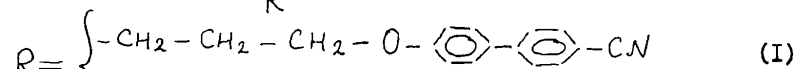
В настоящей работе исследованы структура и конформационное состояние макромолекул гребнеобразного кремнийорганического ЖК полимера в смектической фазе с дейтерированными фрагментами боковой цепи (связками), соединяющими мезогенную группу с основной цепью. При дейтерировании связки в силоксановом ЖК полимере достигается больший контраст, чем в случае, когда метится основная цепь, хотя о конформации основной цепи тогда приходится судить по картине рассеяния от "ярких" боковых фрагментов. Мы полагаем, что искажения, вносимые в представление о конформации основной цепи, в нашем случае незначительны, так как длина этой связки мала по сравнению с другими характерными размерами.

2. Объекты исследования

Нами были синтезированы и исследованы следующие полимеры:



где



со средней степенью полимеризации $\langle n \rangle = 63$.

Основные свойства этих полимеров приведены в таблице I. Для нейтронографических исследований были приготовлены смеси этих полимеров с весовой концентрацией полимера II в полимере I $c(\text{II}) = 10\%$ и 30% . Смеси готовили испарением растворов полимеров I и II, взятых в указанных пропорциях, в дихлорэтаноле.

Таблица I. Свойства ЖК полисилоксанов с фенилбензоатными мезогенными группами

Полимер	Температура стеклования, t °C	Фазы и фазовые переходы, t °C	Энтальпия фазового перехода ΔH_{np} , Дж/г
I	35	S_A I44 \rightarrow C	$4,2 \pm 0,2$
II	36	S_A I38	$4,3 \pm 0,2$

2.1. Синтез мономеров

Синтез мономеров, 4-аллилокси-4'-цианодифенила (III) - для полимера I и 4-аллилокси- d_5 -4'-цианодифенила (IV) - для полимера II проводили кипячением раствора фенолята, полученного взаимодействием 4-окси-4'-цианодифенила с NaOH и NaOD в D_2O соответственно, и аллил- d_5 -бромидом в метаноле- d_4 в течение 4 часов. По окончании кипячения отгоняли метанол. К сухому остатку прибавляли абсолютный бензол, кипятили, раствор сливали и упаривали. Вещества чистили на колонке с Al_2O_3 в абсолютном бензоле.

После этого два раза перекристаллизовывали из этанола- d_6 . Выход продукта составил $\sim 70\%$ от теоретического.

Мономер III имел температуру плавления $t_{пл} = 93^\circ\text{C}$ (монотропная нематическая фаза образуется при $t = 88^\circ\text{C}$). Мономер IV имел температуру плавления $t_{пл} = 87^\circ\text{C}$ (монотропная нематическая фаза образуется при $t = 82^\circ\text{C}$).

Для проверки качества дейтерированного мономера IV были получены ПМР спектры (рис. I). Они были сняты на спектрометре "Tesla BS487B" (80 МГц).

Сравнение спектров I и 2 на рис. I указывает на отсутствие протонов в аллильном радикале мономера IV.

2.2. Получение полимеров и их характеристики

Полимеризацию мономеров проводили по методике [12] кипячением в течение 16 часов полигидрогенметилсилоксана* с мономерами III или IV

* Мы благодарны профессору М.В. Соболевскому за предоставление этого препарата.

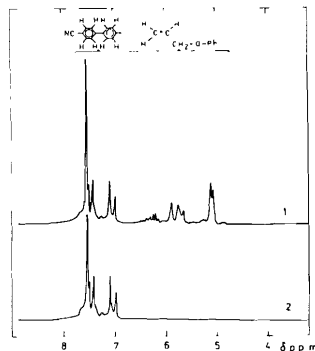


Рис.1 ПМР спектры фрагментов гребнеобразного ЖК полисилоксана. 1 - протонированный фрагмент; 2 - частично дейтерированный фрагмент, аллильный радикал которого не содержит протонов.

Тип мезофаз был установлен при рентгенографическом исследовании ориентированных образцов.

Все образцы были макроскопически ориентированы в магнитном поле величиной 2Т при медленном охлаждении из изотропной фазы до комнатной температуры. Скорость охлаждения образцов в области температур стеклования (155-140°C) составляла 1 градус/час.

Текстур-рентгенограмма полимера I показана на рис.2. Она получена на установке УРС-55 при направлении рентгеновского пучка перпендикулярно нормали к смектическим слоям образца. Ортогональность направлений, на которых расположены рефлексы в больших и малых углах, в сочетании с диффузным характером большеуглового рефлекса свидетельствует о формировании смектической S_A мезофазы у этого полимера.

Размеры образцов, исследовавшихся на установке МУРН, составляли \varnothing 16 мм x 1 мм.

Рис.2 Рентгенограмма ориентированного полимера I.

в присутствии катализатора H_2PtCl_6 в среде абсолютного толуола- d_8 . Полимеры высаживали в этанол- d_6 , дважды пересаждали из хлористого метилена- d_2 в этанол- d_6 и сушили до постоянного веса в вакууме. Температуры прояснения, стеклования, энтальпии фазовых переходов полимеров I и II были определены методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии на приборе ДСМ-2 при скорости нагревания 12,5°C/мин.

3. Малоугловое рассеяние нейтронов

Исследования ориентированных образцов были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов 13 на импульсном реакторе ИБР-2 14 Объединенного института ядерных исследований (Дубна).

Измерения проводились при следующих условиях:

- поток тепловых нейтронов на образце при средней мощности реактора $W = 2$ МВт, $\Phi = 3,2 \cdot 10^7$ н·см $^{-2}$ с $^{-1}$;
- частота повторения импульсов мощности $f = 5$ Гц;
- длина первой коллимирующей базы $L_1 = 13,5$ м;
- расстояние образец-детектор $L_2 = 4,5$ м и 7,5 м;
- радиусы коллиматоров, задающих расходимость пучка, $R(K_1) = 50$ мм, $R(K_2) = 8$ мм;
- диапазон используемых длин волн $\lambda = 0,7 \div 12$ Å;
- диапазон волновых векторов рассеяния $\alpha = 3 \cdot 10^{-2} \div 0,6$ Å $^{-1}$;
- относительная дисперсия функции разрешения прибора $(\Delta \alpha / \alpha)^2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$.

Среднее время измерения одного образца составляло ~ 3 ч. Для каждого образца с определенным $c(\lambda)$ использовалась стандартная процедура измерения 13 , заключающаяся в последовательной экспозиции образца и того же образца с эталонным рассеивателем из ванадия, полностью перекрывающим прошедший сквозь образец прямой пучок.

Дифференциальное сечение рассеяния, отнесенное к единице объема образца, при этом имеет вид

$$\frac{d\Sigma(\alpha)}{d\Omega} = \frac{I_s}{I_{s+v} - I_s} \cdot \frac{\Omega_v}{\Omega_s} \cdot \frac{T_v dv}{d} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v, \quad (1)$$

где I_s - интенсивность рассеяния образцом; I_{s+v} - интенсивность рассеяния образцом и рассеивателем из ванадия; Ω_s и Ω_v - телесные углы, под которыми, соответственно, с образца и ванадиевого рассеивателя виден детектор рассеяния; d - толщина образца; T_v , dv и $(d\Sigma/d\Omega)_v$ - пропускание, толщина и дифференциальное сечение рассеяния ванадия.

Аналогичная процедура измерения проводилась для фонового образца (полиэтилен), содержащего эквивалентное количество протонов.

Для регистрации рассеянных нейтронов был использован кольцевой (8 колец) многоклеточный детектор медленных нейтронов с гелием-3 15 . Детектор не имеет азимутальной чувствительности, поэтому для измерения анизотропии клубка на него был наложен кадмиевый экран в виде бабочки с углом раствора 60°, так что рабочая площадь детектора сократилась в три раза.

Дифференциальное сечение рассеяния анизотропного клубка имеет вид /10/

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} \sim 1 - \alpha^2 (R_{||}^2 \cos^2 \varphi + R_{\perp}^2 \sin^2 \varphi), \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ - модуль волнового вектора рассеяния; θ - угол рассеяния; φ - азимутальный угол, отсчитываемый от направления вектора жидкокристаллического упорядочения \vec{S}_0 (для смектика это направление нормально плоскости смектического слоя). Средний квадрат радиуса инерции полимерного клубка связан с проекциями радиуса инерции $R_{||}$ и R_{\perp} следующим образом:

$$R_g^2 = R_{||}^2 + 2R_{\perp}^2. \quad (3)$$

При фиксированном φ процедура определения проекции радиуса инерции дает величину, заключенную в скобки в (2), или, что то же,

$$R_{\varphi}^2 = \frac{R_{||}^2 + R_{\perp}^2}{2} + \frac{R_{||}^2 - R_{\perp}^2}{2} \cos 2\varphi. \quad (4)$$

При установке перед детектором непрозрачного секториального экрана, измеряемой в малоугловом эксперименте, величиной является /16/

$$R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2 = \frac{R_{||}^2 + R_{\perp}^2}{2} + \frac{R_{||}^2 - R_{\perp}^2}{2} \langle \cos 2\varphi \rangle, \quad (5)$$

где

$$\langle \cos 2\varphi \rangle = \frac{\sum_{i=1}^2 \int_{\varphi_1^i}^{\varphi_2^i} \cos 2\varphi d\varphi}{\sum_{i=1}^2 (\varphi_2^i - \varphi_1^i)} = \frac{\sum_{i=1}^2 \sin(\varphi_2^i - \varphi_1^i) \cos(\varphi_2^i + \varphi_1^i)}{\sum_{i=1}^2 (\varphi_2^i - \varphi_1^i)} \quad (6)$$

Здесь $\varphi_{1,2}^i$ - азимутальные углы, ограничивающие открытые участки детектора.

Из (5) видно, что $R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2$ зависит от $\langle \cos 2\varphi \rangle$ линейно. Значения интенсивностей рассеяния в зависимости от α , соответствующие различным φ' (φ' - угол между биссектрисой открытой части кадмиевого экрана и направлением \vec{S}_0), представлены на рис.3. Повороту кадмиевого экрана на углы $\varphi' = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ и 90° соответствуют значения $\langle \cos 2\varphi \rangle = 0,83, 0,41, 0, -0,41$ и $-0,83$, вычисленные с помощью (6). Экспериментально определенные значения $R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2$ в зависимости от $\langle \cos 2\varphi \rangle$ представлены на рис.4. Экстраполяция $R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2$ к значениям $\langle \cos 2\varphi \rangle$, равным -1 и $+1$, дает квадраты проекций радиуса инерции клубка R_{\perp}^2 и $R_{||}^2$ соответственно.

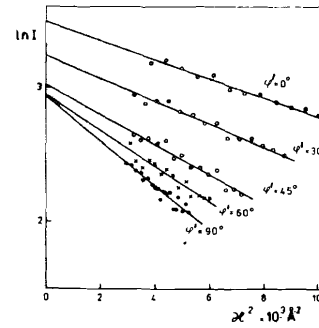


Рис.3 Зависимость интенсивности рассеяния нейтронов от модуля вектора рассеяния, измеренная для ориентированного ЖК полисилоксана при разных углах ориентации образца относительно детектора φ' . Весовая концентрация частично дейтерированного полимера в образце $c(D) = 30\%$.

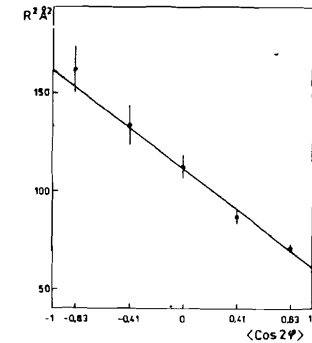


Рис.4 Зависимость измеренной в МУРН эксперименте величины $R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2$ от $\langle \cos 2\varphi \rangle$ для образца с концентрацией дейтерированного полимера $c(D) = 30\%$. Экстраполяция к значениям $\langle \cos 2\varphi \rangle$, равным $+1$ и -1 , дает квадраты проекций радиуса инерции $R_{||}^2$ и R_{\perp}^2 соответственно.

Все экспериментальные результаты, полученные с помощью диффузного МУРН, собраны в таблице 2. Дифракционный максимум, соответствующий межслоевому периоду D для смектика, показан на рис.5. Эта кривая

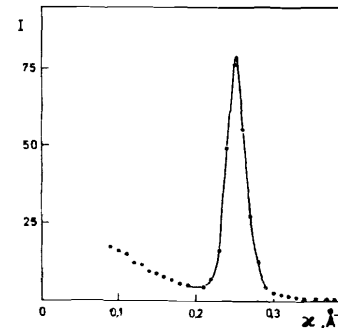


Рис.5 Дифракционный максимум, соответствующий межслоевому периоду D гребкообразного ЖК полисилоксана в смектической фазе. Кривая получена от образца с концентрацией дейтерированного полимера $c(D) = 30\%$ на детектирующем кольце № 7 кольцевого детектора медленных нейтронов установки МУРН.

Таблица 2. Результаты МРН эксперимента, полученные для смеси полимеров I и II. Все проекции радиусов инерции указаны в Å.

$c(D)$	$t = 20^\circ\text{C}$ смектик						$t = 115^\circ\text{C}$ смектик		$t = 175^\circ\text{C}$ изотроп
	R_{II}	$R_{0,83}$	$R_{0,41}$	R_0	$R_{-0,41}$	$R_{-0,83}$	R_L	$R_{0,83}$	R^{iso}
30%	$7,9 \pm 0,05$	$8,4 \pm 0,13$	$9,3 \pm 0,20$	$10,6 \pm 0,30$	$11,5 \pm 0,46$	$12,7 \pm 0,46$	$13,05 \pm 0,06$		
10%	$9,9 \pm 0,02$	$10,4 \pm 0,17$			$15,3 \pm 0,11$	$15,8 \pm 0,02$	$15,8 \pm 0,02$	$9,87 \pm 0,40$	$12,9 \pm 1,10$

получена от образца с $c(D) = 30\%$ на детектирующем кольце № 7. Температурная зависимость D для образца с $c(D) = 10\%$ представлена в таблице 3.

Таблица 3. Температурная зависимость смектического межслоевого периода D для образца с $c(D) = 10\%$ (в Å).

	$t = 20^\circ\text{C}$	$t = 75^\circ\text{C}$	$t = 115^\circ\text{C}$
D	$25,12 \pm 0,01$	$24,63 \pm 0,01$	$24,23 \pm 0,01$

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Отметим, прежде всего, что в отличие от имеющихся экспериментальных данных ^{/9/} значения проекций радиуса инерции основной цепи ЖК полисилоксана (табл.2) различаются для двух концентраций $c(D)$. Хотя проведенные нами исследования носят предварительный характер, выскажем ряд соображений ^{/17/}, которые могли бы дать объяснение концентрационной зависимости проекций радиуса инерции.

Хорошо известно ^{/6,7/}, что закон рассеяния для трехкомпонентной системы, состоящей из смеси идентичных во всех отношениях Н-полимеров и D-полимеров в растворе, можно представить в виде

$$S(x) = (a_H - a_D)^2 \phi_H \phi_D P(x) + (\bar{a} - a_S)^2 [P(x) + Q(x)] \quad (7)$$

где $P(x)$ и $Q(x)$ - структурные факторы, отвечающие за внутримолекулярную и межмолекулярную интерференцию, соответственно; a_H и a_D - амплитуды рассеяния мономерного звена протонированного и дейтерированного полимера; a_S - амплитуда рассеяния растворителя, вытесненного из раствора мономерным звеном; ϕ_H и ϕ_D - объемные доли Н- и D-полимеров в образце ($\phi_H + \phi_D = 1$); $\bar{a} = \phi_H a_H + \phi_D a_D$ - средняя амплитуда рассеяния, отнесенная к одному мономерному звену образца. Подобрав смесь Н- и D-полимеров так, что $\bar{a} = a_S$, можно непосредственно измерить искомый фактор индивидуальной макромолекулы $P(x)$.

Отсутствие концентрационной зависимости радиуса инерции характерно для идеальной двухкомпонентной смеси Н- и D-полимеров ^{/18/}. При этом предполагается, что макромолекулярная цепь трехмерна, количество звеньев цепи велико, и имеется точная компенсация внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Нет оснований считать, что эти условия выполнены для смектического ЖК полисилоксана. Единственным способом извлечения структурного фактора индивидуальной молекулы для такой системы, по-видимому, является подбор такой смеси Н- и D-полимеров, при которой $\bar{a} = 0$,

т.е. межчастичная интерференция пренебрежимо мала. При этом надо учесть, что межслоевая интерференция смектического ЖК полимера не будет искажать картину рассеяния от неоднородностей в слоях, если характерный размер таких неоднородностей $R_g \gg D/2\pi$. Для полимерных систем это условие выполняется практически всегда.

Иначе говоря, при подсчете амплитуд рассеяния мономерного звена N - и D -полимеров надо исключить мезогенный привесок.

Для исследованного ЖК полисилоксана средняя амплитуда рассеяния гибкой части мономерного звена обращается в нуль при $c(D) \approx 0$. Значения $R_{||} = 10,9 \text{ \AA}$ и $R_{\perp} = 17,2 \text{ \AA}$ получены нами при экстраполяции проекций радиуса инерции к $c(D) = 0$.

Другой возможной причиной концентрационной зависимости радиуса инерции может явиться нетождественность N - и D -полимеров в смеси. Этот вопрос подробно рассмотрен в [19].

Полученные значения проекций радиуса инерции позволяют сделать вывод о распределении основной цепи в слоистой структуре смектического ЖК полимера. Толщина слоя, равномерно заполненного основной цепью, могла бы быть $h = \sqrt{12} \cdot R_{||} \approx 38 \text{ \AA}$, что не только намного превышает ожидаемую толщину промежуточного (алифатического) субслоя $\Delta \approx 5 \text{ \AA}$, но и период $D \approx 25 \text{ \AA}$ (табл.3). Следовательно, основной хребет макромолекулы ЖК полисилоксана расположен больше, чем в одном промежуточном слое.

В [II] предложена модель анизотропной оvoidно-сочлененной цепи гребнеобразного ЖК полимера в смектической фазе, согласно которой основная цепь макромолекулы разделяется на квазидвумерные субклубки, случайно расположенные в соседних (в основном, алифатических) промежуточных слоях, которые разделены мезогенными (в основном, ароматическими) слоями. Субклубки соединены между собой проходными сегментами основной цепи, совершающими случайные блуждания, проходя сквозь слой мезогенов. Проходные сегменты можно рассматривать как дефекты смектической фазы. Интересно отметить, что подобные дефекты не имеют аналогов в низкомолекулярных смектиках и таким образом являются отличительной чертой полимерных жидких кристаллов. Слоистая матрица, в которой размещается основная цепь макромолекулы ЖК полимера, делает структурные характеристики цепи анизотропными. Например, длина сегмента Куна в субклубке b_{\perp} и длина проходного сегмента D являются физически разными характеристиками.

Применение развитого в [II] аппарата к нашим экспериментальным данным приводит к следующим результатам.

Среднее число дефектов на одну макромолекулу

$$N_{II} = 6R_{||}^2/D^2 = 1,1, \quad (8)$$

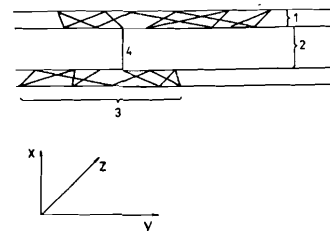


Рис.6 Конформационная модель основного хребта гребнеобразного ЖК полисилоксана в смектической фазе. Макромолекула основного хребта состоит из двух квазидвумерных субклубков 3, лежащих в промежуточных слоях I. Субклубки соединены проходным сегментом 4, образующим дефект в слое мезогенов 2.

т.е. цепь в среднем состоит из двух субклубков (рис.6).

Средняя проекция радиуса инерции субклубка в направлении, нормальном к оси жидкокристаллического упорядочения

$$R_{\perp 1} = \left(\frac{R_{\perp}^2}{N_{II} + 1} \right)^{1/2} = 12 \text{ \AA}. \quad (9)$$

Другие характеристики конформации основной цепи, введенные в [II], имеют значения

$$\left. \begin{aligned} L_{II} &= N_{II} \cdot D = 27,5 \text{ \AA}; & L_{\perp} &= L - L_{II} = 133 \text{ \AA} \\ b_{\perp 0} &= \frac{12R_{\perp}^2}{L_{\perp}} = 26,7 \text{ \AA} \\ b_{\perp 1} &= b_{\perp 0} [1 + z - z^2] = 31 \text{ \AA} \\ N_{\perp} &= \frac{L_{\perp}}{b_{\perp 0}} [1 - z + 5z^2] = 4,7 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $L \approx 160 \text{ \AA}$ - полная контурная длина цепи; L_{\perp} , L_{II} - контурные длины всех субклубков и всех проходных сегментов, соответственно; $b_{\perp 0}$ и $b_{\perp 1}$ - величины сегмента Куна в субклубке без учета и с учетом толщины промежуточного слоя Δ соответственно; N_{\perp} - полное число сегментов цепи, находящихся в промежуточном слое; $z = \Delta/b_{\perp 0}$ (при оценках принято $\Delta = 5 \text{ \AA}$).

Зная полную контурную длину клубка L и его полный радиус инерции в изотропном расплаве (в табл.2 указана проекция полного радиуса инерции), можно оценить величину сегмента Куна гребнеобразного ЖК полисилоксана

$$b^{iso} = \frac{6}{L} (R_g^{iso})^2 = 18,7 \text{ \AA}. \quad (11)$$

Сравнение величин сегментов Куна для изотропной фазы ($b^{iso} = 18,7 \text{ \AA}$) и в субклубке ($b_{\perp 1} = 31 \text{ \AA}$) показывает, что при переходе из изотропной фазы в смектическую происходит значительное уве-

личение жесткости основной цепи. Отметим, что линейный полимер, подобный основному хребту (полидиметилсилоксан в разбавленном растворе, θ -условия), имеет $\bar{v} = 14 \text{ \AA}^3/20$.

В рамках модели анизотропной свободно-сочлененной цепи в слоистой матрице из (8) и (10) можно оценить вероятность прохождения цепи сквозь слой мезогенов

$$p = \frac{N_{\parallel}}{N_{\parallel} + N_{\perp}} = 0,19. \quad (12)$$

Зная вероятность возникновения дефекта p , можно оценить минимальную энергию его возникновения с помощью соотношения

$$p = \frac{e^{-E/RT}}{2 + e^{-E/RT}}. \quad (13)$$

Для $p = 0,19$ $E = 450$ кал/моль.

Не затрагивая вопроса о структуре дефекта в смектическом ЖК полимере, оценим долю контурной длины K основного хребта макромолекулы, которая может характеризовать дефектность упаковки мезогенов ЖК полисилоксана

$$k = k_{\parallel}/L = 0,17. \quad (14)$$

Сравнение параметров, характеризующих гребнеобразный ЖК полисилоксан, с аналогичными параметрами для гребнеобразного метакрилового ЖК полимера, вычисленными в [11] на основании экспериментальных данных [9], показывает, что вероятность возникновения дефекта p , а также дефектность K для смектического полисилоксана больше. Такой результат не является неожиданным, так как хорошо известно, что гибкость основного хребта ЖК полисилоксанов значительно превосходит гибкость ЖК полимеров на основе акрилатов и метакрилатов.

5. Заключение

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы образцы гребнеобразного ЖК полисилоксана в смектической фазе. Установлено, что макромолекулярный клубок этого полимера обладает анизотропией.

Определены проекции радиуса инерции анизотропного клубка R_{\parallel} и R_{\perp} соответственно, в направлении, параллельном и перпендикулярном оси жидкокристаллического упорядочения.

Переход ЖК полисилоксана из изотропной фазы в смектическую сопровождается небольшим увеличением полного радиуса инерции клубка. При этом макромолекула основной цепи разделяется в среднем на два квазидвумерных субклубка, жесткость которых значительно превосходит

жесткость макромолекулы в изотропной фазе. Субклубки лежат в соседних промежуточных слоях. Проекция радиуса инерции одного субклубка в направлении, нормальном оси жидкокристаллического упорядочения, $R_{\perp} = 12 \text{ \AA}$. Субклубки соединены проходным сегментом, который образует дефект в слое мезогенов.

Измерена температурная зависимость проекции радиуса инерции и межслоевого периода R_{\parallel} в области температур существования смектика. При увеличении температуры с 20°C до 115°C происходит некоторое уменьшение D (с $25,1 \text{ \AA}$ до $24,2 \text{ \AA}$), в то время как R_{\parallel} не изменяется в пределах ошибки эксперимента.

По-видимому, для обнаружения возможного температурного изменения R_{\parallel} необходимо провести более точные измерения.

Отметим в заключение, что количество дефектов для ЖК полисилоксана $N_{\parallel} = 1,1$, а для ЖК полимера, исследованного в [9], $N_{\parallel} = 3,04$, что близко к целочисленным значениям. Интересно, что эти целые числа получены с помощью интегрального метода - диффузного МВРН. Возможно, что мы наблюдаем в природе одну из самых простых математических моделей - одномерное случайное блуждание с фиксированным шагом.

Мы благодарны В.П.Алфименкову, Ю.Д.Марееву и Л.Б.Пикельнеру за предоставление возможностей для ориентации образцов, а также нашим коллегам И.Плештилу и Л.Б.Строганову за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы, Н.А.Платэ, В.П.Шибаяев. Изд. "Химия", М., 1980.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах, под ред. А.Блэкштейна, пер. с англ., М., Мир, 1981.
3. Polymer Liquid Crystals, edited by A.Ciferri, W.R.Krigbaum, R.V.Meyer (Academic press, New York, London), 1982.
4. Сверхвысокомолекулярные полимеры, под ред. А.Чиферри и И.Уорда, пер. с англ., Химия, Л., 1983.
5. Shibaev V.P., Plate N.A. Advances in Polymer Science 60/61 (1984), 173.
6. Akcasu A.Z., Sommerfield G.C., Jahshan S.N., Han C.C., Kim Y.C. and Yu H. J.Polym.Sci., Polym.Phys. Edn, 1980, 18, 863.

7. Benoit H., Picot C. and Benmouna M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn., 1984, 22, 1545.
8. Kirste R.G., Ohm H.G. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1985, 6, 179.
9. Keller P., Carvalho B., Cotton J.P., Lambert M., Moussa F. and Pery G. J. Physique Lett., 46, 1985, L 1065.
10. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. JINR, 14-86-89, Dubna, 1986.
11. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. J. Physique, 47, 1986, p. 2015.
12. Finkelmann H., Rehage G. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1980, 1, 733.
13. Вагов В.А., Кунченко А.Б., Останевич Ю.М., Саламатин И.М. ОИЯИ, Р14-83-898, Дубна, 1983.
14. Ананьев В.Д. и др. Атомная энергия, 1984, 57, 227.
15. Ананьев Б.Н., Кунченко А.Б., Лазин В.И., Останевич Ю.М., Пикельнер Е.Я. ОИЯИ, З-II502, Дубна, 1978.
16. Кунченко А.Б., Светогорски Д.А. ОИЯИ, I4-86-855, Дубна, 1986.
17. Кунченко А.Б. ОИЯИ, I4-87-360, Дубна, 1987.
18. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., Мир, 1982.
19. Беззаботнов В.Ю., Главата Д., Лабски И., Останевич Ю.М., Плештил И. ОИЯИ, Р14-86-692, Дубна, 1986.
20. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 мая 1987 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги,
если они не были заказаны ранее.

D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983..	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна 1985.	4 р. 80 к.
D3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986.	4 р. 50 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований