

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

К 918

14-87-360

А.Б.Кунченко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА
ИНДИВИДУАЛЬНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА
В СМЕКТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ
С ПОМОЩЬЮ МАЛОУГЛОВОГО
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

1987

Определение структурного фактора индивидуальной макромолекулы в концентрированных растворах^{1, 2}, полимерных расплавах³⁻⁵, а также в аморфных полимерах^{6, 7} основано на исследовании смесей протонированных и дейтерированных (полностью или частично) макромолекул с помощью малоуглового рассеяния нейтронов. Для трехкомпонентной системы, состоящей из смеси Н-полимера и D-полимера, в изотермически несжимаемом растворе сечение когерентного рассеяния в общем случае можно представить в виде⁸⁻¹³

$$S(\kappa) = (a_H - a_S)^2 N_H S_H(\kappa) + (a_D - a_S)^2 N_D S_D(\kappa) + (a_H - a_S)^2 N_H^2 S_{HH}(\kappa) + (a_D - a_S)^2 N_D^2 S_{DD}(\kappa) + 2(a_D - a_S)(a_H - a_S) N_H N_D S_{HD}(\kappa) \quad (1)$$

где $\kappa = 4\pi/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$ — модуль волнового вектора рассеяния; a_H , a_D — амплитуды рассеяния мономерного звена протонированного и дейтерированного полимера; a_S — амплитуда рассеяния растворителя, вытесненного из раствора мономерным звеном; N_H , N_D — объемные доли Н- и D-полимеров в образце, $N_H + N_D = 1$; $S_H(S_D)$ и $S_{HH}(S_{DD}, S_{HD})$ — структурные факторы, отвечающие за внутримолекулярную и межмолекулярную интерференцию.

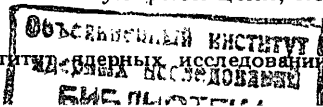
Предполагая, что Н- и D-полимеры идентичны во всех отношениях, (1) можно преобразовать в более простое выражение:

$$S(\kappa) = (a_H - a_D)^2 N_H N_D P(\kappa) + (\bar{a} - a_S)^2 [P(\kappa) + Q(\kappa)], \quad (2)$$

где $(S_H, S_D) = P(\kappa)$; $(S_{HH}, S_{HD}, S_{DD}) = Q(\kappa)$; $\bar{a} = N_H a_H + N_D a_D$ — 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 формфактор индивидуальной макромолекулы $P(\kappa)$.

Для двухкомпонентной смеси, состоящей только из Н- и D-полимеров (без растворителя), межчастичная интерференция исчезает, вообще говоря, при $\bar{a} = 0$, так как в этом случае $a_S = 0$. Удивительный факт, подтвержденный многочисленными экспериментами, состоит в том, что для смеси Н- и D-полимеров с любой ненулевой концентрацией компонентов $P(\kappa) = -Q(\kappa)$ и $P(\kappa)$ можно непосредственно определить из данных нейтронного рассеяния с помощью (2)^{6, 14}. Иначе говоря, для трехмерной макромолекулярной цепи, количество звеньев которой



велико, имеется точная компенсация внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Для двумерных (или квазидвумерных) цепей ситуация существенно другая^{14/}, и единственным способом извлечения структурного фактора индивидуальной молекулы в этом случае, по-видимому, является подбор такой смеси Н- и D-полимеров, при которой $\bar{a} = 0$, т.е. межчастичная интерференция пренебрежимо мала.

Согласно представлениям, развитым в^{16/}, основная цепь макромолекулы гребнеобразного жидкокристаллического полимера в смектической фазе разделяется на квазидвумерные субклубки, случайно расположенные в соседних промежуточных слоях. Промежуточные слои находятся между слоями мезогенов, которые расположены с пространственной периодичностью D.

Конформация основной цепи макромолекулы в смектическом полимере существенно анизотропна^{17/}, и при небольших молекулярных массах цепь можно считать квазидвумерной. Таким образом, изучение конформации основной цепи жидкокристаллических полимеров в смектической фазе является подходом к экспериментальному изучению квазидвумерных полимерных систем.

Изложим соображения, с помощью которых можно извлечь форм-фактор основной цепи индивидуальной макромолекулы смектического полимера из данных нейтронного рассеяния.

Рассмотрим двухкомпонентную мультислойную структуру, состоящую из последовательности чередующихся между собой слоев двух сортов А и В. Предположим для определенности, что А — смектические слои макроскопически ориентированного гребнеобразного ЖК полимера в смектической фазе, состоящие из мезогенных частей макромолекулы, а В — промежуточные слои, содержащие в себе алифатические (собственно полимерные) части.

Интенсивность рассеяния от исследуемой системы определяется статическим структурным фактором $S(\kappa)$, который является фурье-образом функции парных корреляций рассеивающих центров $G(r)$. В случае многокомпонентной системы функция $G(r)$ может быть представлена в виде взвешенной суммы функций парных корреляций $G_{\alpha\beta}(r)$ (т.н. парциальных функций парных корреляций), которым соответствуют статические структурные факторы $S_{\alpha\beta}(\kappa)$ ^{15/}. Для двухкомпонентной системы интенсивность когерентного рассеяния можно записать в виде^{18/} (представление Фабера-Займана)

$$I(\kappa) = a_A^2 c_A^2 S_{AA}(\kappa) + a_B^2 c_B^2 S_{BB}(\kappa) + 2c_A c_B a_A a_B S_{AB}(\kappa), \quad (3)$$

где $a = A, B$; a_A, a_B и N_A, N_B — амплитуды рассеяния и число рассеивающих центров, лежащих в слоях А и В соответственно, $N = N_A + N_B$;

Члены S_{AA} и S_{BB} в (3) определяют рассеяние слоями типа А и В, а перекрестный член S_{AB} отвечает за межслоевую интерференцию. Для межслоевой периодичности D в картине рассеяния будут наблюдаться интерференционные максимумы, соответствующие значениям модуля волнового вектора рассеяния $\kappa = (2\pi/D)n$, где n — порядок отражения. Очевидно, что межслоевая интерференция 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.

В малоугловой области, определяемой соотношением $\kappa R_g < 1$ (область Гинье), слой А, образованный мезогенными группами, выглядит структурно однородным и, следовательно, не дает вклада в картину когерентного рассеяния.

Итак, в малоугловой области интенсивность когерентного рассеяния рассмотренной мультислойной структурой будет определяться только членом S_{BB} , т.е. только гибкой составляющей макромолекулы гребнеобразного ЖК полимера — квазидвумерными субклубками основной цепи с элементами развязки. Иначе говоря, при подсчете средней амплитуды рассеяния мономерного звена \bar{a} смеси Н- и D-полимеров надо исключить мезогенный привесок.

С учетом вышеизложенного исследование конформации основной цепи ЖК полимера из^{17/} следовало бы провести в точке $N_D = 37\%$, где средняя амплитуда рассеяния, рассчитанная по слою В, $\bar{a} = 0$, и межчастичная интерференция пренебрежимо мала.

Во всех рассуждениях, приведенных выше, предполагается, что ламеллярная структура близка к идеальной. Влияние возможных возмущений на ламеллярную структуру, таких, например, как конечный размер ламеллярного кластера, изги-

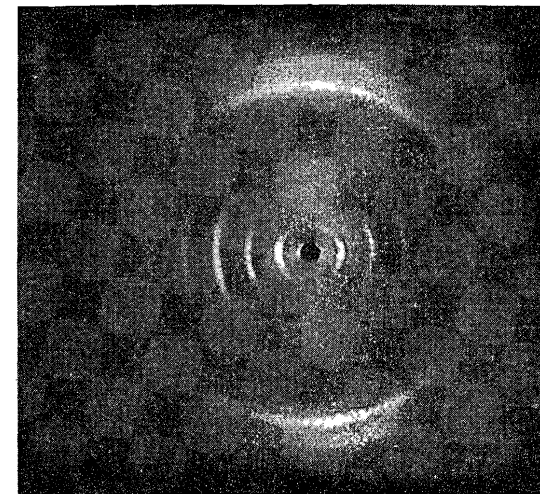


Рис. 1. Рентгенограмма ориентированного жидкокристаллического полимера в смектической фазе*.

* Рентгенограмма предоставлена С.Ф.Костроминим и В.П.Шибавым из Московского государственного университета.

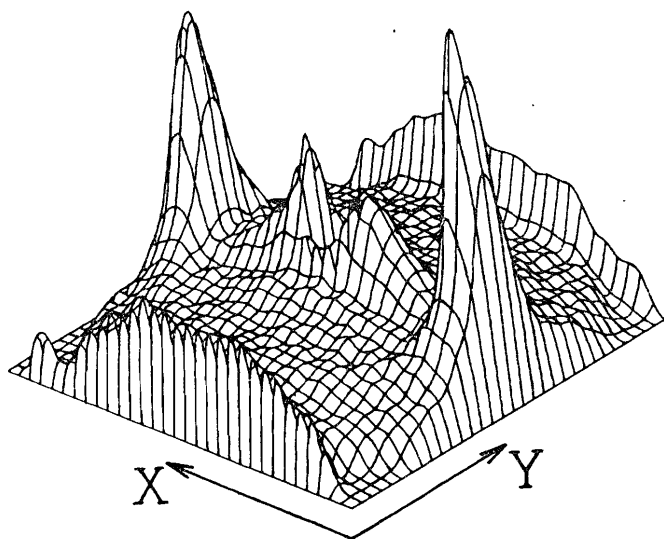


Рис. 2. Нейтронограмма ориентированного жидкокристаллического полимера в смектической фазе*. Между дифракционными максимумами, расположенными в направлении ориентации X и соответствующими межслоевой периодичности D, хорошо видно малоугловое рассеяние, обусловленное присутствием в образце частично дейтерированных макромолекул.

бы первого и второго рода, характеризующиеся нарушением ближнего или дальнего порядка в направлении, параллельном плоскости ламели, рассмотрено в работе¹⁹. Однако имеющиеся рентгеноструктурные (рис. 1), а также нейтронографические (рис. 2) данные о структуре ориентированных ЖК полимеров подтверждают предположение о высокой степени упорядоченности таких систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daud M. et al. – *Macromolecules*, 1975, 8, p.804.
2. Ullman R., Benoit H., King J.S. – *Macromolecules*, 1986, 19, p.183.
3. Schelten J. et al. – *Polymer*, 1977, 18, p.1111.
4. Wignall G.D., Child H.R., Li-Aravena F. – *Polymer*, 1980, 21, p.131.
5. Wignall G.D. et al. – *Polymer*, 1981, 22, p.886.
6. Cotton J.P. et al. – *Macromolecules*, 1974, 1, p.863.

* Измерения ориентированного жидкокристаллического полисилоксана проведены профессором Ю.Калусом из университета Байрейт, ФРГ.

7. Tangari C. et al. – *Macromolecules*, 1980, 13, p.1546.
8. Williams C.E. et al. – *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1979, 17, p.379.
9. Akcasu A.Z. et al. – *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, p.863.
10. Jahshan S.N., Summerfield G.C. – *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, p.1859.
11. Jahshan S.N., Summerfield G.C. – *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, p.2415.
12. Benoit H., Koberstein J., Leibler L. – *Makromol. Chem., Suppl.*, 1981, 4, p.85.
13. Benoit H., Picot C., Benmouna M. – *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, p.1545.
14. П. де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир, 1982.
15. Lovesey S.W. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Charendon Press – Oxford, 1984, v.1, p.217.
16. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. – *J. Physique*, 1986, 47, p.2015.
17. Keller P. et al. – *J. Physique Lett.*, 1985, 46, L-1065.
18. Faber T.E., Ziman J.M. – *Phil. Mag.*, 1965, 6, p.1013.
19. Vonk C.G. – *J. Appl. Cryst.*, 1978, 11, p.541.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 мая 1987 года.