

4697

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

К91

На правах рукописи

14-89-743

КУНЧЕНКО
Александр Борисович

УДК 539.171.016+539.199

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ
С ПОМОЩЬЮ
МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ**

Специальность: 01.04.01 - экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 1989

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований, Дубна.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник

ОСТАНЕВИЧ Ю.М.

доктор химических наук
профессор

ШИБАЕВ В.П.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник

ПРИЕЗЖЕВ В.Б.

доктор химических наук
старший научный сотрудник

ЦУКРУК В.В.

Ведущая организация - Научно-исследовательский институт физики Ленинградского государственного университета, Ленинград.

Защита диссертации состоится 26 декабря 1989 г.
в 11³⁰ часов на заседании специализированного совета Д047.01.05
при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций
Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Московской обл.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан "22" ноября 1989 г.

Ученый секретарь специализированного совета

ТАРАН Ю.В.

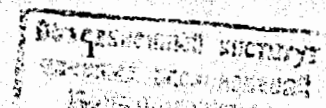
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Диффузное рассеяние нейтронов, рентгеновских лучей и света является важнейшим инструментом для исследования надатомной структуры широкого класса объектов, среди которых полимеры занимают далеко не последнее место. По сравнению с рассеянием света и рентгеновских лучей рассеяние нейтронов обладает рядом преимуществ. Основная отличительная черта этого метода заключается в том, что рассеяние нейтронов происходит на ядрах исследуемого вещества и, следовательно, различно для разных изотопов. Например, амплитуды когерентного рассеяния для ядер водорода (H) и дейтерия (D), которые, как правило, входят в состав полимерной молекулы, отличаются не только по величине, но и по знаку. Так, дейтерированная (меченая) макромолекула становится видимой для нейтронов в матрице, состоящей из протонированных (немеченых) молекул такого же состава, в то время как ни для рентгеновских лучей, ни для света эти два сорта молекул неотличимы. Таким образом, упругое когерентное рассеяние тепловых нейтронов наряду с методом изотопного замещения, по существу, является единственным прямым структурным методом, позволяющим определить конформацию макромолекулы полимерного материала в твердой фазе (*in bulk*).

При исследованиях полимерных растворов рассеяние нейтронов также может в ряде случаев дать дополнительную структурную информацию по сравнению с рассеянием рентгеновских лучей и света. Это связано с применением метода вариаций контраста, когда плотность амплитуды когерентного рассеяния растворителя легко изменяется смешиванием компонентов, содержащих различные изотопы (в простейшем случае изменяется состав смеси тяжелой и легкой воды).

Все экспериментальные исследования данной работы выполнены с помощью малоуглового рассеяния нейтронов. Под малоугловым рассеянием нейтронов (МУРН) подразумевается упругое когерентное рассеяние тепловых нейтронов в области малых значений модуля волнового вектора рассеяния \mathcal{Q} , т.е. $\mathcal{Q}R < 1$, где R - характерный размер неоднородностей изучаемого объекта, а \mathcal{Q} определяется выражением $\mathcal{Q} = 4\pi/\lambda \sin \theta/2$, где λ - длина волны используемого излучения и θ - угол рассеяния.

Целью настоящей работы является исследование с помощью малоуглового рассеяния нейтронов структуры умеренно концентрированных растворов полиэлектролитов, а также конформации макромолекулы гребнеобразных жидкокристаллических полимеров.



Научная новизна работы состоит в следующем.

1. Создана оригинальная установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2.

2. В рамках модели, учитывающей гидратацию макроиона, впервые на основе сочетания данных малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей оценены число избыточных молекул воды в гидратационном слое, степень конденсации противоионов Li^+ и Na^+ , предложена процедура для определения расстояния между полиионами. Обнаружена зависимость точки компенсации полииона от степени нейтрализации, которая также является следствием гидратации полииона. Получены средние значения расстояний между макроионами полиметакриловой кислоты для разных степеней ее нейтрализации.

3. С помощью малоуглового рассеяния нейтронов впервые проведено исследование конформации основной цепи гребнеобразного жидкокристаллического полисилоксана в смектической фазе. Установлено, что макромолекулярный клубок этого полимера анизотропен. Определены проекции радиуса инерции $R_{||}$ и R_{\perp} анизотропного клубка в направлении, параллельном и перпендикулярном оси жидкокристаллического упорядочения.

4. Разработан метод определения проекций радиуса инерции анизотропных макромолекулярных клубков с помощью кольцевого многоконтитового детектора установки малоуглового рассеяния нейтронов, заключающийся в наложении на детектор непроницаемого секториального экрана. Определены оптимальные условия проведения эксперимента для трех типов секториального экрана.

5. Предложена новая модель анизотропной свободно-сочлененной цепи жидкокристаллического полимера в смектической фазе.

6. Предложена новая модель гребнеобразной свободно-сочлененной цепи жидкокристаллического полимера в нематической фазе.

7. Проведена интерпретация экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов на основе принятых моделей. Впервые установлено, что основная цепь макромолекулы гребнеобразного жидкокристаллического полимера в смектической фазе распадается на квазидвумерные субклубки, соединенные проходными сегментами, образующими дефекты в слое мезогенов. Дана оценка количества дефектов, приходящихся на одну макромолекулярную цепь. Показано, что анизотропия макромолекулярного клубка жидкокристаллического полимера в нематической фазе является следствием корреляции между мезогенами и сегментами центрального хребта. Даны количественные оценки этой корреляции.

Практическое значение работы. Разработка и создание высокоэффективной установки малоуглового рассеяния нейтронов по времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2 позволили проводить на ней систематические исследования широкого класса объектов с размерами неоднородностей от

единиц до сотен ангстрем. Исследования на этой установке структуры растворов полимеров, полимеров в твердом состоянии, биологических и других объектов призваны сделать существенный вклад в решение фундаментальных проблем физики полимеров, физики твердого тела и биофизики. Полученные результаты МУРН исследований гидратации сравнительно простых объектов - растворов полиметакриловой кислоты имеют важное значение в понимании основ организации более сложных структур, таких, например, как биологические макромолекулы (ДНК, РНК, белки) в нативном состоянии. Разработка метода исследования анизотропных объектов, пригодного для измерения большой анизотропии, а также достигнутое в работе понимание структуры гребнеобразных ЖК полимеров, безусловно, окажутся полезными при изучении других классов частично упорядоченных объектов, таких, например, как высокомолекулярные полимеры при производстве из них пленок и волокон, прочность которых в значительной мере определяется анизотропией макромолекулярной цепи

На защиту выносятся:

- Прямое экспериментальное доказательство существования гидратационной оболочки частично или полностью нейтрализованной поликислоты. Оценки, сделанные на основе экспериментальных данных, числа избыточных молекул воды в гидратационном слое и степени конденсации противоионов. Обнаружение зависимости точки компенсации полииона от степени нейтрализации. Определение расстояния между макроионами полиметакриловой кислоты для разных степеней ее нейтрализации.

- Новая модель анизотропной свободно-сочлененной цепи жидкокристаллического полимера в смектической фазе.

- Новая модель гребнеобразной свободно-сочлененной цепи жидкокристаллического полимера в нематической фазе.

- Метод определения проекций радиуса инерции анизотропных макромолекулярных клубков с помощью кольцевого многоконтитового детектора установки малоуглового рассеяния нейтронов.

- Обнаружение анизотропии макромолекулярного клубка основной цепи гребнеобразного жидкокристаллического полисилоксана в смектической фазе. Конформация основной цепи, согласно которой основной хребет макромолекулы разделяется на квазидвумерные субклубки, расположенные в соседних промежуточных слоях и разделенные мезогенными слоями. Определение размера субклубков и их жесткости. Оценка количества дефектов и энергии их образования.

Апробация работы и публикации. Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались на следующих конференциях: Международной конференции "Физическая оптика динамических явлений и процессов в макромолекулярных системах" (Прага, ЧССР, 1984); Всесоюзной школе "Мало-

угловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов" (Звенигород, 1986); 2-ом всесоюзном симпозиуме "Жидкокристаллические полимеры" (Суздаль, 1987); IX совещании по использованию рассеяния нейтронов в физике конденсированного состояния (Свердловск, 1987); 10-ой международной дискуссионной конференции "Малоугловое рассеяние и сопутствующие методы" (Прага, ЧССР, 1987); Международной конференции "Жидкокристаллические полимеры" (Бордо, Франция, 1987).

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 31 рисунок и список литературы из 147 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана обоснование актуальности проблемы, сформулирована цель работы, дана аннотация основных результатов исследования и их практическая ценность, даны выносимые на защиту положения и общая структура работы.

В первой главе представлен литературный обзор экспериментальных исследований, проведенных с помощью малоуглового рассеяния нейтронов с начала семидесятых годов по настоящее время, структуры полимеров в различных агрегатных состояниях. Приведена сводная таблица сравнительных характеристик некоторых полимеров, измеренных с помощью МУРН разными авторами.

Во второй главе дано описание установки малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2. Описаны конструкция установки, ее электронная аппаратура, программное обеспечение и процедура предварительной обработки экспериментальных результатов. Представлен вид рассчитанной функции разрешения прибора, даны оценки искажений, вносимых ею в экспериментальные результаты. Основные узлы установки изображены на рис.1. Параметры установки приведены в таблице I.

Третья глава посвящена исследованиям с помощью малоуглового рассеяния структуры растворов полиэлектролитов. Нами были исследованы умеренно концентрированные растворы радикально полимеризованной метакриловой кислоты (ПМК) с молекулярным весом 15000 в D_2O .

При нейтрализации раствора ПМК растворами $NaOD$ или $LiOD$ на картине малоуглового рассеяния появляется довольно широкий максимум рассеянной интенсивности. Его положение пропорционально $S^{0,5}$, где S -

Таблица I. Параметры установки МУРН на ИБР-2.

1. Поток тепловых нейтронов на образце при $W = 2$ МВт, $\Phi = 3,3 \times 10^7$ н см⁻²с⁻¹.
2. Частота повторения импульсов мощности $f = 5$ Гц.
3. Длина первой коллимирующей базы $L_1 = 13,5$ м.
4. Расстояние детектор-образец L_2 .

№ позиции	1	2	3	4	5	6	7	8
детектор 1								
L_2 , м	1,417	2,930	4,475	6,015	7,565	9,105	10,630	11,725
детектор 2								
L_2 , м	1,917	3,430	4,975	6,515	8,065	9,605	11,130	12,225

Радиус центрального отверстия детектора 1-100 мм; детектора 2-40 мм.

5. Радиус коллиматора K1 - $R_1 = 20; 30; 40; 50$ мм.
6. Радиус коллиматора K2 - $R_2 = 3,5; 7; 14$ мм.
7. Внутренний R_3 и внешний R_4 радиусы детектирующих колец.

№ детектирующ. кольца	1	2	3	4	5	6	7	8
детектор 1								
R_3/R_4 , мм	123 153	153 183	183 213	213 243	243 274	274 304	304 334	334 364
детектор 2								
R_3/R_4 , мм	65 85	85 106	106 127	127 148	148 168	168 190	190 211	211 232

8. Диапазон используемых длин волн $\lambda - 0,7 \pm 12 \text{ \AA}$
9. Диапазон переданных импульсов $\Delta e - 8 \times 10^{-3} \pm 0,7 \text{ \AA}^{-1}$.
10. Относительная дисперсия функции разрешения $\Delta e/e$.

№ детектир. кольца	1	2	3	4	5	6	7	8
детектор 1	0,1237	0,1023	0,0871	0,0759	0,0676	0,0600	0,0544	0,0508
детектор 2	0,1623	0,1305	0,1077	0,0917	0,0792	0,0715	0,0632	0,0557

Вычисления произведены для следующих условий:
детектор 1 - позиция № 6, $R_1 = 30$ мм, $R_2 = 14$ мм;
детектор 2 - позиция № 8, $R_1 = 20$ мм, $R_2 = 7$ мм.

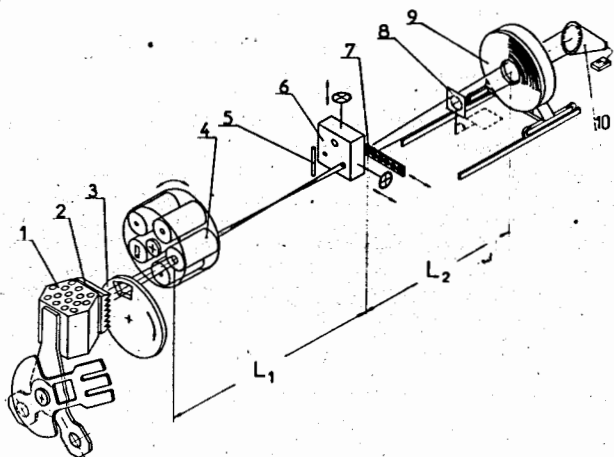


Рис.1. Основные узлы установки малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета. 1 - активная зона ИБР-2 с главным и дополнительными подвижными отражателями; 2 - гребенчатый замедлитель; 3 - механический прерыватель; 4 - сменный коллиматор К1; 5 - мониторный детектор; 6 - юстируемый коллиматор К2; 7 - образец; 8 - ванадиевый рассеиватель; 9 - кольцевой многоконтровой детектор рассеянных нейтронов; 10 - детектор прямого пучка.

степени нейтрализации α в картине малоуглового рассеяния для двух типов излучения. В нейтронных исследованиях интенсивность монотонно уменьшалась с α , в рентгеновских возрастала.

Экспериментальные кривые рассеяния (зависимость рассеянной интенсивности от $h = 4\pi/\lambda \sin \theta/2$, где λ - длина волны излучения, θ - угол рассеяния) для двух видов излучения представлена на рис.2, 3.

По положению максимума h_m можно найти соответствующее ему брэгговское расстояние $d_B = 2\pi/h_m$. Полученные таким образом из имеющихся данных значения d_B для нейтронных экспериментов несколько меньше, чем для рентгеновских.

Эти различия, связанные с переходом от одного типа излучения к другому, интерпретированы в разделе 3.1 с помощью представлений об образовании гидратационного слоя воды вокруг заряженных ионов, который имеет большую по сравнению с обычной водой плотность.

концентрация полимера в растворе. Этот максимум можно интерпретировать с помощью решеточной модели Лифсона и Качальски, согласно которой в растворе возникают упорядоченные области, содержащие параллельные стержнеобразные макромолекулы. Существует также альтернативная модель де Жена, которая рассматривает нерегулярную структуру из цепей с ограниченной гибкостью. Наиболее поразительным и интересным оказывается противоположный характер зависимости интенсивности дифракционного максимума от

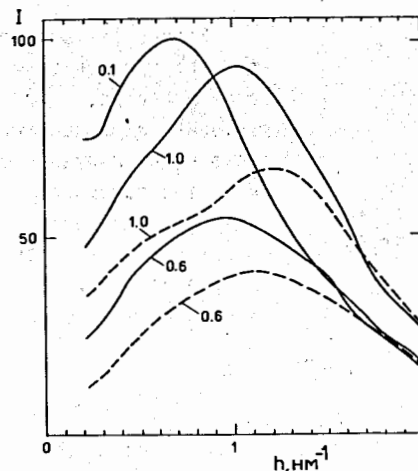


Рис.2. Интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от раствора ПМК в D_2O : — — — — — противоионы Na^+ ; — — — — — противоионы Li^+ ; числа на кривых обозначают степень нейтрализации.

Закон рассеяния для системы, состоящей из доменов, внутри каждого из которых полимерные цепи длиной L расположены параллельно, а сами домены расположены случайно, так что в целом раствор изотропен, при $hL \gg 1$ имеет вид (Вайнштейн Б.К., 1963)

$$I(h) = |F(h)|^2 \cdot |B(h)|^2 / \pi h L \quad (1)$$

где $F(h)$ - амплитуда рассеяния одной цепью, а $|B(h)|^2$ - интерференционная функция, ход которой определяется взаимным расположением цепей.

Полимерную цепь и гидратационный слой можно представить в виде однородного цилиндра и цилиндрического слоя, характеризующихся размерами r_1 и r_2 , и избыточными по сравнению с растворителем плотностями амплитуды рассеяния ρ_1 и ρ_2 . Сечение такой модели и радиальные распределения ρ_1 и ρ_2 показаны на рис.4.

В этом случае амплитуда рассеяния $F(h)$ имеет вид

$$F(h) = 2 \left[(v_1 + v_2) \rho_2 J_1(hr_2) / hr_2 + v_1 (\rho_1 - \rho_2) J_1(hr_1) / hr_1 \right]^{(2)}$$

где v_1 и v_2 - объемы цилиндра и цилиндрического слоя, соответственно; $J_1(x)$ - функция Бесселя первого порядка.

В рассматриваемой области h при оценочных размерах модели $r_1 = 0,4$ нм, $r_2 = 0,7$ нм $hr_1 < hr_2 < 1$ и оба значения функции $\mathcal{J}(u) = 2 J_1(u)/u$ близки к 1. Влияние нейтрализации раствора на $F(h)$ определяется следующими причинами. Нейтрализация кислоты сопровождается ее ионизацией. Химическая формула мономерного звена при этом меняется с $C_4H_5O_2D$ до $C_4H_5O_2'$, а плотность рассеяния ρ_1 становится линейной функцией α

$$\rho_1 = a_1 + b_1 \alpha \quad (3)$$

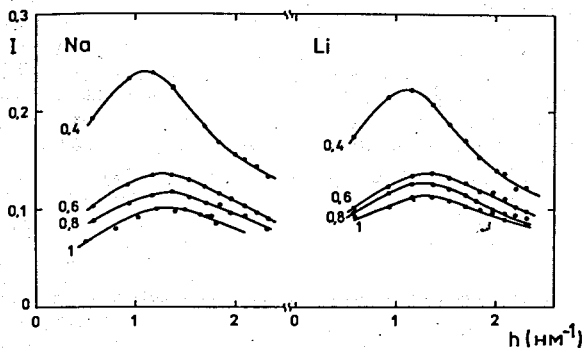


Рис.3. То же, что на рис.2 при нейтронографической съемке. Левая часть рисунка - противоионы Na^+ , правая - противоионы Li^+ .

описывающую зависимость $F(\alpha)$

$$F(\alpha) = v_1 \Psi(u_1) \{ a_1 + \alpha [b_1 + \rho_0 \alpha \Psi(u_1, u_2)] \} \quad (5)$$

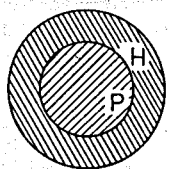


Рис.4. Поперечное сечение модели гидратированной макромолекулы и распределения избыточной плотности амплитуды рассеяния (верхняя кривая - нейтроны, нижняя кривая - рентген): — — $\alpha = 1$; - - - $\alpha = 0,6$.

где $\alpha = \frac{b_2 v_2}{\rho_0 v_1}$ - безразмерная комбинация, пропорциональная относительному вкладу гидратационной оболочки в амплитуду рассеяния;

$$\Psi(u_1, u_2) = \frac{\Psi(u_2)}{\Psi(u_1)} + \frac{\Psi(u_2) - \Psi(u_1)}{\Psi(u_1)} \cdot \frac{u_1^2}{u_2^2 - u_1^2} \quad (6)$$

Второй фактор, меняющийся при нейтрализации раствора, - на-растание гидратационной оболочки на ионизированный остов полимера. Очевидно, что соответствующая добавка к амплитуде рассеяния также линейно связана с α

$$\rho_2 v_2 = \alpha b_2 v_2 \quad (4)$$

где величина $b_2 v_2$ неизвестна. Комбинируя выражения (1), (2), (3) и (4), легко построить линейную от α функцию,

- функция, учитывающая параметры модели; $u_1 = h r_1$; $u_2 = h r_2$. Для указанных выше параметров h , r_1 и r_2 $\Psi = 0,89$ и слабо меняется при изменении. Значения констант, содержащихся в (5), приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения плотностей амплитуды рассеяния (в 10^{-4} нм^{-2}).

Вещество Излучение	D_2O		ПКМ/ D_2O
	ρ_0	a_1	b_1
нейтроны	6,401	-4,021	-0,607
рентген	9,427	2,368	0,0

$\rho_0 = \frac{1}{M} \sum b_i d N_A$, где $\sum b_i$ - сумма когерентных амплитуд по молекуле; d - плотность; M - молекулярный вес; N_A - число Авогадро. Для ПКМ приведены значения избыточной плотности в форме $\rho_1 = \rho_0 - \rho_{D_2O} = a_1 + \alpha b_1$. Плотность ПКМ $d = 1,30 \text{ г/см}^3$.

При подстановке их в (5) и (1) становится очевидным, что при $0,1 < x < 0,8$ интенсивность рассеяния нейтронов уменьшается с ростом α , а рентгеновских лучей - возрастает. При $x = 0$ (без учета гидратации) для нейтронов должна наблюдаться противоположная зависимость, а для рентгеновских лучей интенсивность перестает зависеть от α . Таким образом, кажущееся противоречие экспериментальных данных разрешено. Различная зависимость интенсивности дифракционного пика от степени нейтрализации α при рентгеновской и нейтронографической съемках свидетельствует о существенной роли гидратации макроиона в формировании этой интенсивности.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют определить величину x в (5). Комбинация выражений (1) и (5) может быть представлена в виде линейной функции α

$$\sqrt{I(\alpha)} / \sqrt{I(\alpha=1)} = 1 - C(1-\alpha) \quad (7)$$

Если из экспериментальных данных определена величина C , то x можно выразить следующим образом

$$x = \frac{a}{\rho} \left(\frac{c}{1-c} - \frac{b}{a} \right) \cdot \frac{1}{\Psi} \quad (8)$$

Экспериментальные данные в представлении (7) приведены на рис.5.

Для четырех исследованных случаев величина x лежит в интервале 0,2-0,4. Величина

$$\Delta N_0 = \alpha \frac{v_M}{v_0} \quad (9)$$

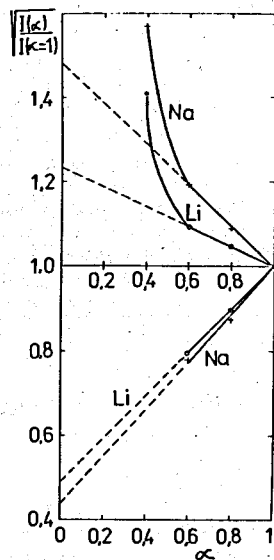


Рис.5. Линеаризованное представление зависимости амплитуды рассеяния от степени нейтрализации (верхняя часть рисунка - нейтроны, нижняя - рентген).

имеет смысл усредненного избыточного числа молекул воды в гидратационном слое, приходящихся на одно мономерное звено (v_M и v_0 - молярные объемы мономерного звена и растворителя). Численные значения ΔN_0 приведены в таблице 3.

Если β - доля конденсированных противоионов в гидратационном слое, их вклад легко учесть

$$\Delta N_1 = \Delta N_0 - \frac{\beta v_T}{v_0} \quad (10)$$

где v_T и v_0 - амплитуды рассеяния противоиона и молекулы воды.

В таблице 3 даны величины ΔN_1 и β для различных противоионов, вычисленные в предположении, что для рентгеновских и нейтронных экспериментов эти величины должны совпадать.

Таким образом, простейший учет гидратационных эффектов позволил объяснить зависимость интенсивности дифракционного максимума от степени нейтрализации, а также оценить число избыточных молекул воды в гидратационном слое ($\Delta N_1 \approx 1$) и доли конденсированных противоионов.

Таблица 3.

Излучение	Противоион	ΔN_0	v_T	ΔN_1	β
нейтроны	Na^+	1,08	0,36	1,01	0,36
рентген	Na^+	1,37	2,818		
нейтроны	Li^+	0,81	-0,214	0,90	0,83
рентген	Li^+	1,07	0,564		

Амплитуды рассеяния v_T приведены в единицах 10^{-5} нм, $v_0 = 1,915$ (нейтроны) и 2,818 (рентген).

Раздел 3.2 посвящен исследованию растворов полиметакриловой кислоты методом вариации контраста. В случае рассеяния нейтронов вариация контраста осуществляется путем изменения изотопного состава смеси $H_2O - D_2O$. Это достигалось смешиванием исходных растворов с концентрацией 42 г/л в H_2O и D_2O при трех степенях нейтрализации $\alpha = 0, 0,6$ и 1.

Как и в предыдущем случае, экспериментально обнаруженная зависимость точки компенсации раствора (в этой точке интенсивность когерентного рассеяния равна нулю) от степени его нейтрализации объясняется наличием у полииона гидратационной оболочки.

В разделе 3.3 с помощью предложенной гидратационной модели на основе сачетания данных рентгеновского и нейтронного малауглового рассеяния (для которых положения дифракционных максимумов различны) удалось определить "истинные" расстояния между полиионами при разных степенях нейтрализации α (табл.4). При $\alpha > 0,4$ расстояния между полиионами можно считать одинаковыми. Это хорошо согласуется с теоретическими представлениями, согласно которым сверх некоторого порогового значения α вокруг макроиона происходит конденсация противоионов и число зарядов на полиионе больше не увеличивается.

Таблица 4. ПМК + αNa_2O в D_2O .

α	h_X нм ⁻¹	h_N нм ⁻¹	$R_{qX}^2 - R_{qN}^2$ нм ²	R_{qX}^2 нм ²	R_{qN}^2 нм ²	σ^2 нм ⁻²	h_0 нм ⁻¹	D нм
0,2	0,80	0,95	0,34	0,25	-0,09	0,31	1,25	5,8
0,4	1,00	1,15	0,40	0,27	-0,13	0,27	1,35	5,4
0,6	1,15	1,25	0,54	0,30	-0,24	0,14	1,32	5,5
0,8	1,15	1,30	0,61	0,28	-0,33	0,18	1,36	5,3
1,0	1,10	1,30	0,65	0,24	-0,41	0,21	1,35	5,4

Концентрация раствора ПМК 0,052 г/см³. h_X и h_N - экспериментально полученные значения положения максимума для рентгена и нейтронов, соответственно; $R_{qX}^2 - R_{qN}^2$ - экспериментально измеренная разность квадратов радиусов инерции поперечного сечения цепи для двух видов излучения; R_{qX} и R_{qN} - вычисленные на основе предложенной модели значения радиусов инерции поперечного сечения для двух видов излучения; σ^2 - параметр модели; h_0 и D - вычисленные истинные значения положения дифракционного максимума и соответствующие им расстояния между полиионами.

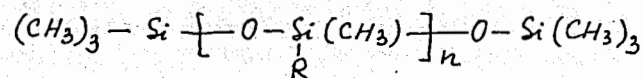
В четвертой главе представлены результаты МУРН исследований анизотропной конформации основной цепи гребнеобразных жидкокристаллических полимеров. Предложены структурные модели конформации макромолекулы гребнеобразных ЖК полимеров в смектической и нематической мезофазах. Дана интерпретация данных малоуглового рассеяния нейтронов на ЖК полимерах с помощью предложенных моделей.

Тип мезофазы гребнеобразных ЖК полимеров определяется, как правило, характером упаковки их боковых фрагментов. Определение типа мезофазы было и остается предметом многочисленных исследований различными традиционными методами (рассеяние света, рентгеновских лучей и др.).

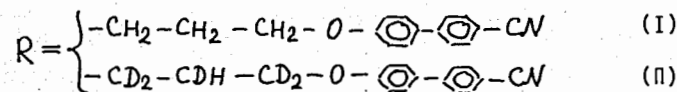
Однако хорошо известно, что некоторые ЖК полимеры с одинаковым строением мезогенных групп, но различающиеся по химической природе основной цепи или по длине связки, соединяющей мезогенную группу с полимерным остовом, имеют различные типы мезофаз. Действительно, двойственная природа макромолекул ЖК полимеров, сочетающая в себе взаимодействующие между собой мезогенные группы наряду с полимерными цепочками, должна проявиться в конформации макромолекулы. В связи с этим возникает вопрос о связи конформации макромолекулы со структурной организацией мезофазы ЖК полимера. Структуру основной цепи ЖК полимера невозможно определить с помощью традиционных рентгенографических или электронографических методов. Это связано с тем, что основной вклад в суммарную амплитуду рассеяния мономерного звена такого полимера дают мезогенные группы. Малоугловое рассеяние нейтронов в сочетании с методом изотопного замещения атомов в изучаемой макромолекуле позволяет решить эту задачу.

Объекты исследования (раздел 4.1).

Для проведения МУРН исследований конформации основной цепи гребнеобразных ЖК полимеров на кафедре ВМС МГУ (Костромин С.Г., Шibaев В.П.) были синтезированы следующие полимеры



где



со средней степенью полимеризации $\langle n \rangle = 63$. Основные свойства этих полимеров приведены в таблице 5.

Таблица 5. Свойства ЖК полисилоксанов с фенилбензоатными мезогенными группами

Полимер	Температура стеклования, t °C	Фазы и фазовые переходы, t °C	Энтальпия фазового перехода $\Delta H_{пр}$, Дж/г
I	35	S _A I44 I	4,2±0,2
II	36	S _A I38 I	4,3±0,2

Для нейтронографических исследований были приготовлены смеси этих полимеров с весовой концентрацией полимера II в полимере I $c(D) = 10\%$ и 30% . Все образцы были макроскопически ориентированы в магнитном поле

2 Т при медленном охлаждении из изотропной фазы до комнатной температуры. Скорость охлаждения образцов в области температур 155-140°C составляла 1 градус/час.

Исследования ориентированных образцов были проведены на установке МУРН на реакторе ИБР-2 (раздел 4.2). Для каждого образца с определенным $c(D)$ использовалась стандартная процедура измерения, заключающаяся в последовательной экспозиции образца и того же образца с эталонным рассеивателем из ванадия. Дифференциальное сечение рассеяния, отнесенное к единице объема образца, при этом имеет вид

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

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 , d_v и $(d\Sigma/d\Omega)_v$ - пропускание, толщина и дифференциальное сечение рассеяния ванадия. Аналогичная процедура измерения проводилась для фонового образца (полиэтилен или образец с $c(D) = 0\%$), содержащих эквивалентное количество протонов.

При измерениях на многократной кольцевой детектор установки МУРН, не имеющий азимутальной чувствительности, накладывался секториальный кадмиевый экран в виде бабочки. Геометрия экрана и условия проведения эксперимента с ним были оптимизированы (раздел 4.2.2).

Измеряемой в этом случае величиной является

$$R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2 = \frac{R_{II}^2 + R_I^2}{2} + \frac{R_{II}^2 - R_I^2}{2} \langle \cos 2\varphi \rangle, \quad (I2)$$

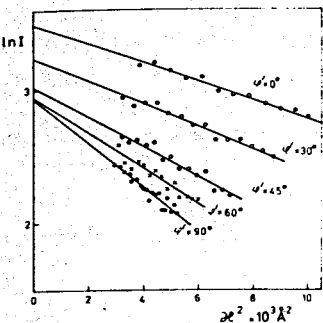
где

$$\langle \cos 2\varphi \rangle = \frac{\sum_{i=1}^2 \int_{\varphi_1^i}^{\varphi_2^i} \cos 2\varphi d\varphi}{\sum_{i=1}^2 (\varphi_2^i - \varphi_1^i)} = \frac{\sum_{i=1}^2 \sin(\varphi_2^i - \varphi_1^i) \cos(\varphi_2^i + \varphi_1^i)}{\sum_{i=1}^2 (\varphi_2^i - \varphi_1^i)} \quad (I3)$$

Здесь $\varphi_{1,2}^i$ - азимутальные углы, ограничивающие открытые участки детектора. Очевидно, что $R_{\langle \cos 2\varphi \rangle}^2$ зависит от $\langle \cos 2\varphi \rangle$ линейно.

Значения интенсивностей малоуглового рассеяния нейтронов в зависимости от модуля волнового вектора рассеяния α , соответствующие различным φ' (φ' - угол между биссектрисой открытой части кадмиевого экрана и направлением вектора жидкокристаллического упорядочения \vec{z}) представлены на рис.6.

Рис.6. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов от модуля вектора рассеяния, измеренная для ориентированного ЖК полисилоксана при разных углах ориентации образца φ' относительно детектора. Весовая концентрация частично дейтерированного полимера в образце $c(D) = 30\%$.



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 (13). Экспериментально определенные значения $R^2_{\langle \cos 2\varphi \rangle}$ в зависимости от $\langle \cos 2\varphi \rangle$ представлены на рис.7.

Рис.7. Зависимость измеренной в МУРН эксперименте величины $R^2_{\langle \cos 2\varphi \rangle}$ от $\langle \cos 2\varphi \rangle$ для образца с концентрацией дейтерированного полимера $c(D) = 30\%$.

Экстраполяция $R^2_{\langle \cos 2\varphi \rangle}$ к значениям $\langle \cos 2\varphi \rangle$, равным -1 и $+1$, дает квадраты проекций радиуса инерции макромолекулярного клубка основной цепи ЖК полимера R_I^2 и R_{II}^2 , соответственно.

Раздел 4.3. Экспериментальные результаты, полученные с помощью МУРН и метода

секториального экрана, собраны в таблице 6. Температурная зависимость межслоевого периода D представлена в таблице 7.

Богатую и чрезвычайно наглядную информацию о структуре ориентированных ЖК полимеров в смектической фазе можно получить при использовании для малоугловой дифракции двумерного позиционно-чувствительного детектора нейтронов. На рис.8, 9 представлены такие картины, полученные на реакторе стационарного действия мощностью 5 МВт в Гамбурге для ЖК полисилоксана с $c(D) = 0$ и $c(D) = 30\%$, соответственно. Разность между картинами на рис.9 и 8 изображено на рис.10. Горизонтальные сечения этой разности - линии равной интенсивности показаны на рис.11. Они представляют собой эллипсы, по соотношению осей которых, как и в

Таблица 6. Результаты МУРН эксперимента, полученные для смеси полимеров I и II. Все проекции радиусов инерции указаны в А.

$c(D)$	$t = 20^\circ\text{C}$						$t = 115^\circ\text{C}$	$t = 175^\circ\text{C}$	
	R_{II}	$R_{0,83}$	$R_{0,41}$	R_0	$R_{-0,41}$	$R_{-0,83}$	R_I	смектик $R_{0,83}$	изотроп R_{iso}
30%	$7,9 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,13$	$9,3 \pm 0,20$	$10,6 \pm 0,30$	$11,5 \pm 0,46$	$12,7 \pm 0,46$	$13,05 \pm 0,5$		
10%	$9,9 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,17$				$15,3 \pm 0,11$	$15,8 \pm 0,2$	$9,87 \pm 0,40$	$12,9 \pm 1,10$

Таблица 7. Температурная зависимость смектического межслоевого периода D для образца с $c(D) = 10\%$ (в А).

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

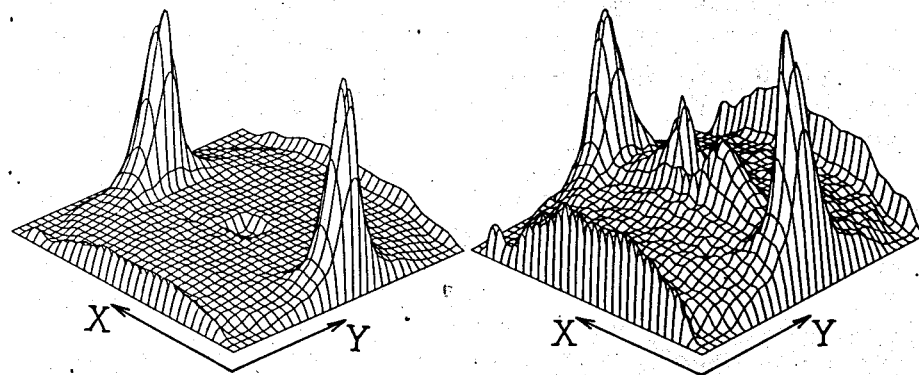


Рис.8. Картина малоугловой нейтронной дифракции для образца с $c(D) = 0\%$.

Рис.9. То же, что на рис.8 для образца с $c(D) = 30\%$. Присутствие в образце макромолекул с частично дейтерированными спейсерами привело к появлению малоуглового рассеяния между дифракционными максимумами.

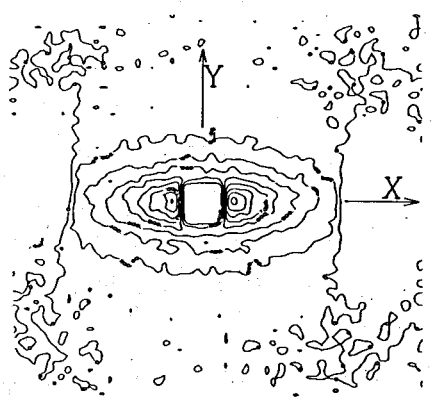
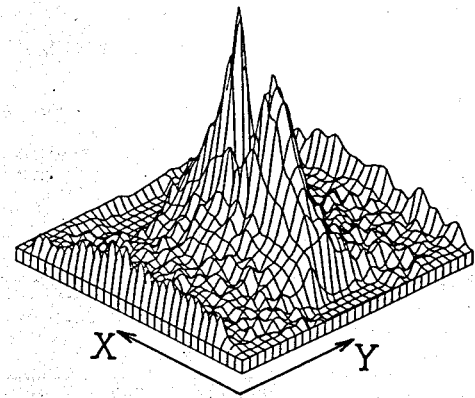


Рис. IО. Разность между картинами на рис. 9 и 8.

Рис. II. Линии равной интенсивности, образованные горизонтальными сечениями картины на рис. IО.

предыдущем случае, можно определить параметр анизотропии макромалекулярного клубка a ($a = R_{\perp} / R_{\parallel}$). На всех рисунках вектор нормали к плоскости смектических слоев направлен по оси X.

В разделе 4.4 предложена модель анизотропной свободно-сочлененной цепи ЖК полимера в смектической фазе. Она обладает следующими свойствами:

1. Цепь совершает квазидвумерные случайные блуждания в плоскости смектического слоя так, что основной хребет макромолекулы находится в промежуточном слое, расположенном между слоями мезогенов. Гибкость такой двумерной цепи характеризуется сегментом Куна b_{\perp} .
2. Между промежуточными слоями цепь совершает случайные блуждания с шагом, равным межслоевому расстоянию D .
3. Переход через смектический слой сильно затруднен, так что вероятность перехода между слоями p много меньше вероятности шагов свободно-сочлененной цепи в плоскости. (При $p = 1/3$ вероятность шага во всех трех направлениях одинакова).

В решеточной модели функция пространственного распределения одного сегмента свободно-сочлененной цепи имеет вид

$$g(x, y, z) = \frac{1}{2} [\delta(x-D) + \delta(x+D)] \delta(y) \cdot \delta(z) \cdot p + \frac{1}{2} [\delta(y-b_{\perp}) + \delta(y+b_{\perp})] \delta(x) \cdot \delta(z) \cdot \frac{1-p}{2} + \frac{1}{2} [\delta(z-b_{\perp}) + \delta(z+b_{\perp})] \delta(x) \cdot \delta(y) \cdot \frac{1-p}{2} \quad (I4)$$

где δ - дельта функция Дирака. Средний квадрат расстояния между концами свободно-сочлененной цепи имеет вид

$$\langle h^2 \rangle = N \langle (\bar{z})^2 \rangle \quad (I5)$$

где N - число сегментов цепи, \bar{z} - радиус вектор одного сегмента Куна, а $\langle (\bar{z})^2 \rangle$ дается выражением

$$\langle (\bar{z})^2 \rangle = \int dx dy dz \cdot g(x, y, z) (x^2 + y^2 + z^2) \quad (I6)$$

С учетом (I4) и (I6) получаем вместо (I5)

$$\langle h^2 \rangle = N \left[2 \cdot \frac{(1-p)}{2} b_{\perp}^2 + p D^2 \right] \quad (I7)$$

или для проекций

$$\langle h_x^2 \rangle = N \cdot p \cdot D^2 ; \langle h_y^2 \rangle = \langle h_z^2 \rangle = N \frac{1-p}{2} b_{\perp}^2 \quad (I8)$$

Полная контурная длина цепи дается выражением

$$L = \sum_{i=1}^N \langle |\bar{z}_i| \rangle = N \langle |\bar{z}_1| \rangle \quad (I9)$$

или с учетом (I4) и (I6)

$$L = N \left[(1-p) b_{\perp} + p D \right] \quad (20)$$

Аналогично для радиуса инерции и его проекций можно записать

$$R_g^2 = \langle h^2 \rangle / 6 \quad (21)$$

$$R_{\parallel}^2 = \frac{N}{6} p D^2 \quad (22)$$

$$R_{\perp}^2 = \frac{N}{6} \frac{(1-p)}{2} b_{\perp}^2 \quad (23)$$

где R_{\parallel} и R_{\perp} - проекции радиуса инерции в направлениях, параллельном (x) и перпендикулярных (y, z) вектору нормали к плоскости смектических слоев. В уравнениях (20), (22) и (23) экспериментально определяемыми методом МУРН являются величины R_{\parallel} , R_{\perp} и D , контурная длина цепи L известна и неизвестными являются параметры анизотропной свободно-сочлененной цепи N , b_{\perp} и p .

С учетом конечной толщины промежуточного слоя представим (20) в виде

$$L = N \left[(1-p)(b_{\perp} + \Delta) + p D \right] \quad (24)$$

где Δ - средняя контурная длина, приходящаяся на один излом свободно-сочлененной цепи в промежуточном слое. В новых обозначениях $N_{\parallel} = N \cdot p$; $N_{\perp} = N - N_{\parallel}$; $L_{\parallel} = N_{\parallel} \cdot D$; $L_{\perp} = L - L_{\parallel}$ уравнения (22)-(24) принимают вид

$$R_{||}^2 = \frac{1}{6} N_{||} D^2 \quad (25)$$

$$R_{\perp}^2 = \frac{1}{6} \frac{N_{\perp}}{2} b_{\perp}^2 \quad (26)$$

$$L_{\perp} = N_{\perp} (b_{\perp} + \Delta) \quad (27)$$

где $N_{||}$ и N_{\perp} - среднее число сегментов цепи, ориентированных вдоль оси жидкокристаллического упорядочения (перпендикулярно смектическому слою) и перпендикулярно ей.

Величины $R_{||}$ и D измеряются в МУРН эксперименте, поэтому $N_{||}$ можно определить из выражения

$$N_{||} = \frac{6R_{||}^2}{D^2} \quad (28)$$

где $N_{||}$ - число проходных сегментов (дефектов) смектического слоя, проходящихся на одну макромолекулярную цепь. $N_{||}$ проходных сегментов разбивают цепь на $N_{||} + 1$ квазидвумерных субклубков. Типичная конформация макромолекулярной цепи смектического ЖК полимера показана на рис.12.

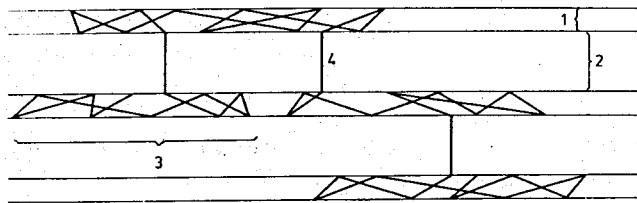


Рис.12. Конформация центрального хребта гребнеобразной макромолекулы ЖК полимера в смектической фазе. Квазидвумерные субклубки 3, лежащие в промежуточных слоях 1, связаны проходными сегментами (дефектами) 4, проходящими через слой мезогенов 2.

На основании экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов модель позволяет определить величины

$$b_{\perp} = b_{\perp}^0 [1 + x - x^2] \quad (29)$$

$$N_{\perp} = \frac{L_{\perp}}{b_{\perp}^0} [1 - 2x + 5x^2] \quad (30)$$

где $b_{\perp}^0 = \frac{12R_{\perp}^2}{L_{\perp}}$, $x = \frac{\Delta}{b_{\perp}^0}$, а также

$$\rho = N_{||} / (N_{||} + N_{\perp}) \quad (31)$$

В разделе 4.5 обсуждаются полученные экспериментальные результаты (табл.6, 7) на основе принятой модели. Полученное значение $R_{||}$ позволяет сделать вывод о том, что основной хребет макромолекулы ЖК полисилоксана расположен больше чем в одном промежуточном слое. Среднее число дефектов, приходящихся на одну макромолекулу, вычисленное с помощью (28), $N_{||} \approx 1$, т.е. цепь в среднем состоит из двух субклубков. Средняя проекция радиуса инерции субклубка в направлении, нормальном к оси жидкокристаллического упорядочения, $R_{\perp 1} = 12$ А. Величина сегмента Куна субклубка, вычисленная с помощью (29), равна $b_{\perp} = 31$ А (при оценке принято $\Delta = 5$ А). Сравнение этой величины с величиной сегмента Куна для изотропной фазы $b_{\perp}^{iso} = 6(R_g^{iso})^2/L = 18,7$ А (в табл.6 указана проекция полного радиуса инерции) показывает, что при переходе из изотропной фазы в смектическую происходит значительное увеличение жесткости основной цепи. Вероятность прохождения цепи сквозь слой мезогенов, оцененная с помощью (31), равна $\rho = 0,19$.

Таким образом, МУРН измерения позволили установить анизотропию макромолекулярного клубка гребнеобразного ЖК полисилоксана в смектической фазе.

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. Субклубки соединены одним проходным сегментом, который образует дефект в слое мезогенов.

В разделе 4.6 предложена модель гребнеобразной свободно-сочлененной цепи ЖК полимера в нематической фазе. Эта модель позволяет на основании данных малоуглового рассеяния нейтронов оценить второй момент функции распределения ориентаций мезогенов относительно сегментов центрального хребта. Модель является модификацией свободно-сочлененной цепи В.Куна (рис.13).

Корреляция между мезогенным привеском и центральным хребтом определяется функцией распределения f , зависящей от углов между \vec{e}^n и \vec{e}^c в каждом сегменте. Вероятность конкретной конформации цепи дается выражением

$$\rho(\Omega_1^n, \Omega_2^c, \dots, \Omega_N^n, \Omega_N^c) = \prod_{i=1}^N g(\cos \theta_i^n) f(\cos \gamma_i) d\Omega_i^n d\Omega_i^c / Z \quad (32)$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, $\cos \gamma_i = \vec{e}_i^n \cdot \vec{e}_i^c$, а Z - статистический интеграл, получаемый интегрированием числителя в (32) по всем углам. Функция g - функция углового распределения мезогенов, а величиной, определяемой в эксперименте, является ее второй момент или параметр порядка

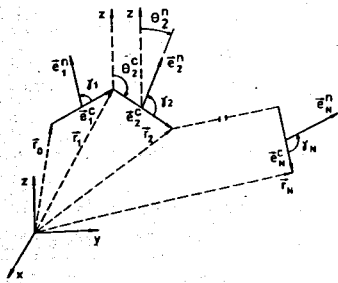


Рис. 13. Модель гребнеобразной свободно-сочлененной цепи ЖК полимера в нематической фазе. Каждый сегмент этой цепи характеризуется двумя единичными векторами \vec{e}_i^n и \vec{e}_i^c , направленными вдоль мезогенного привеска и вдоль сегмента Куна основной цепи; γ_i - угол между ними. θ_i^n и θ_i^c - углы между направлением нематического упорядочения \vec{z} , направлением мезогенного привеска \vec{e}_i^n и направлением сегмента основной цепи \vec{e}_i^c , соответственно. \vec{r}_i - радиус вектор, направленный из начала координат в рассеивающий центр сегмента.

$$S^n = \int_0^\pi g(\cos \theta^n) (3 \cos \theta^n - 1) / 2 \sin \theta^n d\theta^n \quad (33)$$

Параметр порядка сегментов основной цепи определяется обычным образом

$$S^c = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta^c \rangle - 1) \quad (34)$$

Ряд разумных предположений, а также простых преобразований позволяет связать величины S^n и S^c

$$S^c = S^n \cdot S^f \quad (35)$$

где S^f можно назвать "параметром порядка", который определяется функцией f .

Параметр порядка S^c можно выразить через параметр анизотропии a , определяемый с помощью МУРН экспериментом

$$a^2 = \frac{R_L^2}{R_{||}^2} = \frac{b_L^2}{b_{||}^2} = \frac{\langle (e_L^c)^2 \rangle}{\langle (e_{||}^c)^2 \rangle} = \frac{1 - S^c}{1 + 2S^c} \quad (36)$$

или

$$S^c = \frac{1 - a^2}{1 + 2a^2} \quad (37)$$

Для значений параметра анизотропии $a = 1,25$ и $a = 1,1$, полученных в МУРН эксперименте разными авторами, можно сделать оценки

$$S^c(1,25) \cong -1/8, \quad S^c(1,1) \cong -1/2 \quad (38)$$

Если параметр нематического упорядочения S^n известен, то с помощью (35) можно найти S^f . Примем для оценок $S^n = 0,5$. Тогда для S^f получаем соответственно

$$S^f(1,25) = -1/4, \quad S^f(1,1) = -1/6 \quad (39)$$

Относительный параметр порядка S_o^f , отнесенный к максимально возможному (при $\vec{e}^n \cdot \vec{e}^c = 0$, т.е. когда мезоген перпендикулярен сегменту основной цепи) $S_{max}^f = -1/2$, более нагляден

$$S_o^f(1,25) = S^f(1,25) / S_{max}^f = 1/2; \quad S_o^f(1,1) = 1/3 \quad (40)$$

Значения S_o^f из (40) показывают, что корреляция между мезогенами и центральным хребтом значительна даже при небольшой анизотропии клубка.

Таким образом, измерения проекций радиуса инерции анизотропного клубка в нематической фазе методом малоуглового рассеяния нейтронов позволяют получить информацию о корреляции в ориентации мезогенных привесков и сегментов основного хребта.

В заключении изложены основные результаты работы.

1. Создана установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2.

2. Экспериментально исследована структура умеренно концентрированных растворов полиметакриловой кислоты. В рамках модели, учитывающей гидратацию макроиона, оценены число избыточных молекул воды в гидратационном слое $\Delta N_i \approx 1$ и степени конденсации противоионов Li^+ и Na^+ . Обнаружена зависимость точки компенсации полииона от степени нейтрализации, что также является следствием гидратации полииона. На основе сочетания данных малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей предложена процедура для определения расстояния между полиионами. Получены средние значения расстояний между макроионами полиметакриловой кислоты для разных степеней ее нейтрализации натриевыми противоионами.

3. С помощью малоуглового рассеяния нейтронов проведено исследование конформации основной цепи гребнеобразного жидкокристаллического полисилоксана в смектической фазе. Установлено, что макромолекулярный клубок этого полимера обладает анизотропией. Определены проекции радиуса инерции анизотропного клубка $R_{||}$ и R_{\perp} в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси жидкокристаллического упорядочения.

4. Разработан метод определения радиуса инерции анизотропных макромолекулярных клубков с помощью кольцевого многокитетового детектора установки малоуглового рассеяния нейтронов, заключающийся в наложении на детектор непроницаемого секториального экрана. Определены оптимальные условия проведения эксперимента для трех типов секториального экрана.

5. Предложена модель анизотропной свободно-сочлененной цепи жидкокристаллического полимера в смектической фазе.

6. Предложена модель гребнеобразной свободно-сочлененной цепи жидкокристаллического полимера в нематической фазе.

7. Проведена интерпретация экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов на основе принятых моделей.

Установлено, что основная цепь макромолекулы жидкокристаллического полимера в смектической фазе распадается на ряд квазидвумерных субклубков, соединенных проходными сегментами, образующими дефекты в слое мезогенов. Дана оценка количества дефектов, приходящихся на одну макромолекулярную цепь.

Показано, что анизотропия макромолекулярного клубка жидкокристаллического полимера в нематической фазе является следствием корреляции между мезогенами и сегментами центрального хребта. Даны количественные оценки этой корреляции на основании имеющихся экспериментальных данных.

Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в следующих работах.

1. Установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2 / Вагов В.А., Кунченко А.Б., Останевич Ю.М., Саламатин И.М. // Объед. ин-т ядерн.исслед. - Препринт. - Дубна, 1983. - I4-83-898. - 12 с.
2. Evidence of polyion hydration from X-ray and neutron small-angle scattering experiments / Plestil J., Mikes J., Dusek K., Ostanevich Yu.M., Kunchenko A.B. // Polymer Bulletin - 1981. - V.4. - P.225-231.
3. Малоугловое рассеяние нейтронов в растворах полиэлектролитов: изучение растворов полиметакриловой кислоты методом вариации контраста / Главата Д., Кунченко А.Б., Останевич Ю.М., Плештил И. // Объед. ин-т ядерн.исслед. - Препринт. - Дубна, 1982. - I4-82-804. - 6 с.
4. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние растворами полиэлектролитов / Главата Д., Кунченко А.Б., Останевич Ю.М., Плештил И. // Объед. ин-т ядерн.исслед. - Препринт. - Дубна, 1983. - I4-83-422. - 10 с.
5. Исследование анизотропной конформации макромолекулы гребнеобразного жиднакристаллического полисилоксана в смектической фазе с помощью малоуглового рассеяния нейтронов / Костромин С.Г., Кунченко А.Б., Останевич Ю.М., Светогорски Д.А., Шибяев В.П. // Объед. ин-т ядерн.исслед. - Препринт. - Дубна, 1987. - I4-87-361. - 14 с.
6. Small angle neutron scattering study of comb-like liquid crystal polysiloxane macromolecule conformation in smectic phase / Kalus J., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Kunchenko A.B., Ostanevich Yu.M., Svetogorsky D.A. // Mol.Cryst.Liq.Cryst. - 1988. - V.155. - P.347-356.

7. Кунченко А.Б. Определение структурного фактора индивидуальной макромолекулы жидкокристаллического полимера в смектической фазе с помощью малоуглового рассеяния нейтронов // Объед. ин-т ядерн.исслед. - Препринт. - Дубна, 1987. - I4-87-360. - 5 с.
8. Кунченко А.Б., Светогорски Д.А. Определение радиуса инерции анизотропного объекта методом малоуглового рассеяния нейтронов с помощью детектора, не имеющего азимутальной чувствительности // Объед. ин-т ядерн.исслед. - Препринт. - Дубна, 1986. - I4-86-855. - 10 с.
9. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. Comb-like macromolecule conformation in smectic phase. Interpretation of neutron scattering data // J. Physique. - 1986. - V.47. - P.2015-2019.
10. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. Conformation of comb-like macromolecules in a nematic phase. The interpretation of small-angle neutron scattering data // Liquid Crystals. - 1987. - V.2. - P.617-624.

Рукопись поступила в издательский отдел
31 октября 1989 года.