

УДК 541.64:535.32.36

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ  
К ИССЛЕДОВАНИЮ СВЕТОРАССЕЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ  
И ПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ**

***Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель***

Из-за значительных времен релаксаций состояние конденсированных полимерных систем (полимеры в блоке, концентрированные растворы и студни), обычно не являющееся равновесным, может, однако, рассматриваться как квазистатическое. Термодинамическое и структурное описание таких систем может быть произведено с помощью метода корреляционных функций — математического формализма, весьма плодотворного как в физике жидкостей [1], так и в физике твердого тела [2]. Экспериментально корреляционные функции рассчитываются по данным рассеяния медленных нейтронов (кристаллы и твердые растворы) [3], рентгеновского излучения (жидкости и твердые аморфные полимеры) [4, 5] или видимого света (жидкости или стекла) [1, 2]. При этом корреляционные функции в светорассеянии, как и радиальные функции в рентгеновском излучении, можно получить лишь в том случае, если вклад многократного рассеяния мал.

Расчет корреляционных функций плотности по данным рассеяния неполяризованного света для аморфных оптически изотропных полимеров в блоке был впервые проведен Дебаем и Бьюче [6, 7]. Оказалось, что корреляционная функция плотности (в данном случае флюктуации ориентации не вносят определяющий вклад в рассеяние) выражается экспонентой.

Учет корреляции флюктуаций ориентации приводит к появлению дополнительной корреляционной функции — корреляционной функции ориентации [8].

Экспериментально полученные корреляционные функции ориентации и плотности для кристаллического полимера, полученного из закаленного расплава [9], выражаются гауссовыми функциями. Был обнаружен распад корреляционной функции ориентации на две. При этом авторами не было высказано каких-либо предположений о причине распада.

Применение метода к гелям описано в работах [10, 11]. Сконструированный нами спектрографометр с автоматической записью интенсивности в области малых углов [12] был усовершенствован с целью возможности экспериментального определения индикаторов рассеяния поляризованного света как в области больших, так и в области малых углов. Схема установки приведена на рис. 1.

Был собран второй канал усиления по постоянному току, идентичный имеющемуся. Это позволило существенно уменьшить влияние флюктуаций светового потока путем автоматической записи отношения двух сигналов.

Как следует из рис. 1, сигналы с выходов монитора и детектора рассеяния подаются на входы одинаковых усилителей постоянного тока, внешней нагрузкой которых являются сопротивления, из коих одно  $R_1$  переменное, соединенные так, что сигналы подаются навстречу друг другу.

Движок переменного сопротивления связан с первом и поддерживается в положении, компенсирующим сигнал на  $R_2$ , и пропорциональном отношению сигналов [13]. Блок автоматической записи отношения был сделан на основе потенциометра ПС1-02. Встроенный переключатель на три положения позволяет использовать этот блок либо в режиме записи по обычной схеме измерения на потенциометре сигналов каждого из каналов, либо в режиме автоматической записи отношения сигналов.

Схема усилителей постоянного тока описана в [14]. Питание анодных и накальных цепей производится от стабилизаторов низкого напряжения типа ВС-11.

В связи с тем, что детектировать приходится поляризованный свет, были использованы умножители с торцевым входом ФЭУ-35. Делители обоих умножителей соединены параллельно и питаются от одного стабилизатора высокого напряжения.

Отсчет углов при повороте производится с точностью до 1 мин.

Предусмотрена возможность синхронного вращения обоих поляроидов в скрещенном ( $H_v, V_h$ ) или параллельном ( $H_h, V_v$ ) положении с помощью специального карданного вала, позволяющего поворачивать анализатор вместе с ФЭУ в горизонтальной плоскости.

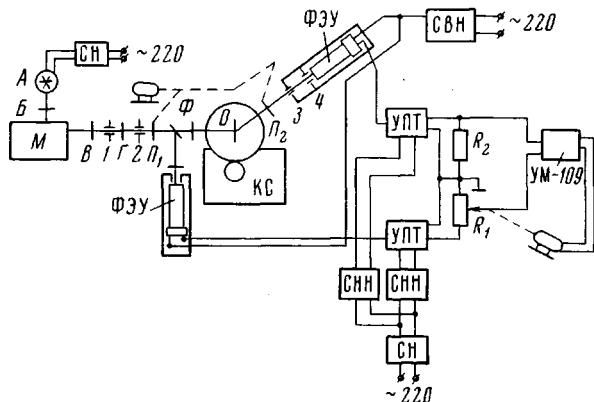


Рис. 1. Спектродифрактометр:

A — ртутная лампа ДРИШ-500, B — конденсатор, M — монохроматор, B — конденсатор, 1 — отверстие диаметром 0,15 мм, Г — объектив, 2 — выходная щель коллиматора,  $n_1, n_2$  — пленочные поляроиды, C — прозрачная пластина,  $\Phi$  — набор нейтральных фильтров, O — образец, 4 — ирисовая диафрагма, 4 — сменное калиброванное отверстие, ФЭУ — фотодиодный умножитель, УПТ — усилитель постоянного тока, СНН — стабилизатор низкого напряжения, СНН — стабилизатор высокого напряжения сети переменного тока, КС — кинематическая схема, УМ-109 — тип стандартного усилителя

Превращение измеренных фототоков в абсолютные рэлеевские отношения не требуется в данном случае использования вторичного стандарта, ибо фактически измеряется непосредственно потоки, а не интенсивности [9].

Рэлеевское отношение определяется как

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V},$$

где  $I(\theta)$  — интенсивность рассеянного под углом  $\theta$  света,  $I_0$  — интенсивность падающего пучка,  $r$  — расстояние между образцом и детектором,  $V$  — рассеивающий объем.

Ставя в качестве диафрагмы 4, диафрагму с отверстием диаметром 1 см, собираем весь свет, падающий на образец, на фотокатоде:

$$I_0 = \frac{\Phi_1}{S_1} = \frac{Ki(0)}{S_1},$$

где  $\Phi_1$  — поток, падающий на фотокатод,  $i(0)$  — ток, текущий по  $R_2$ ,  $S_1$  — сечение пучка,  $K$  — коэффициент пропорциональности (константа прибора).

Ставя другую диафрагму (например диаметром 0,5 мм), а также образец на стопник, получаем:

$$I(\theta) = \frac{\Phi_2}{S_2} = \frac{Ki(\theta)}{S_2},$$

где  $\Phi_2$  — соответствующий поток,  $S_2$  — площадь отверстия диафрагмы,  $i(\theta)$  — ток, текущий по сопротивлению  $R_2$ .

Тогда

$$R(\theta) = \frac{i(\theta)/i_m}{i(0)/i_m} \cdot \frac{r^2}{S_2 d},$$

где  $d$  — толщина образца,  $i_m$  — ток, текущий по  $R_1$ .

Окончательные результаты получаем, внося поправки на отражение, преломление и поглощение [15].

Исследовали надмолекулярную структуру 30%-ного раствора поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата (ПБГ) в дихлоруксусной кислоте (ДХУК). На стадии существования «полосатых» структур [12] раствор заливали в плоскую кювету с зазором в 1 мкм. В процессе заливки структуры гидродинамически разрушались, что приводило к диффузному рассеянию поляризованного света в области малых углов. Показатель преломления образца измеряли на рефрактометре ИРФ-21.

Пропускание измеряли на данном приборе под нулевым углом при длине волны  $\lambda = 546 \text{ мкм}$  (см. ниже)

$$\begin{array}{cccccc} a, \text{ мкм} & b, \text{ мкм} & c, \text{ мкм} & d, \text{ мкм} (\eta^2)^{1/2} \cdot 10^4 & \delta \cdot 10^3 \\ 2,16 & 10,6 & 2,31 & 5,0 & 1,04 & 1,35 \end{array}$$

Корреляционные функции, полученные в результате преобразования Фурье интенсивности рассеяния поляризованного света, представлены на рис. 2.

Очевидно, как корреляционная функция плотности  $\gamma(r)$ , так и корреляционная функция ориентации  $f(r)$  представляет собой суперпозицию двух гауссовых функций. Рассчитанные графические корреляционные параметры находятся в согласии с размерами структурных элементов надмолекулярного порядка, рассчитанными на основе данных по дискретному рассеянию поляризованного света от исходных «полосатых» структур» [12].

Сравнение рассчитанных по рис. 2 корреляционных параметров, приведенное выше, свидетельствует о том, что корреляции плотности распространяются на значительно большие расстояния, чем корреляции ориентации. Таким образом, исследованный концентрированный раствор в известной степени сходен с закаленным расплавом кристаллизующегося полимера [9].

То обстоятельство, что  $\gamma(r)$  и  $f(r)$  могут быть представлены в виде суммы двух гауссовых функций, мы склонны считать следствием многокомпонентности системы, которая по своей природе является лиотропным жидким кристаллом, т. е. двухкомпонентной или даже трехкомпонентной системой. Как известно [16], в таких системах корреляционные функции представляют собой суперпозицию нескольких (двух или трех) членов.

### Выводы

1. В результате статистической интерпретации данных рассеяния поляризованного света получены количественные характеристики надмолекулярной структуры концентрированного раствора поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата в дихлоруксусной кислоте (неориентированного лиотропного жидкого кристалла).

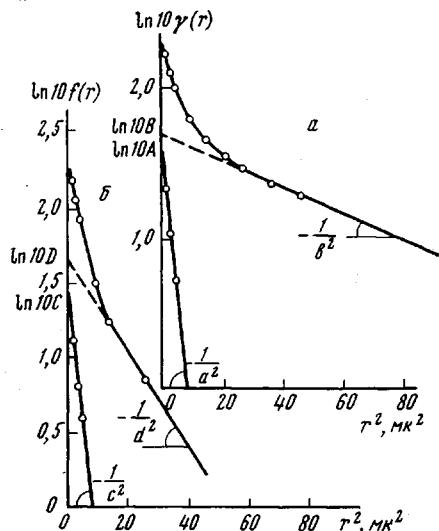


Рис. 2. Плотностная корреляционная функция  $\gamma(r)$  (а) и ориентационная корреляционная функция  $f(r)$  (б)

2. Определенные корреляционные параметры находятся в согласии с надмолекулярными характеристиками исследованной системы, полученными на основе модельного подхода.

3. Рассчитана средняя квадратичная флуктуация диэлектрической постоянной  $\langle \bar{\eta}^2 \rangle^{1/2}$  и средняя оптическая анизотропия раствора  $\delta$ .

4. Вид полученных корреляционных функций плотности и ориентации согласуется с аналогичными функциями для кристаллизующегося полимера в блоке (закаленный расплав).

5. Суперпозиция корреляционных функций может быть обусловлена многокомпонентностью системы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Zernicke, I. Prince, Z. Phys., 41, 184, 1927.
2. Н. С. Андреев, В. И. Аверьянов, Н. А. Войшвило, Труды III Всесоюзной конференции по стеклообразному состоянию, Ленинград, 1959, стр. 205.
3. И. М. Лишкиц, Г. И. Степанова, Ж. экспер. и теорет. физики, 33, 485, 1957.
4. И. В. Радченко, Успехи физ. н., 61, 249, 1957.
5. G. Kortleve, C. G. Vonk, Kolloid-Z. and Z. für Polymere, 225, 124, 1968.
6. P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys., 20, 518, 1949.
7. P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberger, J. Appl. Phys., 28, 679, 1957.
8. R. S. Stein, P. R. Wilson, J. Appl. Phys., 33, 1914, 1962.
9. A. F. M. Keijzers, J. J. van Aartsen, W. Prins, J. Appl. Phys., 36, 2874, 1965.
10. E. Beebe, R. H. Marchessault, J. Appl. Phys., 35, 3182, 1964.
11. M. C. A. Donkerloot, J. H. Gouda, J. J. van Aartsen, W. Prins, Recueil trav. chim., 86, 324, 1967.
12. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Молекулярная биология, 2, 89, 1968.
13. А. М. Бонч-Бруевич, Радиоэлектроника в экспериментальной физике, изд-во «Наука», 1966, стр. 553.
14. А. А. Мальцев, М. Е. Мисюревич, В. А. Коряжкин, В. М. Татевский, Приборы и техника эксперимента, 1956, № 2, 124.
15. R. S. Stein, J. J. Keane, J. Polymer Sci., 17, 21, 1955.
16. A. Peterlin, Makromolek. Chem., 87, 152, 1965.

---

#### APPLICATION OF METHOD OF CORRELATION FUNCTIONS TO STUDIES OF LIGHTSCATTERING BY CONDENSED POLYMERIC SYSTEMS

*L. G. Shaltyko, A. A. Shepelevskii, S. Ya. Frenkel*

#### Summary

Low angle polarized lightscattering by concentrated solutions of poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate has been studied using specially designed apparatus. Basing on the statistical treatment of the results correlation functions of density and orientation have been obtained, each of them being superposition of two Gaussian functions. The calculated correlation parameters are in accord with the supermolecular characteristics of the system obtained by the model approach. Mean square fluctuation of the dielectric constants and mean optical anisotropy of the solution have been calculated. The character of correlation functions coincides with similar functions obtained for crystallizable polymer in mass (quenched melt). Superposition of the correlation functions is probably due to multicomponent character of the system.

---