ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34 1992 № 7

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. О. В. Каллистов, И. Г. Силинская

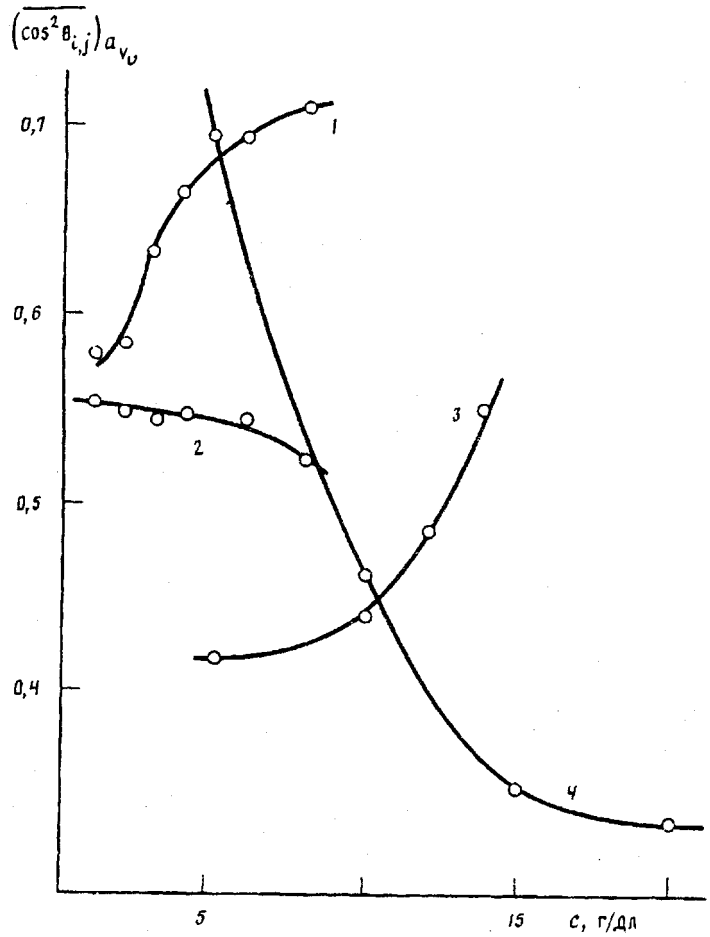
НОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОРЯДКА В МАКРОИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Предлагается использовать экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния поляризованного света от угла рассеяния θ для получения информации об упорядоченном состоянии надмолекулярных образований. Расчеты основываются на статистическом описании рассеяния света. Теория [1] позволяет экспериментально определяемые отношения Рэлея для анизотропной R_{H_v} и изотропной $R_{V_v} - \frac{4}{3} R_{H_v}$ компонент рассеяния связывать со структурными параметрами $\langle\eta^2\rangle$, δ^2 и a_{V_v}, a_{H_v} соответственно, средними квадратами флуктуаций поляризуемости, анизотропии радиусами корреляции флуктуаций поляризуемости и ориентации соотношениями

$$R_{H_v} = \frac{4}{15}\pi k_0\delta^2 \int_0^\infty f(r)\frac{\sin 2krs}{2krs} r^2\,dr$$

$$R_{V_v} - \frac{4}{3} R_{H_v} = 4\pi k_0^4 \langle\eta^2\rangle \int_0^\infty \gamma(r)\frac{\sin 2krs}{2krs} r^2\,dr,$$

где $k = k_0 n$, n — средний показатель преломления среды, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 — длина волны света в вакууме, $s = \sin\theta/2$, $f(r)$ и $\gamma(r)$ — функции корреляции флуктуации ориентации и поляризуемости соответственно, экспериментально определяемые фурье-преобразованием. Эти функции могут быть разного вида [2]. Для сред со случайными флуктуациями поляризуемости и не очень большими размерами рассеивающих элементов обычно используют экспоненциальный вид $f(r) = e^{-r/a_{H_v}}$ и $\gamma(r) = e^{-r/a_{V_v}}$. Согласно теории, функция корреляции f может быть связана с углом θ_{ij} между главными оптическими осями двух произвольных элементов i и j и зависит только от их взаимного расстояния r: $f(r) = \frac{1}{2}\langle(3\cos^2\theta_{i,j} - 1)\rangle$. При параллельной ориентации главных осей ($\theta_{i,j} = 0$) $f(r) = 1$, для случайной ориентации ($\overline{\cos^2\theta_{i,j}} = {}^1/_3$) $f(r) = 0$. Используя в нашем случае экспоненциальный вид функции корреляции и, предполагая, что $(\overline{\cos^2\theta_{i,j}})_{a_{V_v}}$ ищется на расстоянии $r = a_{V_v}$, имеем



Зависимости $(\overline{\cos^2\theta_{i,j}})_{a_{V_v}}$ от концентрации для растворов образцов поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты ($M = 85 \cdot 10^3$) (*1*) и поли(4,4'-фенилен)-пиромеллитамидокислоты ($M = 32 \cdot 10^3$) (*2*) в ДМФА, цианэтилцеллюлозы (СП-170, степень замещения 2,95) в ацетоне (*3*), метилцеллюлозы (СП-162, степень замещения 1,78) в воде (*4*). Радиусы корреляции поляризуемости этих образцов в растворе были на порядок выше радиусов инерции изолированных макроцепей [4], что указывает на надмолекулярный уровень полученных характеристик

$$(\overline{\cos^2\theta_{i,j}})_{a_{V_v}} = \frac{1}{3}\left(1 + 2e^{-a_{V_v}/a_{H_v}}\right),$$

где a_{V_v} и a_{H_v} экспериментально определяются из угловых зависимостей изотропной и анизотропной компонент рассеяния.

Это соотношение в отличие от традиционных, усредняемых по всему рассеивающему объему, позволяет производить оценку средней степени ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов объема, находящихся в пределах конкретной области, ограниченной радиусом корреляции флуктуации поляризуемости как на молекулярном (при концентрации $c \to 0$), так и на надмолекулярном уровнях [2]. На рисунке приведены концентрационные зависимости $(\overline{\cos^2\theta_{i,j}})_{a_{V_v}}$ для растворов полимеров, различающихся жесткостью основной цепи и способных к образованию мезоморфных структур в растворе. Кривые *3* и *4* относятся к системам, обра-

зующим жидкокристаллический [3] и поликристаллический [4] порядок. Для растворов полиамидокислот (кривые *1* и *2*) мезоморфного состояния в умеренно концентрированных растворах мы не наблюдали. Однако значения $(\cos^2\theta_{i,j})_{a_{V_v}}$ и характер их зависимости от концентрации существенно различаются, отражая различную жесткость основных цепей этих полимеров [5] и бо́льшую способность к кристаллизации в твердом состоянии поли-(4,4′-фенилен)пиромеллитамидокислоты [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stein R. S., Wilson P. R.*//J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. P. 1914.
2. *Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В.*//Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
3. *Кривобоков В. В., Каллистов О. В., Лаврентьев В. К., Струнников А. Ю., Куценко Л. И., Сидорович А. В., Френкель С. Я.*//Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 604.
4. *Петропавловский Г. А., Каллистов О. В., Васильева Г. Г., Волкова Л. А., Наследов Д. М.*//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 3. С. 709.
5. *Kallistov O. V., Svetlov Y. E., Silinskaya I. G., Kudriavtsev V. V., Koton M. M.*//Europ. Polym. J. 1982. V. 18. № 12. P. 1103.
6. *Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И.*//Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, Санкт-Петербург

Поступило в редакцию
23.09.91