

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕН(C_{60})СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛОВ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2008 г. В. Т. Лебедев*, Л. В. Виноградова**, Gy. Török***

*Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константина Российской академии наук
188300 Гатчина, Ленинградская обл.

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Research Institute for Solid State Physics and Optics
POB-49, 1525 Budapest, Hungary

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.
Принята в печать 12.02.2008 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в растворах в бензole исследованы структурные особенности звездообразных прото(H)- и дейтеро(D)-полистиролов с фуллереном C_{60} в качестве центра ветвления. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками линейных ПС с ММ, равной ММ луча в звездообразных макромолекулах. Определены ММ звездообразных полимеров. Установлена гексафункциональность их центра ветвления. При относительно низкой концентрации звездообразных полимеров в растворах проявляются эффекты исключенного объема, обусловленные присутствием областей с повышенной плотностью в центре макромолекулы. Методом фурье-преобразования сечения рассеяния получены пространственные корреляционные функции, на основании которых установлено регулярное строение "звезд". Сделаны выводы о локальных корреляциях звеньев в пределах отдельного луча, усредненных корреляциях между звеньями соседних лучей в пределах отдельной "звезды". На основании анализа пространственных корреляций показано, что центры масс лучей расположены по ортогональным осям, проходящим через C_{60} -центр ветвления звездообразной макромолекулы.

ВВЕДЕНИЕ

Звездообразные полимеры регулярной структуры представляют значительный интерес в связи с возможностью получения на их основе материалов с высокоупорядоченной морфологией. В ряду таких полимеров особого внимания заслуживают звездообразные полимеры, у которых центром ветвления служит фуллерен C_{60} . В фуллерен(C_{60})содержащих звездообразных ПС обнаружены нелинейные оптические свойства, способность к ограничению лазерного излучения [1, 2]. На основе этих же полимеров получены пленки с морфологией "пчелиных сот" [3, 4]. Оптические и электрооптические свойства пленок из звездообразных полимеров с лучами из ПС и ПММА на C_{60} -центре ветвления использованы при изготовлении оптических устройств [5].

E-mail: vlebedev@mail.pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

При направленном синтезе звездообразных полимеров методами анионной полимеризации благодаря малым размерам и высокой симметрии C_{60} -центра ветвления потенциально могут образовываться макромолекулы, по структуре приближающиеся к "идеальным" моделям звездообразных полимеров. В реальных условиях вследствие многостадийности процессов формирования звездообразных полимеров, неизбежно сопровождающихся экспериментальными погрешностями, получение высокооднородных структур не всегда возможно. Несмотря на то, что уже синтезировано значительное число звездообразных гомо- и гибридных фуллеренсодержащих полимеров, надежные исследования структуры таких полимеров весьма ограничены. Так, в работах [6, 7] для характеристики звездообразных ПС использованы методы светорассеяния, седиментации и диффузии. Молекулярные свойства звездообразных поли-2-винилпиридинов [8] и гетеролучевых по-

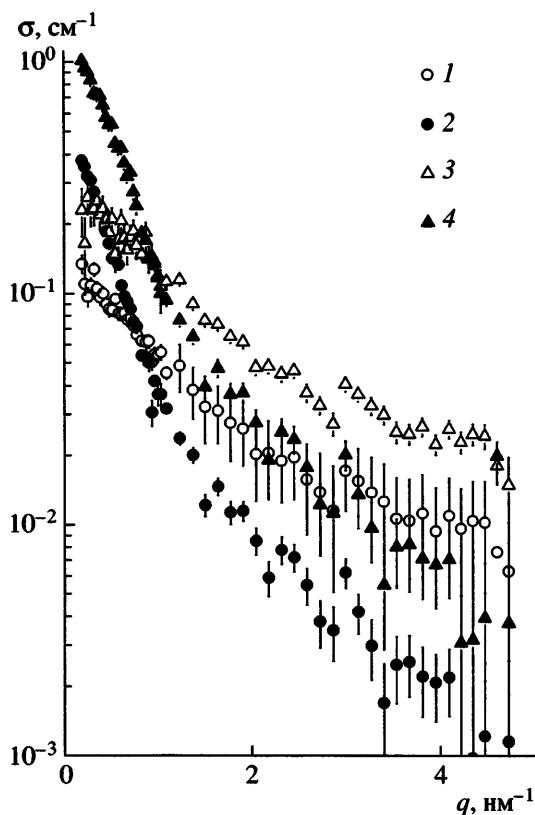


Рис. 1. Сечения нейтронного рассеяния для растворов протонированных линейного (1) и звездообразного (2) полистиролов в дейтеробензole; дейтерированных линейного (3) и звездообразного (4) ПС в протобензole. $T = 20^\circ\text{C}$, концентрация $c = 0.01 \text{ г}/\text{см}^3$.

лимеров с лучами из ПС и поли-*трем*-бутилметакрилата на общем C_{60} -ядре [9] исследованы диффузионно-вискозиметрическим методом. Данные работ [6–9] показали, что гидродинамические характеристики указанных полимеров по сравнению со свойствами их линейных аналогов изменяются в соответствии с особенностями архитектуры макромолекул.

Для изучения структуры полимеров на наноскопическом уровне возможности классических гидродинамических методов ограничены. Однако такая информация может быть получена с помощью высокочувствительных дифференциальных и интегральных методов рассеяния нейтронов, использующих невозмущающее изотопное контрастирование полимера без изменения его химической природы. В предшествующих работах [10, 11] представлены данные по изучению методами нейтронного рассеяния влияния фуллерена C_{60} как центра ветвления на динамические свойства

звездообразных ПС в блоке и формирование nano- и мезоструктур в растворах. Цель настоящей работы – изучение молекулярных характеристик и особенностей тонкой структурной организации звездообразных фуллеренсодержащихproto(H)-ПС и дейтеро(D)-ПС в растворах на наномасштабном уровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

Звездообразные фуллеренсодержащие ПС получали методом гравитации фуллерена C_{60} “живущими” цепями ПС с противоионом лития (полистириллитий, ПСЛ) в смеси бензол–толуол при комнатной температуре при соотношении реагентов ПСЛ : $\text{C}_{60} = 6 : 1$ [12, 13]. Синтез линейных ПСЛ-предшественников, использованных в качестве лучей в звездообразных полимерах, осуществляли методом анионной полимеризацииproto(H)- и дейтеро(D)-стирола в бензole по методике [14].

Полимеры высаждали в метанол и сушили в вакууме.

Методика нейтронных исследований

Для нейтронных исследований растворы протонированных (H) звездообразных и линейных ПС готовили в дейтеробензole, а дейтерированных (D) полимеров – в протобензole при 20°C . Концентрация c полимеров в растворах составляла $0.01 \text{ г}/\text{см}^3$. Малоугловое рассеяние нейтронов измеряли на дифрактометре “Yellow submarine” (Нейтронный центр, Будапешт, Венгрия) в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.2\text{--}5 \text{ нм}^{-1}$, где θ – угол рассеяния, длина волны $\lambda = 0.355 \text{ нм}$, ширина спектра $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$. Диапазон импульсов отвечал пространственным масштабам $1/q \sim (0.2\text{--}5) \text{ нм}$, т.е. от размера звена цепи полимера до диаметра макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивность рассеяния нейтронов измеряли в растворах (H, D) линейных и (H, D) звездообразных полимеров в дейтеро- и протобензole. Сечение рассеяния σ для растворов полимеров определяли в расчете на 1 см^3 (рис. 1). Нормировку интенсивностей рассеяния проводили на данные для стандарта (слой H_2O толщиной 1 мм с известным сечением рассеяния).

Анализ нейтронного рассеяния в приближении Гинье

При описании рассеяния нейtronов в области малых импульсов $q \leq 1 \text{ нм}^{-1}$ и оценке молекулярных параметров исследуемых объектов наиболее общим является приближение Гинье [15]. Данные гинье-приближения сечений рассеяния нейtronов σ для растворов (Н и D) звездообразных и линейных ПС в дейтеро- и протобензole при 20°C представлены на рис. 2. Чтобы оценить радиус инерции макромолекул R_G и ММ (M), проводили анализ рассеяния в области малых импульсов $q \leq 1 \text{ нм}^{-1}$ для сечений рассеяния σ в единицу телесного угла Ω :

$$\sigma = d\sigma(q)/d\Omega = \sigma_0 \exp[-(qR_G)^2/3] \quad (1)$$

Параметры R_G и M связаны с сечением $\sigma = \sigma_0$ в пределе малых импульсов [15] формулой

$$\sigma_0 = K^2 \varphi M / N_A \rho, \quad (2)$$

где K – фактор контраста по плотности длины когерентного рассеяния для полимера в растворе, φ – объемная доля полимера, $M/N_A \rho = V_d$ – сухой объем макромолекулы, ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Гинье-приближение корректно при определении параметров R_G и M макромолекул в разбавленных растворах и выполняется для линейного ПС при его объемном содержании в растворе $\varphi \approx 1\%$. При такой же объемной концентрации полимерных “звезд” в растворах их исключенный объем выше сухого объема полимера. Это обусловлено существованием градиента концентрации, направленного от центра “звезды” к периферии. Внутри “звезд” существует осмотическое давление, которое вызывает их отталкивание при контакте. Полагая, что ядро звездообразной макромолекулы недоступно для проникновения лучей других “звезд”, а его диаметр соответствует удвоенному радиусу инерции “звезды”, в функции рассеяния σ , включающей квадрат форм-фактора звезды

$$F^2(q) = \exp[-(qR_{Gst})^2/3] \quad (3)$$

(подстрочный индекс *st* здесь и далее относится к звездообразным полимерам) следует учесть также и структурный фактор $S(q)$:

$$\sigma = d\sigma(q)/d\Omega = \sigma_0 F^2(q) S(q) \quad (4)$$

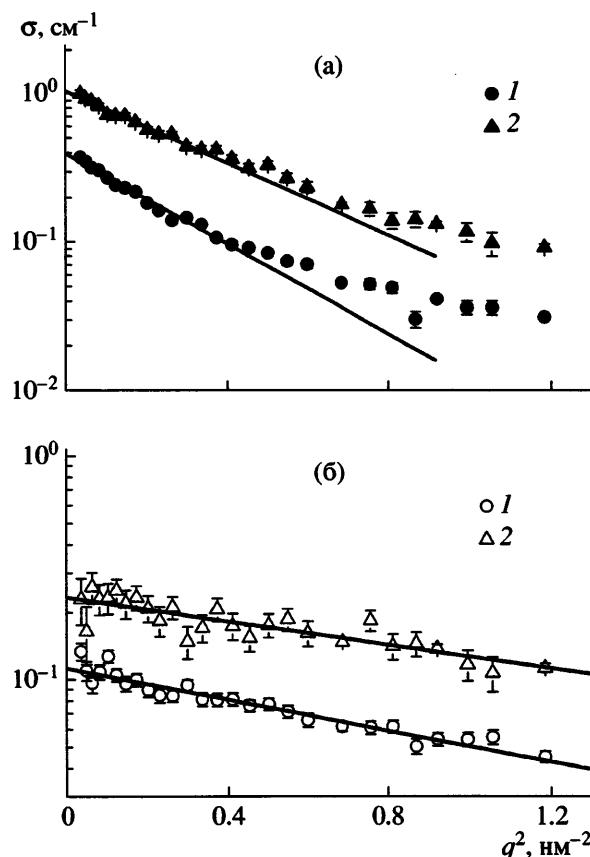


Рис. 2. Аппроксимация данных нейтронного рассеяния по Гинье [15] для растворов звездообразных (а) и линейных (б) протонированных (1) и дейтерированных (2) ПС в дейтеро- и протобензole соответственно.

$$S(q) = [1 + 8\psi\Phi(z)]^{-1} \quad (5)$$

В формулу (5) входит величина радиуса инерции “звезды” R_{Gst} , суммарный исключенный объем ансамбля из N звездообразных макромолекул в 1 см^3 раствора $\psi = V_{ex}N$, где $V_{ex} = (4\pi/3)R_{Gst}^3$ – исключенный объем “звезды” (подстрочный индекс *ex* относится к исключенному объему).

Функция $\Phi(z) = (3/z^3)[\sin(z) - z\cos(z)]$ аргумента $z = 2R_{Gst}q$ (из формулы (5)) является форм-фактором сферы радиуса $2R_{Gst}$ [15, 16]. Величина N равна отношению массовой концентрации c к массе одной макромолекулы m , $N = c/m$, где m определяется ММ и числом Авогадро N_A , $m = M/N_A$. С учетом сечения рассеяния $\sigma_0 = K^2cm/\rho^2$, пропорционального массе m , получена зависимость параметра ψ от сечения σ_0 и радиуса инерции R_{Gst} :

Таблица 1. Параметры сечений рассеяния для растворов и молекулярные характеристики линейных Н-ПС и D-ПС и звездообразных полимеров $(\text{H-ПС})_f C_{60}$ и $(\text{D-ПС})_f C_{60}$

| Полимеры | $\sigma_e, \text{см}^{-1}$ | $R_{Ge}, \text{нм}$ | $\sigma_0, \text{см}^{-1}$ | $R_G, \text{нм}$ | $M \times 10^{-3}$ | f |
|--------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|------------------|--------------------|---------------|
| Н-ПС | 0.114 ± 0.003 | 1.55 ± 0.05 | 0.114 ± 0.003 | 1.55 ± 0.05 | 4.4 ± 0.1 | — |
| $(\text{H-ПС})_f C_{60}$ | 0.406 ± 0.007 | 3.24 ± 0.04 | 0.699 ± 0.020 | 4.60 ± 0.15 | 27.1 ± 0.8 | 6.1 ± 0.2 |
| D-ПС | 0.236 ± 0.011 | 1.35 ± 0.08 | 0.236 ± 0.011 | 1.35 ± 0.08 | 6.5 ± 0.3 | — |
| $(\text{D-ПС})_f C_{60}$ | 1.074 ± 0.031 | 2.89 ± 0.08 | 1.277 ± 0.038 | 3.22 ± 0.13 | 35.4 ± 0.9 | 5.4 ± 0.3 |

$$\psi = V_{ex} c^2 K^2 / \rho^2 \sigma_0, \quad V_{ex} = (4\pi/3) R_{Gst}^3 \quad (6)$$

При расчетах использовано значение плотности Н-ПС $\rho_{(\text{H})} = 1.05 \text{ г/см}^3$. Плотность D-ПС оценивается величиной $\rho_{(\text{D})} = 1.13 \text{ г/см}^3$.

В области малых импульсов функция рассеяния $\sigma = \sigma_0 F^2(q) S(q)$ удовлетворяет приближению Гинье $\sigma = \sigma_0 \exp[-(qR_{Ge})^2/3]$ с экспериментальными параметрами σ_e, R_{Ge} (подстрочный индекс e относится к экспериментальным данным), зависящими от исключенного объема:

$$\begin{aligned} \sigma_e &= \sigma_0 / [1 + 8\psi], \\ R_{Ge} &= R_G \{1 - (48/5)\psi / [1 + 8\psi]\}^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

Аппроксимацией экспериментальных данных по формуле Гинье получены значения σ_e, R_{Ge} , а с помощью уравнений (7) определены сечения рассеяния σ_0 и радиусы инерции звездообразных макромолекул R_G (табл. 1).

Для нахождения ММ полимеров рассчитаны факторы контраста Н- и D-полистирола в дейтеро- и протобензole соответственно, равные $K_{(\text{H})} = 4.14 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $K_{(\text{D})} = 5.27 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ по данным о когерентных длинах рассеяния ядер элементов в составе полимеров и растворителя [17]. Из отношений ММ “звезд” M_{st} к массе луча M_a (индекс a относится к лучам в “звезде”) была определена функциональность звезд, $f = M_{st}/M_a \sim 6$ (табл. 1), что согласуется с данными молекулярной гидродинамики [6, 7].

Сравнение радиусов инерции линейных и звездообразных макромолекул показывает, что изотопное замещение приводит к сжатию макромолекул. Это сопровождается ухудшением растворимости полимеров.

В приближении Гинье звездообразные макромолекулы рассматриваются как частицы с непроп-

ниаемым центральным ядром с радиусом $\sim R_{Gst}$, которое включает молекулу фуллерена C_{60} и ближайшие фрагменты полимерных лучей. Поэтому в рассеянии на ансамбле частиц проявляются эффекты исключенного объема, определяющие поведение структурного фактора системы на масштабах размера частицы, т.е. в области малых импульсов $q \leq \pi/R_{Gst}$.

Анализ нейтронного рассеяния в приближении Бенуа

В области больших импульсов ($q > \pi/R_{Gst}$) рассеяние нейтронов несет информацию о цепном строении макромолекул. Поэтому в качестве следующего приближения в настоящей работе был выбран закон рассеяния для звездообразных молекул в виде функции Бенуа (F_B^2) [18]:

$$F_B^2(q) = (2/x^2)[(f/2)(f-1)\exp(-2x/f) - f(f-2)\exp(-x/f) + x + (f/2)(f-3)] \quad (8)$$

Входящая в функцию Бенуа переменная $x = (qR_{Gst})^2 f^2 / (3f-2)$ зависит от импульса q , радиуса инерции звездообразной макромолекулы R_{Gst} и числа ее лучей f .

При контакте “звезд” в растворе возникают эффекты исключенного объема, поэтому в выражение для сечения рассеяния раствора $\sigma(q) = \sigma_{0st} F^2(q) S(q)$ включен структурный фактор $S(q) = [1 + 8\psi\Phi(2rq)]^{-1}$. В формулу, описывающую структурный фактор $S(q)$, входит величина минимально возможного расстояния между центрами звезд $2r$ (r – радиус ядра звездообразной макромолекулы), являющаяся свободным параметром, определяемым из аппроксимации данных функцией $\sigma(q)$. Суммарный исключенный объем $\psi = V_{ex} c^2 K^2 / \rho^2 \sigma_{0st}$ пропорционален исключенному объему одной звезды $V_{ex} = (4\pi/3)r^3$. С помощью этого приближения определяли не только радиу-

сы инерции и функциональности звезд, но и радиусы ядра макромолекулы. Для расчетов использовали сечение рассеяния в пределе малых импульсов $\sigma_{0st} = f\sigma_{0ps}$, где σ_{0ps} – сечение рассеяния, полученное для линейных полистиролов (подстрочный индекс ps относится к ПС) (табл. 1).

Функция рассеяния с учетом структурного фактора $S(q)$ описывает данные рассеяния во всем экспериментальном диапазоне импульсов (рис. 3) при подгоночных параметрах, приведенных в табл. 2. Величины R_{Gst} , M_{st} и функциональность f звездообразных макромолекул (табл. 2) в пределах погрешности измерения согласуются с данными, полученными в приближении Гинье (табл. 1). Однако приближение Бенуа более точное и может быть применено к результатам во всем q -диапазоне на масштабах от размера звена цепи до диаметра звездообразной макромолекулы.

Параметры звездообразных полимеров r и R_{Gst} (табл. 2) свидетельствуют о том, что звездообразные ПС в растворе ведут себя как плотные частицы с непроницаемым для других макромолекул центральным ядром, радиус которого близок к радиусу инерции звездообразной макромолекулы. У протонированных звездообразных полимеров, обладающих лучшей растворимостью по сравнению с дейтероаналогами, радиус ядра r меньше радиуса инерции частицы, $r/R_{Gst} \sim 0.9$. У дейтерированных “звезд” соотношение обратное, радиус ядра превосходит значение радиуса инерции, $r/R_{Gst} \sim 1.1$, что характеризует их как более однородные частицы (для однородной сферы $r/R_{Gst} \sim 1.3$ [16]). Следует отметить следующее: в растворе протонированных “звезд” суммарный исключенный объем равен 6%, а для дейтерированных “звезд” – 5%, что соответственно в 6 и 5 раз выше сухого объема полимера, составляющего 1%.

Радиус инерции “звезды” $R_{Gst} = [(3f - 2)/f]^{1/2} R_{Ga}$ определяется ее функциональностью f и радиусом инерции луча R_{Ga} . Из этого соотношения найдены радиусы инерции протонированных и дейтерированных лучей, равные $R_{Ga}^{(H)} \sim 2.8$ нм и $R_{Ga}^{(D)} \sim 2.3$ нм. Диаметр лучей (среднеквадратичное расстояние между концами), который составляет $d_a^{(H)} = \sqrt{6}R_{Ga}^{(H)} \sim 6.8$ нм $\sim R^{(H)}$, $d_a^{(D)} = \sqrt{6}R_{Ga}^{(D)} \sim$

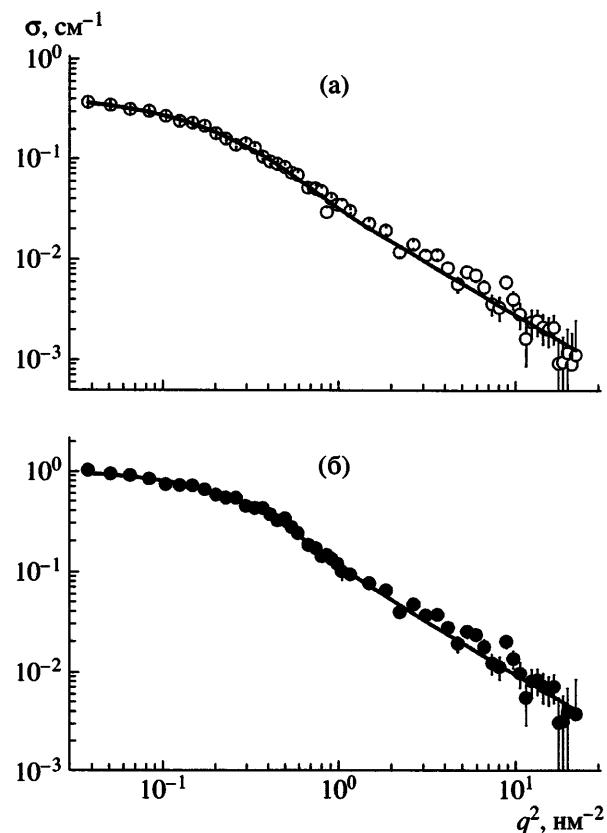


Рис. 3. Аппроксимация данных нейтронного рассеяния функцией Бенуа [18] с учетом структурного фактора для звездообразных протонированных (а) и дейтерированных (б) ПС в дейтеро- и протобензоле соответственно.

~ 5.5 нм $\sim R^{(D)}$, представляет собой характерный радиус “звезд” $R^{(H)}$ и $R^{(D)}$.

Особенности строения звездообразных полимеров

Особенности строения звездообразных фуллеренсодержащих ПС наглядно проявляются при анализе нейтронного рассеяния в графическом представлении данных по Кратки [18]. На рис. 4 представлены зависимости сечений рассеяния, умноженных на квадрат импульса ($q^2\sigma$), от импульса q для Н и D линейных и звездообразных

Таблица 2. Параметры звездообразных полимеров, полученные при аппроксимации экспериментальных данных функцией Бенуа

| Полимеры | R_{Gst} , нм | f | $M_{st} \times 10^{-3}$ | r , нм |
|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| (Н-ПС) C_{60} | 4.54 ± 0.07 | 5.82 ± 0.16 | 25.6 ± 0.6 | 3.90 ± 0.19 |
| (Д-ПС) C_{60} | 3.69 ± 0.04 | 6.18 ± 0.13 | 40.2 ± 2.0 | 4.18 ± 0.24 |

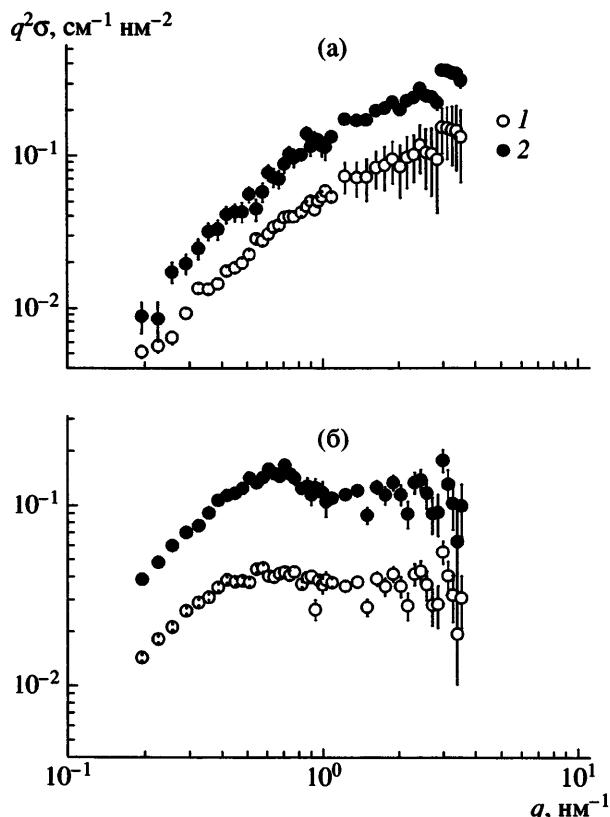


Рис. 4. Представление данных нейтронного рассеяния по Кратки [18] для линейных (а) и звездообразных (б) протонированных (1) и дейтерированых ПС (2).

полимеров. Для линейных полимеров зависимости ($q^2\sigma$) от импульса q имеют монотонный характер (рис. 4а). В случае звездообразных полимеров на кривых наблюдается максимум при $q_{max} \sim 0.6-0.7 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 4б). Как известно [18], не-монотонное (с экстремумом) поведение функции $q^2\sigma(q)$ характерно для звездообразных полимеров, причем максимум проявляется при функцио-

Таблица 3. Параметры сечений рассеяния (A и D) для растворов линейных и звездообразных полимеров при аппроксимации экспериментальных данных степенной функцией $\sigma(q) = A/q^D$

| Полимеры | $A \times 10^3, \text{ см}^{-1}$ | D |
|---------------------|----------------------------------|-----------------|
| Н-ПС | 52.1 ± 1.1 | 1.14 ± 0.07 |
| $(\text{Н-ПС})C_60$ | 37.2 ± 0.6 | 2.07 ± 0.04 |
| Д-ПС | 128.8 ± 2.3 | 1.21 ± 0.02 |
| $(\text{Д-ПС})C_60$ | 121.7 ± 2.3 | 2.10 ± 0.05 |

нальности “звезд” $f \sim 4$ [18]. При увеличении f амплитуда пика растет, а его ширина уменьшается [18], что свидетельствует об усилении пространственных корреляций между лучами.

Положение максимума позволяет определить радиус инерции “звезды” R_{Gsr} . Так, по результатам работы [18], при $f \sim 6$ значение $q_{max} \sim 2.3/R_{Gsr}$. Из наших экспериментальных данных для изученных звездообразных полимеров найдено, что соотношение $q_{max} \sim 2.7/R_{Gsr}$, т.е. константа превышает указанную выше величину (2.3). Этот факт можно объяснить тем, что лучи “звезд”, присоединенные к центру C_{60} , имеют большие размеры, чем свободные цепи линейного ПС той же массы. При сопоставлении радиусов инерции свободных линейных ПС (табл. 1) и лучей в звездообразных макромолекулах видно, что размер прото- и дейтеролучей в ~ 1.6 и ~ 1.4 раза выше по сравнению с аналогичными параметрами их свободных линейных аналогов. Из этого следует, что в растворе Н- и Д-“звезды” с центром ветвления C_{60} имеют объем, увеличенный в ~ 6 и 4 раза по сравнению с тем, что можно было бы ожидать, исходя из размеров линейных ПС с ММ луча в тех же условиях, исходя из модели Бенуа.

Полученные данные для звездообразных макромолекул были сопоставлены с результатами исследования конформации лучей. При импульсах порядка обратного размера сегмента сечение рассеяния для линейных и звездообразных полимеров описывается степенной функцией $\sigma(q) = A/q^D$. Параметр A зависит от фактора контраста и концентрации полимера в растворе. Показатель D характеризует конформационные свойства цепи полимера. На рис. 5 приведены аппроксимации сечений рассеяния степенными функциями. Параметры сечений рассеяния даны в табл. 3.

На масштабах $1/q \leq L_s \sim 2 \text{ нм}$, где L_s – размер сегмента цепи, конформационные свойства лучей “звезд” и линейных аналогов существенно различаются. Линейные цепи в хорошем растворителе (бензол) вытянутые, что видно из величины параметра $D \sim 1.1-1.2$, близкой к значению $D = 1$ для полностью вытянутой цепи [16, 18]. Напротив, конформации лучей в “звездах” близки к конформациям гауссовых цепей даже для фрагментов сегментального масштаба. Несмотря на это, размеры лучей, связанных с ядром, превышают размеры свободных линейных цепей той же длины.

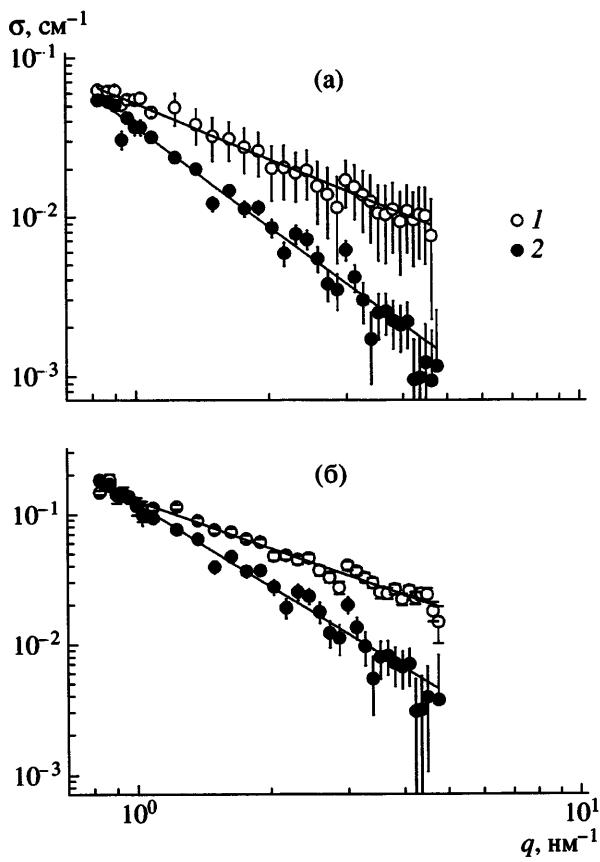


Рис. 5. Аппроксимация сечений рассеяния $\sigma(q)$ степенной функцией для протонированных (а) и дейтерированых (б) линейных (1) и звездообразных ПС (2).

Отсюда следует логический вывод, что лучи представляют собой последовательности областей сегментального масштаба L_b , выстроенных по радиальному направлению r согласно модели Дауда–Коттона [19]:

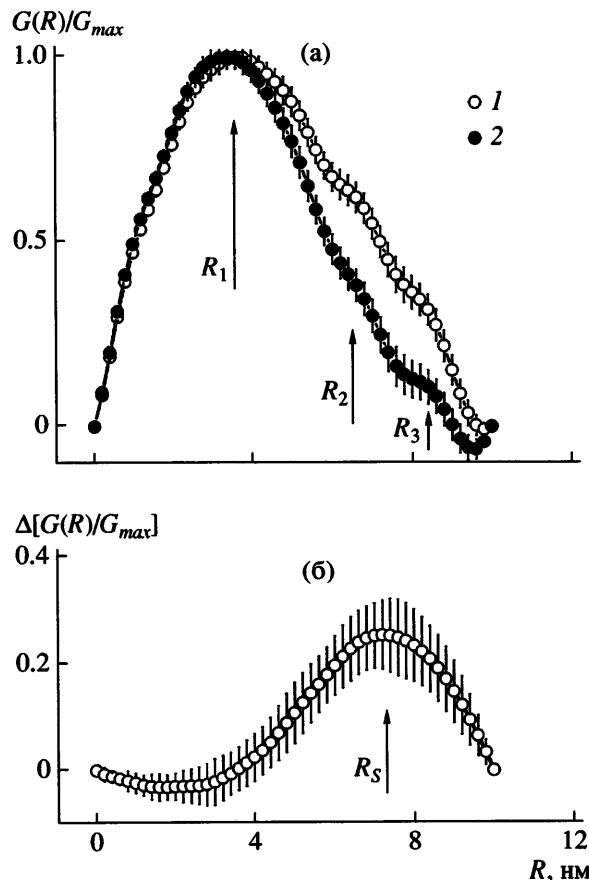
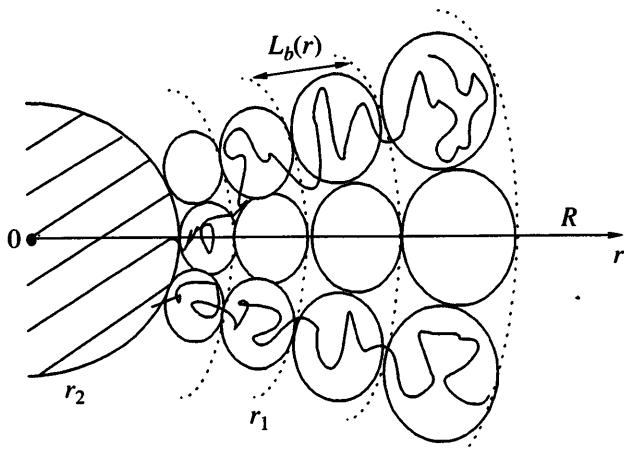


Рис. 6. Зависимость корреляционных функций рассеяния протонированных (1) и дейтерированных (2) звездообразных ПС (а) и разности указанных функций (б) от радиуса R .

Здесь R – внешний радиус “звезды”, r_2 – радиус ядра, r_1 – граница одного из сферических слоев толщиной L_b .

Это обстоятельство является причиной наблюдаемого увеличения диаметра “звезд” в растворе относительно размеров, которые имели бы такие “звезды” при отсутствии радиального упорядочения сегментов лучей. Реальные звездообразные макромолекулы ПС по размерам значительно больше “звезд”, соответствующих модели Бенуа. Ранее подобную закономерность наблюдали лишь для звезд с высокой степенью ветвления ~ 100 [19].

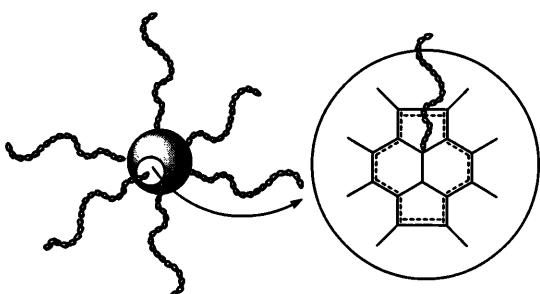
Корреляционные функции нейтронного рассеяния в реальном пространстве

Особенности строения “звезд” были установлены путем фурье-преобразования данных ней-

тронного рассеяния из пространства импульсов в реальное пространство с помощью пакета программ ATSAS [20]. Корреляционные функции $\chi(R)$ [16] были получены для Н- и D-“звезд” в зависимости от радиуса молекулярных корреляций R . Эти функции, умноженные на фактор R^2 , $\chi(R)R^2 = G(R)$, представлены рис. 6а. Функции $G(R)$ нормированы на собственные значения в максимуме. На масштабах $R \leq R_c = R_{Ga}/\sqrt{3} \sim 1.5$ нм, где R_c – радиус корреляции лучей, поведение функции $G(R)$ близко к линейному и подчиняется зависимости

$$G(R) \sim RR_c \exp(-R/R_c) \approx RR_c[1 - R/R_c],$$

отвечающей закону рассеяния Зимма $\sigma(q) = \sigma_0/[1 + (R_c q)^2]$ [16]. На масштабах порядка радиуса инерции “звезды” на зависимостях $G(R)$ наблюдается главный максимум при $R \sim R_1 \sim 4$ нм (рис. 6а), что согласуется с представлениями о звездообразной макромолекуле как квазисферической частице с радиусом ~ 4 нм. В области значений радиусов, превышающих радиус инерции “звезды”, видны менее отчетливые максимумы при $R_2 \sim 6.5$ нм и $R_3 \sim 8.5$ нм (рис. 6а). Первый из них отражает корреляции между центрами масс соседних лучей, а второй – диаметрально противоположных лучей. При расположении центров масс шести лучей на ортогональных осях координат (X, Y, Z), проходящих через центр ветвления, расчетное отношение R_3/R_2 должно составлять $\sqrt{2}$. Экспериментальное значение отношения R_3/R_2 близко к 1.3 (рис. 6а), что сопоставимо с расчетным значением R_3/R_2 . Таким образом, данные, полученные методом рассеяния нейтронов в виде пространственных корреляций лучей, убедительно подтверждают структуру “звезды” с симметричным расположением шести лучей по ортогональным осям относительно C_{60} -центра ветвления. Это полностью соответствует представлениям о механизме образования регулярных звездообразных шестилучевых полимеров [6, 7, 12]:



Сравнение корреляционных функций для Н- и D-звездообразных полимеров, представленное на рис. 6б, позволяет судить о взаимодействии звезд в растворе. Зависимость разности (рис. 6б)

$$\Delta[G(R)/G_{max}] = G^{(H)}(R)/G_{max}^{(H)} - G^{(D)}(R)/G_{max}^{(D)}$$

от радиуса имеет широкий максимум на масштабе $R_S \sim 7.5$ нм, положение которого характеризует расстояние R_S между парой “звезд” при их контакте в растворе. Величина R_S соответствует найденному ранее значению удвоенного радиуса плотного ядра в центре звезды ($r \sim 4$ нм, табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода малоуглового нейтронного рассеяния предоставляет более широкие возможности исследования полимеров сложной организации по сравнению с классическими гидродинамическими методами. С его помощью можно не только оценивать молекулярные массы и функциональность звездообразных макромолекул, но и наблюдать тонкие структурные эффекты на пространственных масштабах сегмента, отдельного луча и макромолекулы в целом, фиксировать корреляции между звеньями соседних лучей в пределах отдельной “звезды”, а также устанавливать упорядоченность в расположении центров масс соседних и диаметрально противоположных лучей и наблюдать корреляционные эффекты при взаимодействии “звезд” в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koudoumas E., Konstantaki M., Mavromanolakis A., Couris S., Ederle Y., Mathis C., Seta P., Leach S. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 335. P. 533.
2. Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., Leach S. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2071.
3. Francois B., Ederle Y., Mathis C. // Synth. Met. 1999. V. 103. P. 2362.
4. Stensel M.H., Davis T.P., Fane A.G. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2090.
5. Lee T.-W., Park O., Kim J., Kim Y.Ch. // Chem. Mat. 2002. V. 14. P. 4281.
6. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.

7. Weber V., Duval M., Ederle Y., Marhis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
8. Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1664.
9. Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амиаров К.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
10. Lebedev V.T., Torok Gy., Cser L., Orlova D.N., Sibilev A.I., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Sibilev A.I. // Appl. Phys. A. (Suppl.) 2002. V. 74. P. 475.
11. Török Gy., Lebedev V.T., Cser L., Orlova D.N., Gy. Kali, Sibilev A.I., Alexeev V.L., Bershtein V.A., Budtov V.P., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu. // Physica B. 2001. V. 297. P. 45.
12. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4262.
13. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвино-ва Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
14. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
15. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. New York: Wiley; London: Chapman and Hall, 1955.
16. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
17. Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26.
18. Rawiso M. // J. phys. (France). IV. 1999. V. 9. P. 174.
19. Daoud M., Cotton J.P. // J. phys. (France). 1982. V. 43. P. 531.
20. Svergun D.I. // J. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.

Structural Features of Star-Shaped Fullerene (C_{60})-Containing Polystyrenes: Neutron Scattering Experiments

V. T. Lebedev^a, L. V. Vinogradova^b, and Gy. Török^c

^a Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences,
Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^c Research Institute for Solid State Physics and Optics,
POB-49, 1525 Budapest, Hungary

e-mail: vlebedev@mail.pripi.spb.ru

Abstract—Structural features of star-shaped polyprotostyrene and polydeuterostyrene containing fullerene C_{60} as a branching center have been studied by small-angle neutron scattering in benzene solutions. The results are compared with the corresponding characteristics of linear PSs, the molecular mass of which is equal to the molecular mass of one star arm in star-shaped macromolecules. The molecular masses of star-shaped polymers are estimated, and their branching center is shown to be hexafunctional. At relatively low concentrations of star-shaped polymers in solutions, one can observe excluded volume effects, which are related by the presence of regions with higher densities at the center of a macromolecule. Using the Fourier transform of the scattering cross section, three-dimensional correlation functions are obtained, and the regular structure of stars is proved. Conclusions about the local correlations of units within one star arm and averaged correlations between units of neighboring arms within a given star are derived. An analysis of three-dimensional correlations shows that the centers of mass of all star arms are directed along orthogonal axes passing through the C_{60} branching center of a star-shaped macromolecule.