

На правах рукописи

**Куклин Александр Иванович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРИСТЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО  
НЕЙТРОННОГО И РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка  
Объединенного института ядерных исследований

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук  
Горделий Валентин Иванович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук  
Осипов Владимир Андреевич

кандидат физико-математических наук  
Кривандин Алексей Владимирович

**Ведущая организация:** Петербургский институт ядерной физики  
им.Б.П.Константинова

Защита состоится “\_10\_” декабря\_\_\_ 2008 года в 16:30\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д.501.002.01 в Московском государственном  
университете по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.2,  
МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, аудитория ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2008г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.002.01  
при Московском государственном университете  
кандидат физико-математических наук

Т.В. Лапгинская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последние годы особое внимание уделяется нанодисперсным полимерным объектам, содержащим функционально значимые неоднородности различной структурной сложности. Это объясняется не только их широким применением в промышленности, но и тем, что это особый вид структурной организации материи, изучение которой стимулирует появление новых физических и физико-химических представлений о строении вещества. Не случайно, более половины новых материалов составляют полимеры. Более того, понимание физической химии и структуры полимеров позволяет по-новому подходить к решению многих проблем, связанных с биологией и других научных и практических задач. Особая роль здесь принадлежит нанодисперсным пористым полимерным объектам, содержащим функционально значимые неоднородности различной структурной сложности – дендримерам, полиэлектролитным и трековым мембранам.

В настоящее время дендримеры, получаемые в результате регулируемого синтеза, можно рассматривать как объекты исследований в сформировавшемся направлении – нанохимии, где они могут выступать в качестве реакторов для синтеза наночастиц металлов. Обсуждаются перспективы медицинского применения дендримеров. Однако представление о внутренней пространственной структуре дендримерных макромолекул остается в значительной степени противоречивым. Так, интенсивно обсуждается вопрос о существовании области с пониженной плотностью внутри дендримерной молекулы. Ряд экспериментальных и теоретических работ свидетельствуют в пользу существования таких областей, тогда как результаты других работ приводят к выводу об однородной и плотной внутренней структуре дендримеров.

Другие типы полимеров – полиэлектролитные и трековые мембраны. Полиэлектролитные мембраны - ключевые элементы экологически чистых топливных элементов, которые широко применяются. Для создания эффективных топливных элементов важно понять структурную организацию и механизм работы полиэлектролитных мембран. Но описание структуры до сих пор является предметом научной дискуссии. Трековые мембраны находят своё применение в промышленности, медицине и научных исследованиях. Основная характеристика трековых мембран – распределение пор по размерам. Одной из целей исследований и разработок в этой области является создание монодисперсных трековых мембран. В случае обнаружения монодисперсных (по распределению диаметров) каналов трековых мембран, результаты найдут своё применение для изучения физико-химических процессов в мембранах, для развития резистивно-импульсного детектирования биологических молекул и для нанолитографии.

Для исследования наноструктур эффективными являются рентгеноструктурный и нейтронографический методы. Малоугловое рассеяние нейтронов – метод, внесший один из основных вкладов в развитие науки о

полимерах. В Российской Федерации, равно как и в странах-участницах ОИЯИ, спектрометр ЮМО на 4 канале высокопоточного импульсного реактора ИБР-2 является практически единственным инструментом для исследования структуры полимерных объектов с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Новые задачи, возникающие при изучении полимеров, требуют увеличения эффективности малоугловой установки ЮМО. Объем информации о структуре, полученной этим методом, в значительной мере обусловлен доступным для исследователя диапазоном векторов рассеяния нейтронов ( $q$ ). Получение максимальной информации о структуре требует увеличения и скорости накопления экспериментальных данных, и расширения динамического диапазона по вектору рассеяния  $q$ . Этим, а также уникальностью ЮМО, которая обеспечивает малоугловые нейтронные исследования в России и в странах участницах ОИЯИ, обуславливается актуальность модернизации ЮМО.

Модернизация установки ЮМО проводилась параллельно с изучением полимеров, существенно различающихся по структуре. Это позволило, наряду с получением новой информации о структуре полимеров, проверить эффективность проведенной модернизации спектрометра. Исследования проведены на монодисперсных объектах (дендримеры); на предельно полидисперсных объектах с широким распределением по размерам (ионообменные мембраны), на анизотропных объектах с узким распределением по размерам или монодисперсных (трековые мембраны).

Цель работы состояла в определении ключевых параметров (*размеры, форма, дисперсность, агрегационное число*) структуры нанодисперсных пористых полимерных объектов - дендимеров, полиэлектролитных и трековых мембран.

Конкретными задачами диссертации были:

- а) проведение модернизации установки ЮМО для эффективного изучения строения нанодисперсных полимерных структур;
- б) изучение количественных характеристик структуры нанодисперсных полимерных объектов, имеющих характерные свойства: дендримеров, полиэлектролитных мембран (ПЭМ) и трековых мембран (ТМ);
- в) детальное исследование структуры дендримеров (глобулярности, распределения плотности длины рассеяния, формы частиц, проникновения растворителя внутрь дендримера, наличия скрытых полостей, недоступных растворителю), как нового класса полимерных объектов, получаемых в результате регулируемого синтеза;
- г) верификация структурной модели *Дрейфуса* полиэлектролитных мембран;
- д) сравнительный анализ нескольких типов трековых мембран по степени нанодисперсности. Определение размеров латентных пор для поликарбонатных и полиэтилентерефталатных мембран, облученных разными типами тяжелых ионов. Определение диаметров пор для серии поликарбонатных и полиэтилентерефталатных мембран, полученных облучением тяжелыми ионами с последующим травлением;

е) развитие экспериментальной методики МУРН для эффективного исследования полимеров;

ж) тестирование установки с помощью объектов, обладающих свойствами (длительная стабильность, известность химического состава, возможность специфического контрастирования), обеспечивающими воспроизводимость результатов структурных исследований.

*Научная новизна.* Для определения структурных параметров и свойств полимеров в разных состояниях была модернизирована установка малоуглового рассеяния нейтронов. Найденные в ходе этой задачи решения важны для построения аналогичных установок. Разработана и создана новая схема малоуглового эксперимента, основой которой является двухдетекторная система.

Новая методика МУРН, реализованная на спектрометре ЮМО, использует как возможности времяпролетного метода, так и уникальные параметры высокопоточного импульсного источника нейтронов ИБР-2. В результате вдвое расширен динамический диапазон по вектору рассеяния  $q$  и вдвое сокращено время накопления экспериментальных данных. Исследование вышеуказанных полимеров позволило оттестировать и продемонстрировать эффективность новой схемы малоуглового нейтронного спектрометра.

Впервые систематически изучена структура кремнийорганических дендримеров нескольких генераций. Модернизация установки дала возможность определить важнейшие структурные параметры регулярных карбосилановых дендримеров. Восстановлено пространственное распределение рассеивающей плотности исследуемого типа дендримеров. Получены размеры, форма, ядерная плотность дендримеров. Установлено, что растворитель проникает внутрь дендримера. Обнаружен специфический характер пространственного упорядочения дендримеров в растворах.

Исследованы ПЭМ в широком диапазоне  $q$ , что позволило показать недостатки ранее существовавших моделей этих полимеров и сделать вывод о характере ближнего порядка в структурной организации полярных мицеллярных областей, а также об их кластерной организации. В рамках предложенной модели получены количественные характеристики ПЭМ, проведено сравнение нескольких типов мембран.

При исследовании трековых мембран оценены размеры латентных пор. Получены количественные и качественные параметры пор в зависимости от степени облучения, времени травления, воздействия ультрафиолетовых лучей.

Использование позиционно-чувствительного детектора и высокого разрешения по вектору рассеяния  $q$  позволило (на примере трековых мембран) установить высокую монодисперсность пор поликарбонатных мембран и определить размеры пор. Эксперименты проведены на ряде нейтронных и рентгеновских установок.

На примере трековых мембран доказана необходимость использования высокого разрешения по вектору  $q$  и позиционно-чувствительного детектора.

Проект такого позиционно-чувствительного детектора реализован на установке ЮМО.

Практическая ценность работы.

Полученные результаты внесли существенный вклад в понимание особенностей структуры нанодисперсных пористых объектов и определили новые задачи контролируемого синтеза полимерных нанобъектов. Данные, полученные в работе, могут быть использованы при практическом применении дендримеров. Результаты настоящей работы нашли практическую реализацию при контролируемом синтезе новых дендримеров в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова.

Полученные количественные результаты для нескольких типов ПЭМ могут быть использованы для совершенствования полиэлектrolитных материалов.

Показано, что поликарбонатные трековые мембраны проявляют большую монодисперсность, чем полиэтилентерефталатные.

Для нескольких типов поликарбонатных мембран показана высокая степень монодисперсности. Этот показатель исключительно важен для нанотехнологических задач (наноитографии, резистивно-импульсного детектирования биологических молекул, приготовления везикул липидных мембран).

Разработана, внедрена и верифицирована новая эффективная конфигурация малоугловой установки, позволяющая увеличить динамический диапазон по вектору рассеяния  $q$  вдвое и вдвое сократить время эксперимента.

Установка позволяет осуществлять принципиально новую высокоэффективную схему эксперимента, которая применяется с 2000 года.

В ходе выполнения работы сформулированы задачи и дальнейшие шаги модернизации ЮМО.

Апробация работы.

Основные положения работы и ее отдельные результаты докладывались на 4-ой Европейской конференции по нейтронному рассеянию, 25-29 июня 2007, Лунд, Швеция; Рабочем совещании по малоугловому рассеянию, посвященному 70-летию со дня рождения Ю.М. Останевича, 5-8 октября, 2006 г. Дубна, Россия; на V Рабочем Совещании по исследованиям на реакторе ИБР-2, Дубна, 14-17 июня 2006 г. Дубна, Россия; IV Рабочем Совещании по исследованиям на реакторе ИБР-2, 14-15 июня 2005 г. Дубна, Россия; Совещании пользователей по использованию нейтронов для изучения физики конденсированного состояния на ИБР-2 в рамках программы Германия-ОИЯИ, 12-16 июня 2004 г., Дубна, Россия; 3-ей Европейской конференции по нейтронному рассеянию, 3-6 сентября 2003 г., Монпелье, Франция; XII международной конференции по малоугловому рассеянию, 25-29 августа 2002 г. Венеция, Италия; II Совещании по исследованиям на реакторе ИБР-2, 17-19 июня 2002 г. Дубна, Россия; XIX Совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Дубна, 12-15

сентября 2006 г.; XVII Совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, 14-19 октября 2002 г. Гатчина, ПИЯФ; II Российско-немецком совещании, апрель 21-25, 2001 г. Дубна, Россия; Международной Конференции по Нейтронному рассеянию (ICNS) 9-13 сентября 2001 г. Мюнхен, Германия; на 4-м Международном симпозиуме по облучению и полимерам IRAP 2000, 24-28 сентября 2000 г., Гово-Шантли, Франция.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, включая 11 журнальных публикаций.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 179 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка, 17 таблиц и 187 библиографических ссылок.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* показана актуальность исследуемой темы, научная новизна, сформулированы цели, практическая ценность работы и краткое описание глав диссертации. *В первой главе* приведен обзор литературных данных о малоугловых установках, проведена их классификация. На основе анализа литературных данных сформулированы основные задачи исследования.

*Во второй главе* изложены результаты модернизации и описана установка малоуглового рассеяния ЮМО, основные достоинства и новые возможности малоуглового спектрометра после модернизации. Основными характеристиками малоуглового спектрометра являются: светосила, диапазон (динамический диапазон) по вектору рассеяния  $q$  (определяющий диапазон пространственных масштабов, доступных для исследования), возможность проводить измерения в абсолютных единицах дифференциального сечения рассеяния, разрешение установки и фон. На улучшение этих характеристик и были направлены основные усилия по модернизации спектрометра ЮМО, как одной из задач диссертационной работы.

Приведены результаты измерений потоков в позиции образца. Особенностью спектрометра является прямая видимость замедлителя нейтронов. Это означает, что спектры, полученные на спектрометре, соответствуют распределению по энергиям (длинам волн нейтронов), что и на замедлителе. Представлены метод и результаты измерений абсолютных спектров и потоков тепловых нейтронов на малоугловой установке ЮМО на 4-м канале ИБР-2 с гребенчатым водяным замедлителем. Эксперименты проведены при разных условиях работы установки ЮМО: изменялись коллимация, экспозиция, ширина временного окна, устанавливался кадмиевый экран. Эти результаты сопоставлены с рассчитанными методом Монте-Карло спектрами и потоками при различных апертурах коллиматора в позиции образца. Приведены спектры рассеянных нейтронов и гамма-квантов, которые определяют нейтронный и гамма фон на установке. Впервые определены радиационные дозы на месте образца. Полученные экспериментальные данные

учитывались при планировании экспериментов, расчетов сечений рассеяния, фона, а также были использованы для оптимизации и модернизации установки ЮМО. Разработанные методики имеют общий характер и могут быть использованы для надежного определения абсолютных значений параметров пучков тепловых нейтронов и на других нейтронных установках.

В этой же главе изложены основные физические результаты исследований и принцип действия новой эффективной конфигурации спектрометра ЮМО. Её основой является двухдетекторная система регистрации рассеянных нейтронов по методу времени пролета. Принцип действия многодетекторной системы состоит в следующем. Часть рассеянных на образце частиц (нейтронов) регистрируется ближайшим к образцу детектором, другая часть проходит через центральное отверстие этого детектора и регистрируется следующим по удаленности от образца детектором. Прошедшая через центральное отверстие второго детектора и незарегистрированная часть частиц попадает на третий детектор и так далее. Предложенная новая конфигурация установки малоуглового рассеяния нейтронов позволяет вдвое увеличить динамический диапазон по вектору рассеяния  $\mathbf{q}$  и уменьшить время на экспозицию образца вдвое.

Другим важным элементом установки является система абсолютной калибровки интенсивности рассеянных нейтронов. Дано теоретическое обоснование процедуры абсолютной калибровки для двухдетекторного режима работы спектрометра. Показано, что влияние первого ванадиевого стандарта в положении “в пучке” не оказывает существенного влияния на абсолютные значения интенсивности рассеяния нейтронов. Новая конфигурация установки реализована на малоугловом спектрометре по методу времени пролета ЮМО.

Таким образом, предложенная схема эксперимента позволяет расширить угловой диапазон рассеянных образцом излучений (в случае медленных нейтронов диапазон по вектору рассеяния  $\mathbf{q}$ ), по меньшей мере, вдвое по сравнению со схемой последовательного перемещения детектора по базе образец-детектор при одном и том же времени экспозиции образца. Данная методика измерений использует времяпролетный метод. Однако, это не означает принципиального запрета на ее использование на соответствующих установках, размещенных на нейтронных пучках стационарных источников. Известно, что на таких установках  $\Delta\lambda/\lambda \approx 10-20\%$ , и это приводит к некоторому перекрытию спектров рассеянных нейтронов, регистрируемых различными детекторами, в том случае, когда размер нечувствительной зоны ближнего к образцу детектора достаточно мал. Является ли двухдетекторная система предпочтительней установки с одним, но большим детектором? Например, в случае ЮМО, эквивалентный детектор должен был бы иметь диаметр 2.5 метра. Известно, что наибольший детектор сейчас имеет размер 1x1 метр (Д22, ПЛ, Гренобль) и стоимость его огромна. Добавим, что существуют и принципиальные технические ограничения на размер детектора. Таким



образом, сейчас не существует разумных альтернатив двух (много) детекторным малоугловым установкам.

Двухдетекторная система является основой изменений спектрометра, но этим не исчерпывается модернизация спектрометра. Был проведен анализ состояния спектрометра. Указаны причины необходимости модернизации и показаны изменения узлов спектрометра: детекторов рассеянных нейтронов, детектора прямого пучка, коллиматоров, электроники управления, окружения образца. На примерах демонстрируются улучшение фоновых условий, расширение диапазона и динамического диапазона по вектору рассеяния  $\mathbf{q}$ . Перечислены расширенные возможности по управлению спектрометром и окружению образца. Проведено сопоставление основных параметров установки до и после модернизации. Показано, что применение вейвлет-анализа в процедуре обработки данных МУРН существенно улучшает качество кривой рассеяния.

Предложенная двухдетекторная система дает и уникальную возможность изучать с большой эффективностью переходные процессы в конденсированном состоянии вещества методом МУРН. Благодаря двухдетекторной системе были получены многие уникальные результаты. В частности, при исследовании кремнийорганических дендримеров 5, 6 и 7-ой генераций, был использован как широкий динамический диапазон по вектору рассеяния  $\mathbf{q}$ , так и возможность получения кривых рассеяния в абсолютных единицах сечения. Именно последнее обстоятельство, например, позволило доказать проникновение растворителя внутрь дендримера. На примере полиэлектролитных мембран показано, что узкий диапазон по вектору рассеяния  $\mathbf{q}$  даёт возможность получить или Гинье-аппроксимацию (малые  $\mathbf{q}$ ) или области для больших  $\mathbf{q}$ . Использование же широкого динамического диапазона позволяет определить как форм-фактор, так и структурный фактор организации мицелл, что существенно меняет представление о пространственной организации полиэлектролитных плёнок.

**Третья глава** посвящена изучению дендримеров методом малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей.

Дендримеры – особый класс сверхразветвленных полимеров. Синтез дендримеров (1985 г.) привлек внимание исследователей, во-первых, необычной пространственной архитектурой, во-вторых, высокой степенью монодисперсности, и, наконец, в-третьих, потенциальной возможностью практического применения в медицине и нанотехнологиях.

Монодисперсность – ключевой параметр для использования дендримера в качестве тестового объекта. Нами были приведены кривые рассеяния для монодисперсного объекта – апоферритина. В силу унимодальности объекта можно получить форму и размер молекулы дендримера. По сравнению с белковыми образованиями, эти полимерные объекты устойчивы как к температуре, так и длительному хранению. Соответствие состава дендримеров расчетным значениям было проверено экспериментально. Монодисперсность образцов не вызывает сомнения и по результатам анализа изображений

атомно-силовой микроскопии<sup>1</sup>. Однако, из данных атомно-силовой микроскопии ничего нельзя сказать о более тонкой организации этих структур. Для случая отсутствия внутренних полостей или малых размеров этих полостей оправдано применение модели шара.

Отметим, что плотность амплитуды рассеяния для дендримеров на два порядка меньше, чем для растворителя, как при теоретической оценке, так и при полученной экспериментально в этой работе. Таким образом, тонкая организация дендримеров требует дополнительного исследования нейтронными методами.

Измерения проводились с кремнийорганическими дендримерами, синтезированными в Институте синтетических и полимерных материалов (Москва), в лаборатории А.М. Музафарова. Первые кривые рассеяния нейтронов, полученные на спектрометре ЮМО, показали слабое рассеяние от дендримеров 4-7 генераций и отсутствие вторичных максимумов на кривой рассеяния. Эксперименты с увеличением концентрации дендримера в растворе и, в дальнейшем, использование при обработке экспериментальных спектров техники сглаживания (вейвлет-анализ с учетом разрешения установки) окончательно подтвердило унимодальность дендримеров. В результате установлено, что форма дендримеров в растворе не шаровая, а эллипсоидальная. Подобные же выводы дает и метод компьютерного моделирования дендримеров<sup>2</sup>.

Дальнейшие исследования (с привлечением современных математических методов) привели к выводу о еще более сложной структуре, чем модель в виде эллипсоида вращения.

На модернизированном спектрометре ЮМО есть возможность получить кривую рассеяния в абсолютных единицах сечения рассеяния, что даёт возможность сделать количественную оценку парциального объема дендримера в растворе и рассчитать долю суммарного объема дендримера, доступного растворителю. Эта величина составила 30-40% (для разных генераций) от полного объема дендримеров.

Были проведены систематические исследования дендримеров 5-7-ой генераций в растворах  $C_6D_6$  и  $CCl_3D$ . В таблице 1 представлены результаты изучения структурных характеристик таких объектов для разных растворителей, концентраций и моделей (шаровой формы и эллипсоидальной формы) дендримера. Полученные количественные характеристики для двух моделей, представленных в таб.1 демонстрируют систематически лучший показатель  $\chi^2$  – критерия для формы в виде эллипсоида для дендримеров нескольких генераций и разных типов растворов. Также и визуально подгоночные кривые лучше совпадают для модели эллипсоида, чем для модели шара.

<sup>1</sup>Е. А. Татарина и др.// Известия Академии наук. Серия химическая, 2004, № 11, стр.6.

<sup>2</sup>Prabal K. et al.// J. Phys. Chem. B 2006, 110, 25628-25

Таблица 1. Параметры моделей шара (верхняя строка) и эллипсоида (нижняя строка), полученные подгонкой кривых рассеяния от различных растворов дендримеров

<b>Образец</b>	<b>Растворитель</b>	Концентрация, % (весовые)	$\chi^2$	Параметры модели, нм ( $\pm 0.1$ )
Д7	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4	3,1	R=2,9
			3,2	a=b=2,8 c=3,1
- " -	CCl <sub>3</sub> D	4	1,7	R=2,9
			1,7	a=b=2,9 c=2,9
- " -	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2	12,8	R=2,9
			8,2	a=b=2,6 c=4,0
- " -	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (3:1)	2	3,1	R=2,9
			3,1	a=b=2,7 c=3,3
Д6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4	4,4	R=2,4
			4,2	a=b=2,2 c=3,0
- " -	CCl <sub>3</sub> D	4	1,5	R=2,4
			1,6	a=b=2,4 c=2,4
- " -	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2	7,0	R=2,5
			5,7	a=b=2,2 c=3,2
- " -	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> :C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (3:1)	2	6,9	R=2,3
			5,6	a=b=1,9 c=3,4
Д5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4	1,5	R=2,0
			1,5	a=b=2,0 c=2,1
- " -	CCl <sub>3</sub> D	4	3,3	R=2,2
			2,7	a=b=2,0 c=2,1
- " -	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2	10,2	R=2,0
			9,8	a=b=1,8 c=2,6
Д6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0	1,3	R=2,5
			0,9	a=b=2,2 c=3,2

Здесь:  $\chi^2$  - критерий согласия модели; R - радиус однородной частицы шаровой формы; a, b, c - полуоси однородной частицы в форме эллипсоида.

### **Проникновение растворителя внутрь дендримера**

Современное состояние вопроса о внутренней пространственной структуре дендримерных макромолекул остается в значительной степени противоречивым. До настоящего времени интенсивно обсуждается вопрос о существовании области с пониженной плотностью внутри дендримерной молекулы<sup>3</sup>. Ряд экспериментальных и теоретических работ свидетельствуют в

пользу существования таких областей, тогда как результаты других работ приводят к выводу об однородной и плотной внутренней структуре дендримеров<sup>4</sup>. Решение отмеченных противоречий требует проведения дополнительных количественных исследований структуры одиночных дендримерных макромолекул.

Метод вариации контраста широко используется в методе МУРН - определяется интенсивность  $I(0)$  малоуглового рассеяния в нулевой угол для растворов известной концентрации при вариации контраста, то есть величины  $(\rho_d - \rho_s)$ . Наклон соответствующих прямых, представленных в координатах  $[I(0)]^{1/2}$  и  $\rho_s$  позволяет определить объем частицы  $V_p$ , а выполнение условия  $I(0) = 0$  при  $\rho_d = \rho_s$  (полная прозрачность рассеивающей системы) дает возможность определить среднюю плотность длины рассеяния нейтронов дендримера в растворе. Экспериментально полученные значения плотности длины рассеяния в точке компенсации для дендримеров 5, 6 и 7-ой генераций примерно одинаковы и равны: для 5-ой генерации:  $-0.6 (+/-0.2) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ; для 6-ой генерации:  $-0.39 (+/-0.1) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и, наконец, для 7-ой генерации:  $-0.43 (+/-0.1) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Усреднение по всем трем линейным зависимостям дает значение  $\rho_d = (-0,47 \pm 0,14) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , что совпадает, с точностью экспериментальной ошибки, с величиной  $\rho_d = -0.37 * 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , полученной для дендримеров методом денситометрии.

Были вычислены значения объемов, получаемые из радиуса инерции. Установлено, что квадрат радиуса инерции не зависит от контраста (в пределах ошибок эксперимента) и равен: для 5-ой генерации:  $Rg^2 = 402$ ; 6-ой генерации:  $Rg^2 = 676$ ; 7-ой генерации:  $Rg^2 = 882$ . Соответствующие объемы: 5-ая генерация:  $V = 46000 \pm 3000 \text{ \AA}^3$ ; 6-ая генерация:  $V = 99000 \pm 4000 \text{ \AA}^3$ ; 7-ая генерация:  $V = 180000 \pm 5000 \text{ \AA}^3$ . Объемы, посчитанные теоретически из предположения плотной упаковки атомов в дендримере и плотности дендримеров в растворителе равной  $0.87 \text{ г*см}^{-3}$ , по результатам денситометрии, следующие: 5-ая генерация:  $V = 34200 \text{ \AA}^3$ ; 6-ая генерация:  $V = 69000 \text{ \AA}^3$ ; 7-ая генерация:  $V = 138000 \text{ \AA}^3$  (при отсутствии проникновения растворителя внутрь дендримера).

Таким образом, отношение объемов, полученных из экспериментальных данных, и теоретически рассчитанных, равно примерно 1.3 для всех генераций. Также отличаются значения интенсивностей в нуле  $I(0)$ : экспериментально полученные, теоретически рассчитанные из условия плотной упаковки атомов в дендримере и интенсивности, полученные из вычислений объемов, на основе радиусов гирации. Эти данные сведены в таблицу 2.

Известно, что ошибка в определении абсолютной интенсивности с помощью нормировки на ванадиевый стандарт не превышает 10%.

<sup>3</sup>Tomalia D.A., Durst H.D. // Top. Cur. Chem. 1993. № 165. P. 193.

<sup>4</sup>Mansfield M.L. // Polymer. 1994. V. 35. № 9. P. 182719.137-140.

Таблица 2. Теоретически рассчитанные и экспериментально полученные значения  $I(0)$  для 5-7-ой генераций для дендримеров 1% концентрации в дейтерированном бензоле

№ п/п	$I(0)$	5 генерация	6 генерация	7 генерация
1	Теоретическое значение	$1.243 \text{ см}^{-1}$	$2.508 \text{ см}^{-1}$	$5.037 \text{ см}^{-1}$
2	Экспериментально полученное значение	$0.89 \pm 0.03 \text{ см}^{-1}$	$2.02 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}$	$3.78 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}$
3	Отношение п.1 к п.2 (теор.знач./эксперимент)	1.4	1.24	1.33

Следовательно, предположение о величине контраста было неверным и необходимо учитывать проникновение растворителя в дендример. Таким образом, контраст надо рассчитывать не по формуле:

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i b_i^{dendrimer}}{\sum_i V_i^{dendrimer}} - \rho_{sol} \quad (1)$$

а в соответствии с выражением:

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i b_i^{dendrimer} + \sum_j b_j^{solvent}}{\sum_i V_i^{dendrimer} + \sum_j V_j^{solvent}} - \rho_{sol} \quad (2)$$

Где

$\sum_j b_j^{solvent}$  и  $\sum_j V_j^{solvent}$  - значения амплитуд рассеяния и объем растворителя, входящего в область дендримера, соответственно.

Если считать по формуле (2), то эффективная величина  $\Delta\rho$  будет меньше. В результате мы получим согласие между теоретическими и экспериментальными значениями интенсивности в нуле. Другой аргумент в пользу того, что контраст ( $\Delta\rho$ ) нужно определять по формуле (2), состоит в следующем. Можно получить объем дендримера из представления Гинье или из фитирования моделью эллипсоида (тогда объемы получаются примерно в 1.3 раза больше, чем дает теоретическое значение, рассчитанное из плотной упаковки, т.е. для модели без проникновения растворителя). Вычисленное по формуле (1) значение контраста  $\Delta\rho$ , дает увеличение интенсивности в нуле в 1,69 раза ( $1.3^2$ ) по сравнению с экспериментальным значением  $I(0)$ .

Следовательно, для согласования с экспериментом нужно, чтобы  $\Delta\rho_{эфф} = \Delta\rho/1.3$  было в 1.3 раза меньше, что и соответствует расчету по формуле (2), учитывающей проникновение растворителя.

#### Расположение концевых групп в дендримерах

Для того чтобы практически руководствоваться схемами для анализа поведения дендримеров в растворе, необходимо получить дополнительную информацию о пространственной локализации концевых групп дендримера. Расположение концевых групп может ответить на вопросы не только об их локализации, но и качества дендримера. С этой целью исследовали картину рассеяния от дендримера Д6.5 с помеченными концевыми группами. Был реализован переход к фторсодержащим (вместо водородсодержащих) концевым группам (фтор считается достаточно хорошим изоморфным заместителем водорода, но имеет существенно другую длину рассеяния нейтронов). В структуре дендримера это дало 288 концевых  $CF_3$  групп, молекулярная масса которых составляет 19872 атомных единиц, что сопоставимо с молекулярными массами Д6 и Д7 (23967 и 48336, соответственно). Для проведения эксперимента по МУРН в этом случае был подобран специальный растворитель (смесь  $C_6H_5CH_3:CD_3COCD_3$  в соотношении 9:1), плотность длины рассеяния нейтронов которого равнялась соответствующей величине для концевых  $CF_3$  групп. В этом случае концевые группы становились невидимыми в картине рассеяния. Если бы концевые группы находились во внутренней части дендримера, исключение их вклада из рассеяния должно приводить к увеличению регистрируемого радиуса инерции.

Результаты выполненных измерений представлены в табл. 3. Значение величины радиуса дендримера Д6.5 (2,7 нм), определенное из соответствующей кривой рассеяния, находится между значениями радиусов дендримеров Д6 и Д7, что означает локализацию концевых групп Д6.5 в поверхностном слое дендримера.

Таблица 3. Размеры дендримеров в растворах (модель ядро-оболочка)

Образец	Растворитель	Концентрация, %	$\chi^2$	Параметры модели, нм
Д6.5	$C_6H_5CH_3:CD_3COCD_3$ (9:1)	0.5	1,2	$R_1=R_2=2,7$ $\rho_1=\rho_2$

Здесь:  $\chi^2$  – значение критерия согласия модели;  $R_1, R_2, \rho_1, \rho_2$  - радиусы и плотности неоднородной частицы в форме сферического слоя (модель «ядро ( $R_1, \rho_1$ ) - оболочка ( $R_2, \rho_2$ )»).

Таким образом, использование специфического контрастирования дает вывод о том, что концевые группы расположены в дендримере в соответствии с их плоскостными теоретическими схемами.

Установлено, что дендримерные молекулы в растворах проявляют взаимное пространственное упорядочение, которое может быть зарегистрировано методами малоуглового рассеяния даже в разбавленных растворах с 2-4% объемной концентрацией.

Дополнительная и сравнительная информация о размерах дендримеров в растворах была получена из данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (дифрактометр КРМ-1). Из-за проявления взаимного пространственного упорядочения была проведена экстраполяция кривой рассеяния на бесконечно разбавленную систему для полного исключения влияния структурного фактора. Радиус инерции индивидуального дендримера  $R_g$ , рассчитанный из экстраполированной кривой МУРР, составил 2,3 нм, что для модели однородного шара отвечает радиусу частицы  $R = 2,97$  нм. Полученное для образца Д7 из МУРР значение  $R$  практически совпадает с величиной  $R$ , найденной из данных МУРН (табл. 1). Следовательно, это еще один аргумент в пользу того, что полученные на модернизированной установке количественные результаты исследования структуры нанодисперсных объектов являются верными.

В *четвертой главе* представлены результаты изучения ионообменных и трековых мембран методом малоуглового рассеяния нейтронов. Рассмотрены два типа мембран, у которых есть ориентация в пространстве (трековые мембраны) и ближний порядок упаковки (полиэлектrolитные мембраны). Если дендримеры мы изучали в растворе и имели возможность изменять внешний контраст и концентрацию, то для обоих типов плёнок изменение внешнего контраста возможно лишь при набухании ионообменных мембран. В качестве форм-фактора для трековых мембран выбраны цилиндры, для ионообменных мембран и шары, и цилиндры. Выбор форм-фактора в виде цилиндров для трековых мембран обоснован самим способом приготовления. Для ионообменных образцов форм-фактор – один из параметров поиска. Более того, способ приготовления и ориентация ПЭМ определяет структурную организацию.

В первом разделе четвертой главы приведены результаты исследования ионообменных ПЭМ: Nafion-105, Nafion-115, PEEK, PEEK-PES и PEEK-PPS. Рассмотрены две модели: модель Дрейфуса, которая являлась одной из основных, и предложенная нами модель с нарушениями второго рода в упаковке мицелл. Все кривые рассеяния от исследуемых ПЭМ содержат широкий иономерный пик и собственно малоугловую часть. Для объяснения природы иономерного пика в ПЭМ предлагаются в литературе две разные интерпретации: либо из-за осцилляций мицеллярного форм-фактора, либо из-за взаимодействия мицелл (кластеризации мицелл). Было проведено сравнение и показано, что нет никакой возможности фитировать экспериментальные кривые МУРН, исходя из предположения о внутричастичной природе иономерного пика. Невозможно одновременно подогнать часть кривой, отвечающей за иономерный пик, и собственно малоугловую часть.

Было показано, что модель Дрейфуса также не описывает полной кривой рассеяния. Эта модель, допускающая локальный дальний порядок в структурной организации мицелл, лимитирована первыми 4-мя соседними мицеллами – газоподобное распределение. Структурный фактор для этой модели может быть записан в следующей форме:

$$S(Q) = 1 + z \frac{\sin(Qd)}{Qd} - z' F(\alpha Qd),$$

где  $z$  – число ближайших соседей ( $z=4$ ),  $z'$  – число мицелл, «пропущенных» в радиальной функции распределения. В рамках этой модели были получены параметры для всех типов ПЭМ. Обработка данных была сделана со следующими параметрами модели Дрейфуса:  $z = 4$ ,  $z' = 4.39$  и  $\alpha = 1.122$ , как это и было предложено авторами<sup>5</sup>. Подгоночными параметрами были средний радиус мицелл и расстояние между ними. Было показано, что модель не может описывать весь диапазон кривой рассеяния для всех изучаемых образцов. В случае Nafion-115 и PEEK (а также для PEEK-PES и PEEK-PPS), подгоночная кривая для отдельных участков кривой рассеяния не даёт систематического совпадения с экспериментальными данными. Нами была предложена новая модель. Проведен анализ структуры ПЭМ при подгонке полной кривой рассеяния со структурным фактором для систем с нарушениями второго рода и гауссовой корреляционной функцией расстояний между соседними мицеллами. Основная проблема при обработке данных – противоречие между моделью Дрейфуса и данными в собственно малоугловой части кривой рассеяния. Поэтому, модель должна *a priori* включать число мицелл в кластере. В предыдущей модели число мицелл в кластере появлялось искусственно: прерыванием ряда. Поскольку иономерный пик широкий, а другие пики не представлены на кривой рассеяния, следовательно, не существует дальнего порядка в организации мицелл. Для мицеллярных систем с нарушениями второго рода и гауссовой корреляционной функцией распределения расстояний между ближайшими соседями можно записать:

$$S(Q) = 1 + \frac{2}{Np} \sum_{k=1}^{k=Np-1} (Np - k) \cos(Qdk) \exp\left(-\frac{k(Q\sigma)^2}{4}\right)$$

<sup>5</sup>Bernard Dreyfus et al.//J.Phys.France 51, (1990), pp. 1341-1354.



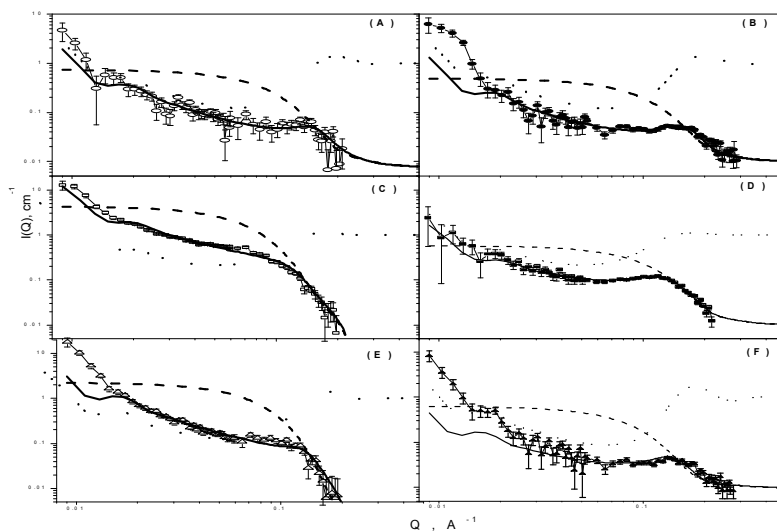


Рисунок 1. Кривые малоуглового нейтронного рассеяния для РЕЕК, РЕЕК-PES и РЕАК-PPS-мембран и соответствующие подгоночные кривые в рамках модели “нарушений второго рода”. Теоретическая кривая (сплошная линия), форм-фактор  $F(Q)$  (---), структурный фактор  $S(Q)$  (⋯⋯). (A) РЕЕК в  $H_2O$  (○○○); (B) РЕЕК в  $D_2O$  (●●●); (C) РЕЕК-PES в  $H_2O$  (□□□); (D) РЕЕК-PES в  $D_2O$  (■ ■ ■); (E) РЕЕК-PPS в  $H_2O$  (△△△); (F) РЕЕК-PPS в  $D_2O$  (▲▲▲).

В дальнейшем эту модель назовем “моделью с нарушениями второго рода”. Подгоночные кривые для модели первого типа с  $S(Q)$  представлены на рис.1. Результаты подгонки сведены в табл.4. Среднее расстояние между мицеллами примерно равно их среднему диаметру, который означает плотную упаковку мицелл; мицеллы организованы в кластеры, которые состоят в среднем из 15 плотноупакованных мицелл. Поскольку мицеллы упакованы плотно и даже с частичным перекрытием, поэтому нет необходимости допускать существование мостиков между мицеллами. В расчетах использовался структурный фактор для одномерных систем. Основные черты структурного фактора в трехмерном случае подобны тем, что получаются для одномерного случая<sup>6</sup>. Кроме того, полученный размер кластера (800 Å) находится в соответствии с данными, полученными на сканирующем микроскопе<sup>7</sup>, где было показано, что мицеллы нафионовых

<sup>6</sup>Volkenstein, B.K.// X-ray diffraction on chain molecules. Academy of Science of USSR, Moscow, 1963.

<sup>7</sup>Chomakova-Haefke M. et al.// (1994) *Applied Physics A* 59:151-153.

мембран организованы в кластеры, представляющие собой параллельные одномерные фибриллы.

Таблица 4. Основные результаты, полученные путем моделирования кривых рассеяния

№ п/п	Наименование ионообменных мембран	Радиус сферической мицеллы (Å)	Среднее Расстояние между мицеллами (Å)	Дисперсия по расстояниям $\sigma$ (Å)	Число мицелл в кластере
1	Nafion 105 сухой D <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	9.6 ± 0.5	23.7 ± 0.5	13	10
		22.5 ± 0.5	39.4 ± 0.5	15	14
		24.4 ± 0.5	39.4 ± 0.5	15	14
2	Nafion 115 сухой D <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	11.9 ± 0.5	20.2 ± 0.5	9.6	13
		29.6 ± 0.5	38.8 ± 0.5	10	20
		30.7 ± 0.5	38.8 ± 0.5	10	20
3	Nafion 117 сухой D <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	15 ± 0.5	25 ± 0.5	10	8
		24.8 ± 0.5	40 ± 0.5	10	15
		25 ± 0.5	40 ± 0.5	10	15
4	PEEK D <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	21 ± 0.5	37 ± 0.5	17	12
		31 ± 0.5	37 ± 0.5	17	12
5	PEEK-PES D <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	23 ± 0.5	33 ± 0.5	9	15
		32 ± 0.5	41 ± 0.5	12	15
6	PEEK-PPS D <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	21 ± 0.5	32 ± 0.5	10	15
		23 ± 0.5	32 ± 0.5	10	15

Второй раздел четвертой главы посвящен изучению структуры трековых полиэтилентерефталатных и поликарбонатных мембран. Были проведены поисковые исследования мембран с наибольшей монодисперсностью пор. Изучение трековых мембран начато было на спектрометре МУРН для латентных пор. Изучалась стопка пленок, ориентированных случайным образом. Проведена систематическая работа по оценке влияния различных факторов, в частности, влияние кристалличности образца, на распределение по размерам пор. Образцы (исходный материал) были нескольких типов: облученные, но не травленные; и облученные, и травленные. Время травления варьировалось. Были получены размеры пор и размеры латентных пор, которые находились в хорошем согласии с данными других методов. Анализ кривых рассеяния, для ПЭТФ плёнок, облученных Ti-48 с энергией 5.5 МэВ на нуклон, показал, что радиус латентной поры составляет 9 нм. Такие же эксперименты были проведены для полиэтилентерефталатных мембран, облученных Kr-84 и Xe-129. Полученные диаметры латентного трека дают близкие значения: Kr-84 (при энергии 2.5 МэВ/нуклон) – 8.5 нм, Xe-129 (при

энергии 0.96 МэВ/нуклон) – 8 нм. Таким образом, для ПЭТФ размеры латентного трека составляют 16-18 нм в диаметре для ионов с атомной массой от 48 до 129 а.е.м. и энергий в диапазоне от 0.96 до 5.5 МэВ/нуклон. Установлено, что для исходных пленок существует корреляционный пик, который указывает на кристалличность образца. Полагаем, что именно это обстоятельство является причиной большой полидисперсности пор в полиэтилентерефталатных пленках.

Вместе с тем, изучение ориентированных в пространстве пор требует использования позиционно-чувствительного детектора. Старая установка ЮМО в то время не имела такого детектора. Поэтому мы провели измерения на малоугловых нейтронных спектрометрах в Лаборатории Леона Бриллюэна (Сакле, Франция) и Институте Лауэ Ланжевена (Гренобль, Франция). Были обнаружены осцилляции на кривых рассеяния и строгая зависимость картины рассеяния от угла поворота образца в двух плоскостях. Для получения количественных структурных параметров была разработана методика ориентации каналов трековых мембран относительно направления падающего пучка. Методика заключается в последовательной ориентации образца по двум углам. Полученная таким образом на позиционно-чувствительном детекторе центрально-симметричная картина линий равной интенсивности использовалась в дальнейшем для получения параметров пор. Выяснилось, что для получения информации не только о размерах, но и степени полидисперсности необходимы установки с высоким разрешением по вектору рассеяния. На стационарных реакторах это лимитируется разрешением по длине волны (отношение  $\Delta\lambda/\lambda$  в случае наших экспериментов в Лаборатории Леона Бриллюэна и Институте Лауэ Ланжевена составляло 10%). Из-за больших размеров нейтронного пучка и высокой чувствительности результата к углам поворота относительно плоскости рассеяния трудно было судить о степени монодисперсности размеров пор для разных типов мембран. Необходимо было уменьшить размер пучка и существенно улучшить разрешение. Малоугловой спектрометр на установке ID01, Европейского Синхротронного Источника (Гренобль, Франция) имеет на порядок меньший размер пучка и на два порядка лучшее разрешение. Именно на этом спектрометре были получены (уже с отработанной методикой вращения образца на нейтронных спектрометрах) результаты, позволившие сделать вывод о степени полидисперсности нескольких типов трековых мембран. Для демонстрации влияния как разрешения, так и дозы облучения тяжелыми ионами, облучения ультрафиолетовыми лучами, времени травления и монодисперсности поликарбонатной (LOFO) мембраны приведены рис.2 и рис.3.

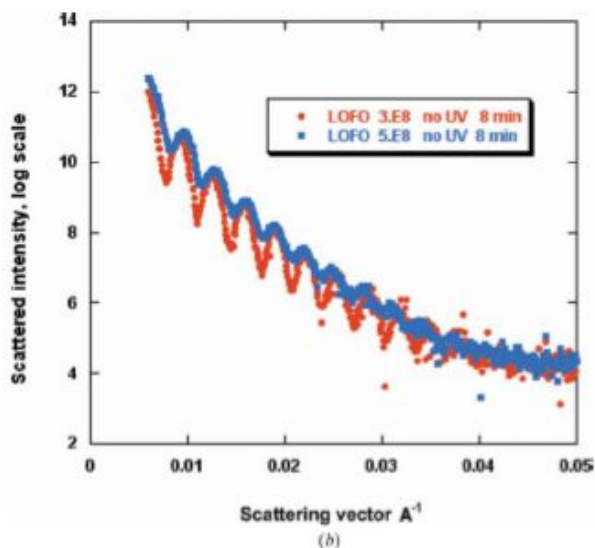


Рис.2. Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния для поликарбонатной (LOFO) мембраны без облучения ультрафиолетовыми лучами.

Высокая степень монодисперсности как размеров, так и ориентации травленых треков относительно друг друга следует из представленных на рис.2 и рис.3 кривых рассеяния с 10-ю побочными максимумами. Поликарбонатные мембраны типа MAKROFOL™ более полидисперсные, чем поликарбонатные мембраны типа LOFO™. Влияние дозы ионов на характер зависимости интенсивности рассеяния от значения вектора рассеяния  $q$  можно видеть из представленных кривых рассеяния на рис.2 и 3 для поликарбонатных пленок типа LOFO™ и MAKROFOL™. Увеличение дозы приводит к уменьшению глубины осцилляций, что свидетельствует и об уменьшении монодисперсности по размерам травленых каналов.

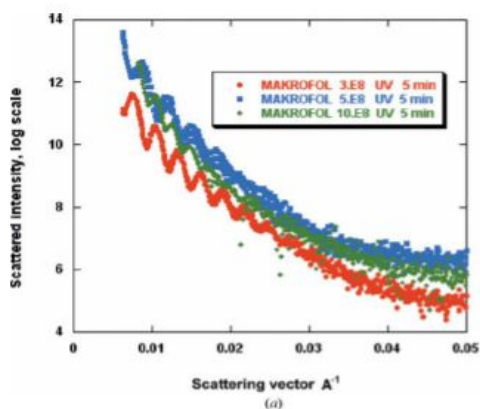


Рис.3. Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния для поликарбонатных мембран типа “МАКРОФОЛ” облученных ультрафиолетом.

В таблице 5 приведены радиусы, дисперсия и толщина стенки (в относительных единицах) для поликарбонатных мембран. Дисперсия со временем травления увеличивается, хотя для малых размеров пор она составляет не больше нескольких процентов. Отличие в размерах для одного и того же времени травления связано, возможно, с неконтролируемым влиянием растворителя при переносе мембран из растворителя в воду, что приводит к разбросу в значениях действительного времени травления. Этот разброс составляет около 3 процентов, что соответствует ошибке во временах травления около 9 сек. Температурная стабилизация была не хуже 1°C. Возрастание дисперсии при больших временах травления, по-видимому, связано с выходом за радиус латентного трека, т.е. поврежденной области. Из таблицы 5 следует, что при увеличении количества пор возрастает полидисперсность. Эта корреляция количества пор и дисперсии связана с тем, что происходит увеличение количества парных, тройных и более трекков, образующих единый канал.

Таблица 5. Радиус, дисперсия, толщина стенки для поликарбонатных мембран

Время травления, Мин	Поток $^{48}\text{Ca}$ ions/cm <sup>2</sup>	Радиус R <sub>0</sub> нм ±0.1	Дисперсия ΔR %	½ толщины стенки, w, нм
5	2•10 <sup>8</sup>	85.3	7.7	6.9
5	2•10 <sup>8</sup>	82.0	6.3	8.0
6	5•10 <sup>8</sup>	85.8	15	11.9
10	2•10 <sup>8</sup>	126.7	30	11.3
10	2•10 <sup>8</sup>	113.1	30	11.3
15	2•10 <sup>8</sup>	167.1	35.6	13.7
15	2•10 <sup>8</sup>	159.5	36.6	13.1

Приведенные данные в разделе II главы 3 показывают, что исследования анизотропных ориентированных полимерных объектов требуют наличия, во-первых, позиционно-чувствительного детектора, во-вторых, хорошего разрешения по переданному импульсу, в-третьих, необходимости использования гониометра с двумя степенями свободы, и, наконец, широкого динамического диапазона по вектору рассеяния **q** на малоугловой установке. Позиционно-чувствительный детектор с хорошим разрешением и уникальной геометрией недавно был установлен на спектрометре ЮМО, но в связи с реконструкцией реактора ИБР-2 систематические измерения с трековыми мембранами на модернизированном спектрометре ЮМО ещё не были проведены. Тем не менее, предварительная информация о параметрах разрешения детектора и спектрометра в целом показывает уникальные потенциальные возможности спектрометра ЮМО с ПЧД. В заключение раздела II главы 4 сформулированы результаты изучения трекковых мембран.

Обобщая результаты исследований на модернизированной установке ЮМО с широким динамическим диапазоном по вектору рассеяния  $q$  и других спектрометрах, отметим, что высокое разрешение на малоугловых нейтронных спектрометрах возможно, практически, только для времяпролетных спектрометров с потоком нейтронов на образце, обеспечивающим приемлемое время накопления экспериментальных данных. Проект позиционно-чувствительного детектора с высоким разрешением и центральным отверстием (для двухдетекторной системы) успешно реализован на спектрометре ЮМО.

Ниже сформулированы и обобщены результаты собственных исследований о количественных и качественных характеристиках структур в нанодисперсных пористых полимерах - в трековых и полиэлектролитных мембранах, в карбосилановых дендримерах 5, 6 и 7 генераций, находящихся в растворе.

#### **Выводы.**

1. Предложена, реализована и верифицирована новая схема малоуглового эксперимента, основой которой является двухдетекторная система малоуглового спектрометра, использующая особенности метода времени пролета нейтронов. Вдвое расширен динамический диапазон установки. Проведенная модернизация спектрометра ЮМО позволила провести исследования структуры различных типов нанодисперсных полимерных объектов.
2. Показано, что малоугловое рассеяние дендримеров хорошо описывается моделью рассеяния от глобулярных, с однородной плотностью длины рассеяния частиц. Доказано, что форма макромолекулы анизотрична. Получены формы пространственных структур для нескольких генераций дендримеров.
3. Установлено, что объемная доля дендримера, доступная растворителю составляет 30-40%. Обнаружено также, что молекулы дендримеров в растворах не содержат скрытых внутренних полостей, недоступных растворителю. Показано, что концевые группы дендримеров локализованы в его поверхностном слое.
4. Предложена новая модель структуры полимерных электролитных мембран для топливных элементов, предполагающая ближний порядок в упаковке мицелл и их кластерной организации. В рамках новой модели определены количественные характеристики структуры мембран: размеры мицелл, среднее расстояние между ними и их число в кластере для нафiona и ПБЕК нескольких модификаций, в сухом и гидратированном (тяжелой и легкой водой) состоянии.
5. Проведены поисковые исследования монодисперсных трековых мембран. Определены размеры латентных треков мембран и диаметры пор с разными временами травления для поликарбонатных и полиэтилентерефталатных мембран. Показано, что в аморфных поликарбонатных образцах

монодисперсность по размерам пор значительно выше, а шероховатость значительно ниже, чем в полиэтилентерафталатных пленках. Обнаружено, что для нескольких типов поликарбонатных трековых мембран наблюдается большое число осцилляций форм-фактора, что свидетельствует о высокой степени монодисперсности каналов.

**Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Куклин А.И., Игнат'ева Г.М., Озерина Л.А., Исламов А.Х., Мухамедзянов Р.И., Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Шарипов Е.Ю., Горделий В.И., Музафаров А.М., Озерин А.Н. Исследование структуры кремнийорганических дендримеров в растворах методами малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния. Высокомолекулярные соединения, серия А, 2002, том 44, №12, стр.2124-2133.
2. Kuklin A.I., Ozerin A.N., Islamov A.Kh., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Rebrov E.A., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Mukhamedzyanov R.I., Ozerina L.A. and Sharipov E.Yu. Complementarity of small-angle neutron and X-ray scattering methods for the quantitative structural and dynamical specification of dendritic macromolecules, *J. Appl. Cryst.*, 2003, 36, pp.679-683.
3. Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Kuklin A.I., Galina M. Ignat'eva G.M., Krykin M.A., Ozerina L.A., Shumilkina N.A., Islamov A.Kh., Sharipov E.Yu., Mukhamedzyanov R.I. Structure and Dynamics of Dendritic Macromolecules. *Macromol. Symp.*, 2003, 195, pp.171-178.
4. Ozerin A.N., Svergun D.I., Volkov V.V., Kuklin A.I., Gordeliy V.I., Islamov A. Kh., Ozerina L.A., Zavorotnyuk D. S. The spatial structure of dendritic macromolecules. *J. Appl. Cryst.* 2005, 38, pp.996-1003.
5. Pepy G., Kuklin A. An orientation process to study nuclear membranes by small angle neutron scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2001, 185, pp.198-203.
6. Pepy G., Balanzat E., Jean B., Kuklin A., Sertova N. and Toulemonde M. Nanochannels in track-etched membranes. *J. Appl. Cryst.*, 2003, 36, pp.649-651.
7. Birkholz W., Apel P. Yu., Danziger M., Haussler F., Hempel M., Kuklin A.I., Stesenko S.G. and Baumbach H. Investigation of latent and short etched heavy ion tracks in solids. *Radiation Measurements*, 1995, Vol.25, Nos 1-4, pp.57-62.
8. Pepy G., Boesecke P., Kuklin A., Manceau E., Schiedt B., Siwy Z., Toulemonde M., Trautmann C. Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering. *J. Appl. Cryst.*, 2007, 40, s388-s392.
9. A.I.Kuklin, A.Kh.Islamov, and V.I.Gordeliy. Two-detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument. *Neutron News*, 2005, vol. 16, 3, pp.16-18.
10. Куклин А.И., Бобарыкина Г.Н., Богдзель А.А., Горделий В.И., Исламов А.Х., Коновалов В.Ю., Рогов А.Д. и Флорек М. Измерение и расчет методом Монте-Карло спектра пучка нейтронов. Параметры пучка малоугловой установки ЮМО на 4-м канале реактора ИБР-2. Препринт ОИЯИ Р13-2002-249, 2002, Дубна.

11. Куклин А.И., Сиротин А.П., Кирилов А.С., Исламов А.Х., Петухова Т.Б., Астахова Н.В., Утробин П.К., Ковалев Ю.С. и Горделий В.И. Автоматизация и окружение образца модернизированной установки ЮМО. Препринт ОИЯИ Р13-2004-77. Дубна, 2004.
12. Soloviev A.G., Litvinenko E.I., Ososkov G.A., Islamov A.Kh, Kuklin A.I. Application of wavelet analysis to data treatment for small-angle neutron scattering. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A. 502/2-3, 2003, pp.498-500.
13. Куклин А.И., Исламов А.Х., Ковалев Ю.С., Утробин П.К., Горделий В.И. Оптимизация двухдетекторной системы малоуглового нейтронного спектрометра ЮМО для исследования нанообъектов. Поверхность, 2006, №6, стр.74-83.
14. Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S. and Gordeliy V.I. New possibility of investigation of polymers and biological objects on the modernized YuMO spectrometer. Condensed matter physics with neutrons at the IBR-2 pulsed reactor, Germany-JINR User Meeting Proceedings, Dubna: JINR, 2004, pp.60-63.
15. Куклин А.И., Исламов А.Х., Корнышев А.А., Мергель Ю., Ярмилко А.В., Горделий В.И. Исследование полиэлектролитных мембран методом малоуглового рассеяния нейтронов. Тезисы докладов VI национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. 12-17 ноября 2007, Москва, Россия. стр. 203.
16. Kuklin A. I., Kutuzov S. A., Gabriel A., Eckold G., Utrobin P. K., Smirnov A. A., Islamov A. Kh., Kirilov A. S., Bogdzal A. A., Gordeliy V. I. The Parameters of Position Sensitive Detector with Central Hole and First Results in Small-angle and Backscattering Configurations. Book of abstracts 4-th European Conference on Neutron Scattering, 25-29 June 2007, Lund, Sweden, P.530.