

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 2

УДК 678.01:53

ПЕРЕХОД ГЛОБУЛА — КЛУБОК В ГОМОГЕННЫХ  
МАКРОМОЛЕКУЛАХ

*Ю. Е. Эйзнер*

На то, что клубкообразная макромолекула должна переходить при понижении температуры в глобулярное состояние, впервые указал Штокмайер [1]. Попытка построения соответствующей теории содержится в работе [2]. Ниже излагается другой подход к этой же проблеме, основанный на детальном рассмотрении конкретных моделей и не опирающийся на аппарат вириальных разложений, сходимость которых [3] ограничивается областью весьма малых взаимодействий и концентраций.

Воспользуемся предложенной Флори с сотр. [4] моделью макромолекулы, т. е. заменим клубок сферически симметричным облаком мономерных единиц. Свободная энергия такой модели равна

$$F^\Phi = F_{\text{см}}^\Phi + F_{\text{упр}}^\Phi, \quad (1)$$

причем выражение для статистической упругой энергии цепочки

$$F_{\text{упр}}^\Phi / kT = \frac{3}{2} (\alpha^2 - 1) - \ln \alpha^3 \quad (2)$$

заимствовано из теории упругости полимерных сеток, а для  $F_{\text{см}}$  — свободной энергии смещения молекул растворителя в объеме клубка с мономерными звенями авторы модели получили, предположив, что плотность звеньев в объеме клубка мала [4—6]:

$$F_{\text{см}}^\Phi / kT = gD / \alpha^3 \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент набухания, т. е. отношение среднеквадратичного радиуса инерции цепочки  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  к его равновесному значению  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$  в отсутствие взаимодействия цепи с растворителем

$$D = \left( \frac{9}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{V_M^2}{V_S b^3} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) n^{1/2}; \quad (4)$$

$V_M$  и  $V_S$  — парциальные молекулярные объемы мономерного звена и молекулы растворителя:  $b = (6\bar{R}_0^2 / n)$ ,  $n$  — степень полимеризации цепочки, а  $kT\chi_1$  — изменение энергии молекулы растворителя при перемещении ее из растворителя в чистый полимер \*. Наконец, фактор  $g = 1$ , если плотность сегментов убывает с расстоянием от центра по закону Гаусса, и  $g = (6/5) \cdot (\pi/5)^{1/2} \approx 0,95$  для сферы, равномерно заполненной сегментами.

В  $\theta$ -точке ( $D = 0$ )  $F^\Phi / kT$  имеет единственный минимум при  $\alpha = 1$  (кривая 1 на рис. 1). При  $T > \theta$  ( $D > 0$ ) член  $gD\alpha^{-3}$  сдвигает этот минимум вправо, а при  $T < \theta$  — влево, причем экстремальное значение  $\alpha$  находится из уравнения  $\partial(F^\Phi / kT) / \partial\alpha = 0$  т. е.

$$\alpha^5 - \alpha^3 = gD \quad (5)$$

\* Принято также обозначение  $(1/2) - \chi_1 = \psi_1(1 - \theta/T)$ .

— известное уравнение Флори. При  $gD > 0$  оно имеет один корень, но при  $0 > gD > -(6/25)(3/5)^{1/2} \approx -0,186$  — два, из которых лишь большему соответствует минимум  $F^\Phi / kT$ , меньшему же — максимум. Зависимость  $F^\Phi / kT$  от  $a$  имеет при этом вид кривой 3 на рис. 1, и это связано с тем, что при  $a \rightarrow 0$  выражение (3) для  $F_{cm}^\Phi$  стремится к  $-\infty$  гораздо быстрее, чем выражение (2) для  $F_{upr}^\Phi$  стремится к  $+\infty$ . Это означает, что при  $T < \theta$ , значение  $a$ , равное большему корню уравнения (4) метастабильно, а стабильно лишь значение  $a = 0$ . Иными словами, изложенная теория предсказывает немедленное сжатие макромолекулы в точку при понижении температуры ниже  $\theta$ -точки. (Заметим, что при  $gD < -0,186$  метастабильное состояние отсутствует, см. кривую 4 на рис. 1.)

Таблица 1

Значение относительной толщины мономерного звена для некоторых полимеров

Полимер	$V_M / b^3$	Полимер	$V_M / b^3$
Полистирол	0,4—0,5	Поли- $\beta$ -винилнафталин	0,3
Полизобутилен	0,2—0,6	Полихлорвинил	0,1
Полипропилен	0,4	Полиакрилонитрил	0,1—0,2
Полиметилметакрилат	0,4—0,6	Полиэтилен	0,1

Этот результат объясняется, по-видимому, тем, что изложенная выше теория рассматривает клубок как газ из мономерных звеньев, и притом газ разреженный. С уменьшением же размеров клубка должен сказываться конечный объем звеньев. А это значит, что  $a$  не может быть меньше некоторой величины  $\beta = a_{\min}$ , соответствующей плотной упаковке звеньев в глобуле. Считая глобулу плотной однородной сферой объема  $nV_M = (4\pi/3)r^3$ , имеем  $\bar{R}_{\min}^2 = (3/5)r^2$ , откуда  $6\bar{R}_{\min}^2 = (18/5) \cdot [(3/4\pi) \cdot nV_M]^{2/3}$  и

$$\beta^3 = \left( \frac{6\bar{R}_{\min}^2}{6\bar{R}_0^2} \right)^{2/3} = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{18}{5} \right)^{1/2} \frac{V_M}{b^3} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \approx 1,63 \frac{V_M}{b^3} \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \quad (6)$$

В табл. 1 приведены значения  $V_M / b^3$  для различных полимеров, известные из [6, 7].

Рис. 1 позволяет предвидеть, к каким физическим результатам должен привести учет конечности объема звена в выражении для  $F/kT$ . Так как при  $a \gg \beta$  это выражение должно, очевидно, стремиться к величине  $F^\Phi / kT$ , а при  $a \rightarrow \beta - k + \infty$ , то кривые 3 превратятся при таком учете в кривые с двумя минимумами, что соответствует существованию (конечно, с разными статистическими весами) двух состояний макромолекулы: клубкообразного и глобулообразного; на кривых 4, соответствующих более низким температурам, появится один минимум слева — глобула; наконец, кривые 1 или 2, соответствующие более высоким температурам, качественно измениться не могут: по-прежнему один минимум — клубок. Однако если  $\beta$  не мало, то значения  $a$ , которым соответствует барьер на рис. 1, могут оказаться меньше  $\beta$ ; в этом случае переход клубок — глобула при понижении температуры происходит плавно, подобно переходу газ — жидкость в закритическом состоянии.

Следует пояснить, что здесь и далее говорится о повышении температуры в предположении, что при нагревании растворитель улучшается. Это справедливо лишь для смеси с верхней критической температурой смешения. Однако растворы полимеров с нижней критической точкой пока что редкость среди исследованных объектов [8], поэтому можно сохра-

нить привычную терминологию. Разумеется, все приведенные здесь рассуждения и расчеты полностью применимы к растворам с нижней критической точкой, в которых, однако, переход клубка в глобулу происходит при нагревании, а не при охлаждении.

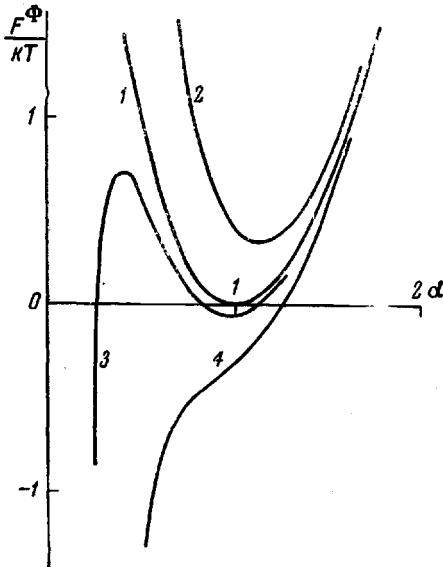


Рис. 1

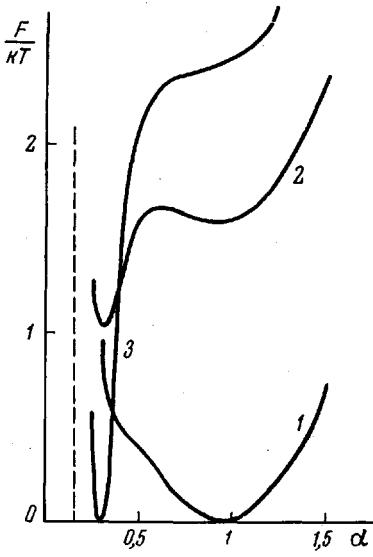


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $F^{\Phi} / kT$  от  $\alpha$  согласно уравнениям (1) — (3):  
 $gD = 0$  (1); 0,4 (2); 0,05 (3); -0,3 (4)

Рис. 2. Зависимость  $F / kT$  от  $\alpha$  согласно уравнению (11) при  $n(V_M / V_S) = 10^3$   
и  $\sqrt{V_M / V_S} (V_M / b^3) = 0,0614$ , т. е. при  $\beta = 0,178$   
 $(\gamma/\pi)(^{18}/_5)^{3/2} (V_M^2/V_S b^3)^{1/2} - \chi_1 \sqrt{n} = -0,1$  (1); -0,15 (2) и -0,2 (3); сплошные кривые — общая асимптота кривых, пунктир — при  $\alpha = \beta$

Для получения количественных соотношений рассмотрим сначала модель равномерно заполненной сегментами сферы ( $g \approx 0,95$ ). В строгое уравнение решеточной теории жидкостей для  $F_{cm}$  [4—6]:

$$F_{cm} / kT = n_1 \ln(1 - \vartheta_2) + \chi_1 n_1 \vartheta_2, \quad (7)$$

где  $n_1$  — количество молекул растворителя в объеме, занимаемом клубком, а  $\vartheta_2$  — объемная доля полимера в нем, подставим очевидные выражения

$$n_1 = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{5}{3} \bar{R}_0^2 \right)^{3/2} \frac{\alpha^3 - \beta^3}{V_S} = n \frac{V_M}{V_S} \left( \frac{\alpha^3}{\beta^3} - 1 \right)$$

$$\vartheta_2 = \frac{\beta^3}{\alpha^3} \quad (8)$$

Получим

$$\frac{F_{cm}}{kT} = n \frac{V_M}{V_S^3} \left( \frac{\alpha^3}{\beta^3} - 1 \right) \left[ \ln \left( 1 - \frac{\beta^3}{\alpha^3} \right) + \chi_1 \frac{\beta^3}{\alpha^3} \right] \quad (9)$$

уравнение, которое при  $\beta \ll \alpha$  переходит (с точностью до несущественной аддитивной постоянной) в уравнение (3), а при  $\alpha \rightarrow \beta$  дает  $F_{cm} = 0$ .

Выражение для  $F_{upr}$  получим, заменив в уравнении (2) для конфигурационной энтропии коэффициент  $a$ , описывающий изменение полного объема клубка, на эффективный коэффициент  $\tilde{a}$ , описывающий изменение лишь свободного объема, так как число возможных конфигураций цепи, от которого зависит  $F_{upr}$ , определяется именно свободным объемом:

$$F_{upr} / kT = \frac{3}{2} (\tilde{a}^2 - 1) - \ln \tilde{a}^3$$

$$\tilde{\alpha}^3 = \frac{\alpha^3 - \beta^3}{1 - \beta^3} \quad (10)$$

Отбросив несущественные аддитивные постоянные, получаем окончательно свободную энергию макромолекулы:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &= n \frac{V_M}{V_S} (\tau - 1) \left[ \ln \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right) + \frac{\chi_1}{\tau} \right] + \\ &+ \frac{3}{2} \left( \frac{\beta^3}{1 - \beta^3} \right)^{\frac{1}{2}} (\tau - 1)^{\frac{1}{2}} - \ln(\tau - 1), \\ \tau &= \alpha^3 / \beta^3 \end{aligned} \quad (11)$$

Кривые, вычисленные по этой формуле, представлены на рис. 2.

Значения  $\alpha$ , которым соответствуют оба минимума и барьер, суть корни уравнения

$$\begin{aligned} \partial(F/kT)/\partial\alpha &= 0, \\ \partial(F/kT)/\partial\alpha &= \frac{3}{\alpha} \left\{ n \frac{V_M}{V_S} \left[ \tau \ln \frac{\tau - 1}{\tau} + 1 + \frac{\chi_1}{\tau} \right] + \right. \\ &\left. + \left( \frac{\beta^3}{1 - \beta^3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\tau}{(\tau - 1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{\tau}{\tau - 1} \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Разлагая в ряд по степеням  $\beta^3 \sim n^{-\frac{1}{2}}$  и  $\tau^{-1} \sim n^{-\frac{1}{2}}$ , получаем при  $n \gg 1$  вместо уравнения (12):

$$\frac{3}{4\pi} \left( \frac{18}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_M^2}{V_S b^3} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \sqrt{n} = \alpha^5 - \alpha^3 - \frac{1}{3} \frac{\alpha^2}{\alpha^3}, \quad (13)$$

$$a = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{18}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{V_M}{V_S} \cdot \frac{V_M}{b^3}} \simeq 1,63 \sqrt{\frac{V_M}{V_S} \cdot \frac{V_M}{b^3}} \quad (14)$$

Для того чтобы хоть при каких-то температурах было возможно сосуществование двух устойчивых состояний макромолекулы, необходимо, чтобы уравнение (13) могло иметь три корня. А для этого нужно, чтобы производная  $\varphi'(a) = 5a^4 - 3a^2 + a^2 a^{-4}$  от правой части  $\varphi(a)$  этого уравнения, неограниченно возрастающая при  $a \rightarrow 0$  и  $a \rightarrow \infty$ , была бы при каких-то  $a$  отрицательной. Находя из уравнения  $\varphi''(a) = 0$  значение  $a$ , при котором величина  $\varphi'(a)$  минимальна, и вычисляя эту величину, обнаруживаем, что минимальное значение отрицательно, если

$$a < \left( \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{9}{20} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq 0,261, \quad (15)$$

т. е. (см. (14)) при

$$\sqrt{\frac{V_M}{V_S} \frac{V_M}{b^3}} < \frac{\pi}{8\sqrt{6}} \simeq 0,161, \quad (16)$$

в противном же случае, т. е. при более толстых сегментах, переход клубок — глобула происходит плавно, сосуществование двух устойчивых состояний невозможно. Заметим, что, сохраняя в разложении  $\partial(F/kT)/\partial\alpha$  в ряд по степеням  $n^{-\frac{1}{2}}$  члены более высокого порядка, вместо (16) получим:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{V_M}{V_S} \frac{V_M}{b^3}} &< \frac{\pi}{8\sqrt{6}} \left[ 1 - \left( \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{9}{20} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(27 + 38\sqrt{5})}{27} \frac{1}{\sqrt{V_M/V_S}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} + \dots \right] \simeq \\ &\simeq 0,161 \left[ 1 - \frac{1,08}{\sqrt{V_M/V_S}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right] \end{aligned} \quad (17)$$

Задаваясь теперь значениями  $a$  из интервала  $0 < a < 0,261$ , находим  $\alpha_{\text{кл}}$  и  $\alpha_{\text{гл}}$  — два корня уравнения  $\varphi'(a) = 0$ . Подставляя каждый из этих корней ( $\alpha_{\text{гл}} < \alpha_{\text{кл}}$ ) в уравнение (13) и помня, что  $(\frac{1}{2} - \chi_1) = \psi_1(1 - \theta/T)$ , находим значения коэффициентов  $A_{\text{гл}} = -\varphi(\alpha_{\text{гл}})/a$  и  $A_{\text{кл}} = -\varphi(\alpha_{\text{кл}})/a$  в уравнениях

$$\frac{1}{T_{\text{гл}}} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{A_{\text{гл}} \cdot \sqrt{V_s/V_M}}{\psi_1 \sqrt{n}} \right) \quad (18a)$$

$$\frac{1}{T_{\text{кл}}} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{A_{\text{кл}} \cdot \sqrt{V_s/V_M}}{\psi_1 \sqrt{n}} \right) \quad (18b)$$

для двух температур, определяющих начало и конец перехода клубок — глобула.  $T_{\text{гл}}$  — температура, при которой возникает при охлаждении раствора ниже  $\theta$ -точки наряду с устойчивым клубкообразным также и устойчивое глобуллярное состояние (хотя пока что с весьма малым статистическим весом), а  $T_{\text{кл}}$  — температура, при которой при дальнейшем охлаждении раствора исчезает клубкообразное и остается только глобуллярное состояние. Значения  $A_{\text{кл}}$  и  $A_{\text{гл}}$  представлены во 2-м и 3-м столбцах табл. 2 как функции величины  $a$ , величина же  $a$  связана с  $V_M/b^3$  уравнением (14), а значения  $V_M/b^3$  представлены в табл. 1.

Таблица 2  
Значения коэффициентов  $A_{\text{гл}}$  и  $A_{\text{кл}}$  в уравнениях (18)

$a$ (или $a_T$ )	Однородная сфера		Гауссово облако	
	$A_{\text{гл}}$	$A_{\text{кл}}$	$A_{\text{гл}}$	$A_{\text{кл}}$
0,5	1,10	3,75	1,05	3,58
0,10	1,06	1,93	1,01	1,84
0,15	1,01	1,35	0,96	1,29
0,20	0,98	1,08	0,94	1,03
0,25	0,936	0,943	0,891	0,898

Обратимся теперь к модели гауссова облака сегментов, т. е. облака, в котором численная плотность сегментов  $\rho(r)$  убывает с расстоянием  $r$  по закону

$$\rho(r) = n \left( \frac{3}{2\pi R_0^2 a^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2R_0^2 a^2}} \quad (19)$$

Модель представляется более правдоподобной для описания макромолекулы в хорошем растворителе, нежели модель однородной сферы. В случае макромолекулы в плохом растворителе, и тем более в случае глобулы, преимущества этой модели не столь очевидны. Тем не менее рассмотрим и ее, помня, однако, что формула (19) применима лишь при условии, что максимум  $[\rho(r)] = \rho(0) > V_M^{-1}$ ,

$$a^3 > \left( \frac{9}{\pi} \right)^{3/2} \frac{V_M/b^3}{\sqrt{n}} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{5}{2\pi} \right)^{3/2} \beta^3 \simeq (1,44\beta)^3 \quad (20)$$

Так как количество молекул растворителя в шаровом слое толщины  $dr$  равно

$$dn_1 = \frac{4\pi r^2 dr [1 - V_M \rho(r)]}{V_s}, \quad (21)$$

то

$$\frac{F_{\text{см}}}{kT} = \int_0^\infty d \left( \frac{F_{\text{см}}}{kT} \right) =$$

$$= \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 dr [1 - V_M \rho(r)]}{V_s} \{ \ln [1 - V_M \rho(r)] + \chi_1 V_M \rho(r) \} \quad (22)$$

Подставляя сюда выражение для  $\rho(r)$  из уравнения (19) и выполняя интегрирование, получаем (с точностью до аддитивной постоянной)

$$\frac{F_{\text{см}}}{kT} = n \frac{V_M}{V_S} \left\{ -\frac{\chi_1 \kappa}{2^{3/2}} - \frac{1}{\kappa} g(\kappa, 5/2) + \int_0^\infty \xi^{-2} [g(\xi, 3/2) - \kappa] d\xi \right\},$$

$$g(\xi, m) = \sum_{l=1}^{\infty} \xi^l l^{-m}, \quad (23)$$

$$\kappa = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{5}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\beta^3}{a^3}$$

и

$$\frac{\partial(F_{\text{см}}/kT)}{\partial a} = \frac{3}{a} n \frac{V_M}{V_S} \kappa \left\{ \frac{\chi_1}{2^{3/2}} - \frac{1}{\kappa^2} [g(\kappa, 3/2) - \kappa] \right\} \quad (24)$$

— выражения, заметно более громоздкие, чем (9) и первый член в правой части (12), но зависящие от  $a$  качественно так же \*.

Используя для  $F_{\text{упр}}$  выражение (10), получаем при  $n \gg 1$ :

$$\left( \frac{9}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{V_M^2}{V_S b^3} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \sqrt{n} = a^5 - a^3 - \frac{1}{3} \frac{a_T^2}{a^3} \quad (25)$$

$$a_T = \left( \frac{3\sqrt{3}}{\pi} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{V_M}{V_S} \frac{V_M}{b^3}} \simeq 2,13 \sqrt{\frac{V_M}{V_S} \frac{V_M}{b^3}} \quad (26)$$

Сравнивая уравнения (25), (26) с уравнениями (13), (14), видим, что фазовый переход по-прежнему возможен лишь при  $a_T < 0,261$ , но этому требованию удовлетворяют теперь несколько более тонкие (или более жесткие) полимеры:

$$\sqrt{\frac{V_M}{V_S} \frac{V_M}{b^3}} < \left( \frac{3}{4} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi\sqrt{3}}{20} \right)^{3/2} \simeq 0,120. \quad (27)$$

Границы температурного интервала, в котором совершается переход, по-прежнему определяются уравнениями (18), но из сравнения левых частей уравнений (13) и (25) следует, что величины  $A_{\text{гл}}$  и  $A_{\text{кл}}$  теперь в  $(9/2\pi)^{3/2}/(3/4\pi)^{(18/5)^{1/2}} = (\pi/6)(5/\pi)^{3/2} \simeq 1,05$  раза меньше. Эти значения  $A_{\text{гл}}$  и  $A_{\text{кл}}$  представлены в 4-м и 5-м столбцах табл. 2, причем на этот раз параметр  $a$  выражается уравнением (26), а не (14).

Таким образом, обе модели, использованные для вычисления  $F_{\text{см}}$ , приводят к весьма близким значениям границ температурного интервала, в котором происходит переход, и к значениям критической жесткости, отличающимся друг от друга на 30%.

Уравнение (10) для  $F_{\text{упр}}$  представляется весьма правдоподобным, однако рассуждения, при помощи которых оно получено, не могут считаться строгим выводом. К счастью, точный вид выражения для  $F_{\text{упр}}$  не очень существен. Действительно, если вместо (10) воспользоваться уравнением

$$\frac{F_{\text{упр}}}{kT} = \begin{cases} \frac{3}{2}(a^2 - 1) - \ln a^3, & a > \beta \\ +\infty & a \leq \beta \end{cases}, \quad (28)$$

вообще не учитывающим влияния сухого объема полимера на  $F_{\text{упр}}$  при  $a > \beta$ , то полученное таким образом уравнение  $\partial(F/kT)/\partial a = 0$  приво-

\* Правая часть (24) не стремится к  $-\infty$  при  $\kappa \rightarrow 1 + 0$ , что и неудивительно, так как  $\kappa = 1$  еще не соответствует сухой глобule (см. (26)), но уже при  $\kappa < 1$  выражение (24) обращается в  $-\infty$ .

дит при  $n \gg 1$  в точности к уравнениям (13) — (16) (или (25) — (27), в зависимости от выбора  $\rho(r)$ ), меняется лишь уравнение (17).

В заключение рассмотрим вопрос о возможности экспериментального наблюдения перехода клубка в глобулу в разбавленных растворах. При охлаждении раствора, как известно, происходит не только этот переход, но при любой конечной концентрации наступает расслаивание раствора. Чтобы выяснить, что происходит раньше, сравним уравнение (18) и табл. 1 со справедливым при  $n \gg 1$  уравнением [4], [7]

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{1}{\psi_1} \frac{\sqrt{V_s/V_m}}{\sqrt{n}} \right) \quad (29)$$

для  $T_c$  — критической температуры смешения полимера с растворителем. Такое сравнение показывает, что если у полимеров с относительно толстым сегментом (т. е. при  $\sqrt{V_m/V_s} a > 0,26$ ) сосуществование двух состояний макромолекулы невозможно, то у полимеров со слишком тонким сегментом ( $\sqrt{V_m/V_s} a < 0,15$ ) температурный интервал, в котором возможно такое сосуществование, простирается заметно ниже  $T_c$ , т. е. при достижимых в современном эксперименте концентрациях целиком наблюдаться не может (что не мешает, конечно, наблюдать его при имитации макромолекул на электронных вычислительных машинах). Однако у полимеров, у которых  $\sqrt{V_m/V_s} a \approx 0,20-0,25$  (а такие полимеры существуют — см. табл. 1 и формулы (14) или (26)), обе температуры, характеризующие переход, лежат в окрестности  $T_c$  и даже несколько выше (последнему обстоятельству нельзя придавать значения вследствие грубоści предлагаемой теории). Возможность наблюдения перехода клубок — глобула у этих полимеров целиком определяется экспериментальной методикой: возможностью работать при больших разбавлениях, хорошем термостатировании и т. д. Что же касается выбора полимера, то перспективами в этом отношении следует считать (см. табл. 1) полихлорвинил, поликарилонитрил и полиэтилен.

### Выходы

Предложена теория взаимодействия дальнего порядка в макромолекулах, основанная на модели макромолекулы — облака из мономерных звеньев и свободная от предположения об исчезающей малой плотности полимерного вещества в пределах макромолекулы. Из теории следует, что при понижении температуры раствора ниже  $\theta$ -точки клубок сжимается в глобулу. При собственном объеме мономерного звена, малом по сравнению с кубом его эффективной длины, существует конечный интервал температур, в котором оба состояния макромолекулы сосуществуют. Оценены значения параметров системы полимер — растворитель, при котором этот интервал температур можно наблюдать.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Stockmayer, *Makromolek. Chem.*, **35**, 54, 1960.
2. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, *Биофизика*, **10**, 3, 1965.
3. Т. Хилл, *Статистическая механика*, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. R. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
5. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусламский, *Физика и химия макромолекул*, изд-во «Наука», 1965.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, изд-во «Наука», 1964.
7. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, N. Y., 1966.
8. Г. Моравец, *Макромолекулы в растворе*, изд-во «Мир», 1967.

# GLOBULA—COIL TRANSITION IN HOMOGENEOUS MACROMOLECULES

*Yu. E. Eizner*

## Summary

Theory of long-range interactions in macromolecules has been developed. The theory is based on the model of spherically symmetrical cloud of segments but is restricted to requirement of infinitely low density of polymeric substance inside macromolecule and therefore it is applicable not only in good but also in poor solvents. The theory predicts transition of macromolecule from coil conformation into globular one at lowering temperature below  $\theta$ -point. If ratio of volume of monomeric unit to cube of its effective length does not exceed critical value, transition resembles phase transition but occurs in finite temperature interval. Expressions for borders of this interval have been derived and parameters for polymer—solvent system where the transition can be observed have been estimated.