

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1978

УДК 541.64:532.77

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ ИЗОТРОПНОГО РАСТВОРА ПОЛУГИБКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ θ -ТОЧКИ

Хохлов А. Р.

В переменных температура – концентрация в окрестности θ -точки построена диаграмма состояний изотропного раствора полугибкоцепных макромолекул, т. е. макромолекул, у которых персистентная длина основной цепи много больше ее толщины η , с другой стороны, полная длина которых много больше персистентной. При $T > \theta$ выделены четыре области качественно различного поведения раствора и определено поведение среднего квадрата расстояния между концами цепи R^2 , корреляционной длины ξ и осмотического давления π в каждой из этих областей. При $T < \theta$ определено относительное положение на диаграмме состояний и форма кривой расслоения раствора. Оказалось, что критическая температура кривой расслоения выше температуры перехода клубок – глобула, а критическая концентрация выше концентрации, при которой полимерные клубки начинают перекрываться. При температуре перехода клубок – глобула на кривой расслоения предсказан излом.

Одним из наиболее значительных успехов в физике растворов полимеров за последние годы стало применение принципа термодинамического подобия (скейлинга) к растворам гибкоцепных макромолекул и установление аналогии между раствором длинных полимерных цепей и магнетиком вблизи точек критического поведения [1–6]. Зависимости между различными характеристиками полимерного раствора, полученные в этих работах, были подтверждены в экспериментах по нейтронному рассеянию [4, 6]. В качестве конечного результата в работе [5] была построена диаграмма состояний раствора гибкоцепных полимеров в окрестности θ -точки в переменных температура – концентрация, на которой удалось установить границы областей с качественно различным поведением раствора. Примерный вид этой диаграммы приведен на рис. 1.

На рис. 1 $\tau = (T - \theta)/\theta \ll 1$ есть относительное отклонение температуры T от θ -температуры, а c – средняя концентрация мономерных единиц в растворе (т. е. среднее число их в единице объема). Область I соответствует области неперекрывающихся клубков в θ -растворителе; область II – область неперекрывающихся клубков в хорошем растворителе; область III – область умеренно концентрированного раствора (перекрывающиеся клубки) в хорошем растворителе; область IV – область умеренно концентрированного раствора в θ -растворителе; область V – область расслоения раствора на концентрированную и разбавленную фазы. Значения c и τ , при которых происходит переход от одной области к другой (т. е. переход от одного качественно различного поведения раствора к другому), указаны в подписи к рис. 1 и изображены на (τ, c) диаграмме в виде сплошных линий. Следует, конечно, иметь в виду, что эти линии обозначают не резкие границы между различными фазами, а лишь переходные области. Только в случае кривой расслоения (ограничивающей заштрихованную область на рис. 1) мы имеем дело с истинным фазовым переходом. Диаграмма состояний имеет указанный универсальный вид лишь в окрестности θ -точки, т. е. при $\tau \ll 1$.

Однако все результаты были получены французскими авторами применительно к гибкоцепным полимерам, т. е. к полимерам, у которых толщина цепи d того же порядка, что и персистентная длина a , так что характерное отношение $p=a/d\sim 1$. В последнее время значительный интерес проявляется также к полугибкоцепным полимерам, т. е. полимерам, у которых $p=a/d\gg 1$ и в то же время длина которых много больше персистентной [7–11]. Ясно, что в этом случае границы областей с различным качественным поведением и само это поведение внутри каждой области будут отличаться от [5], поскольку в проблеме появляется дополнительный большой параметр p . Целью данной работы и является установление вида диаграммы состояний полимерного раствора в окрестности θ -точки в тех случаях, когда $p\gg 1$.

Необходимо отметить, что с ростом жесткости цепи, т. е. с ростом p , растет и тенденция полимерного раствора к ориентационному упорядочению и образованию жидкокристаллической фазы [8]. При некоторой концентрации раствора, зависящей от температуры и жесткости цепи, происходит расложение раствора на изотропную и анизотропную фазы. В данной работе, однако, не будем касаться этого вопроса; будем считать, что рассматриваемые температуры и концентрации таковы, что образование жидкокристаллической фазы термодинамически невыгодно. Даже в том случае, когда равновесной является именно анизотропная фаза, изучение метастабильной изотропной фазы представляет существенный интерес, поскольку, как правило, установление ориентационного порядка происходит крайне медленно [8]. Место жидкокристаллической фазы на диаграмме состояний является предметом изучения в настоящий момент.

Ниже сначала будет рассмотрен вопрос о методе, с помощью которого будут получены результаты для полугибкоцепного полимера. Далее на основе применения принципа подобия будут вычислены границы областей качественно различного поведения и определено само это поведение внутри каждой области при $T>\theta$. Наконец, в последнем разделе будет рассмотрен наиболее интересный случай $T<\theta$ и выявлен ряд существенных отличий диаграмм состояний гибкоцепного и полугибкоцепного полимера.

Объемные взаимодействия в полугибкоцепных полимерах. Если персистентная длина полимерной цепи есть a , то, как известно, ее невозмешенные размеры

$$R_0^2 \sim \bar{N}a^2 \sim \bar{N}p^2 d^2$$

Здесь \bar{N} – число сегментов или персистентных длин в цепи. Эта величина связана с числом N мономерных единиц цепи (протяженность которых вдоль цепи мы считаем $\sim d$): $\bar{N}=N/p$. Поэтому*

$$R_0^2 \sim \frac{\bar{N}}{p} p^2 \sim Np \quad (1)$$

* В дальнейшем будем все длины измерять в единицах d , т. е. полагать $d=1$. Соответственно, d будет опускаться в последующих формулах. В этих единицах персистентная длина a равна p .

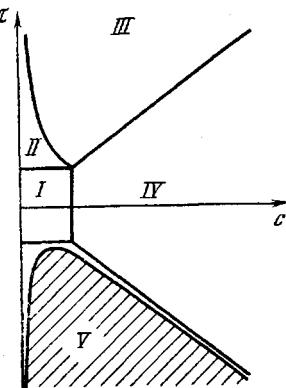


Рис. 1. Диаграмма состояний раствора гибкоцепных макромолекул в окрестности θ -точки (по [5])

Переходы между областями происходят при $\tau \sim N^{-1/2}$ (I-II); $c \sim N^{-1/2} \tau^{-3/4}$ (II-III); $\tau \sim c$ (III-IV); $c \sim N^{-1/2}$ (I-IV); $|\tau| \sim c$ (IV-V); $|\tau| \sim N^{-1/2}$ (I-V)

Несколько сложнее учесть влияние величины p , характеризующей жесткость цепи, на объемные взаимодействия. В этом мы будем следовать работе [9] (см. также [12]), в которой отмечается, что моделью жесткой полимерной цепи толщины d и персистентной длины a может служить последовательность длинных шарнирно скрепленных жестких цилиндров толщины d и длины a , и, следовательно, объемные взаимодействия в полимерной цепи есть взаимодействия между такими цилиндрами. Физически ясно, что при такой замене «персистентной» цепи на последовательность скрепленных жестких цилиндров ни невозмущенные размеры, ни объемные взаимодействия качественно не изменяются.

Как известно [13, 14], в области $T > \theta$ из всего объемного взаимодействия важен лишь второй вириальный коэффициент взаимодействия отдельных звеньев, т. е. в данном случае второй вириальный коэффициент взаимодействия жестких цилиндров *. Он равен при $\tau \ll 1$ [9]

$$B \sim d^3 p^2 \tau \sim p^2 \tau \quad (2)$$

Величина τ здесь описывает качество растворителя, $\tau = 0$ означает температуру инверсии второго вириального коэффициента взаимодействия цилиндров, т. е. θ -температуру данного полугибкоцепного полимера *. Отметим, что эта θ -температура сама зависит от жесткости цепи [9, 10].

В области $T < \theta$ важен учет всех вириальных коэффициентов взаимодействия цилиндров. Если, однако, плотность мономерных единиц в растворе мала, то можно наряду со вторым вириальным коэффициентом B ограничиться учетом только третьего вириального коэффициента C . Простой подсчет для цилиндров дает с точностью до логарифмических членов [15]

$$C \sim d^6 p^3 \sim p^3 \quad (3)$$

Здесь не учитывается зависимость C от качества растворителя, потому что второй и третий вириальные коэффициенты имеет смысл учитывать одновременно лишь в тех случаях, когда $T < \theta$, и, с другой стороны, когда плотность мономерных единиц в растворе мала (иначе надо было бы учитывать все вириальные коэффициенты). Это так, только если $|\tau| \ll 1$, а в этой области зависимостью C от качества растворителя можно пре-небречь.

При рассмотрении объемных взаимодействий в полугибкоцепных полимерах в качестве вириальных коэффициентов взаимодействия надо использовать выражения (2) и (3) и помнить, что это есть вириальные коэффициенты взаимодействия не мономерных единиц, а сегментов, число которых N в p раз меньше числа мономерных единиц N .

Диаграмма состояний при $T > \theta$. Переходим к установлению диаграммы состояний полимерного раствора в области $T > \theta$. В каждой области диаграммы состояний нас будут интересовать следующие величины: средний квадрат расстояния между концами цепи R^2 , квадрат радиуса корреляции флюктуаций плотности ξ^2 и осмотическое давление π . Полученная диаграмма будет отличаться от представленной в работе [5] тем, что будет явно учтена зависимость этих величин, а также границ областей I–IV от степени жесткости цепи p . Зависимости же от N , τ , c внутри каждой области останутся, естественно, такими же, как в работе [5].

Начнем с области I непрерывающихся полимерных клубков в θ -растворителе. В этой области, очевидно,

$$R^2 \sim R_0^2 \sim Np \quad (4)$$

* Учет перенормировки вириальных коэффициентов [13] в данном случае не приводит к качественному изменению результатов.

Корреляционная длина изолированного полимерного клубка совпадает с его размерами [16], поэтому

$$\xi^2 \sim R^2 \sim Np \quad (5)$$

Оsmотическое давление в этой области такое же, как и у идеального газа клубков

$$\pi/T \sim c/N \quad (6)$$

Переход от области I θ -растворителя к области II, где проявляются объемные эффекты, происходит тогда, когда параметр объемного взаимодействия в клубке $z = \tilde{N}^{1/4}B/a^3$ становится порядка единицы [14]. Учитывая (2), получаем, что это происходит при

$$(N/p)^{1/4} \tau p^2/p^3 \sim 1 \text{ или } \tau \sim p^{3/4}/N^{1/4} \quad (7)$$

Условие (7) дает зависимость границы перехода между областями I и II от жесткости цепи. Видно, что если $N < p^3$, то параметр z всегда < 1 (так как $\tau < 1$) и, следовательно, для таких цепей объемные эффекты не проявляются даже в хорошем растворителе. Этот факт наблюдается экспериментально для полимеров с достаточно жесткой цепью (например, для ацетата целлюлозы [17]).

Заметим также, что ширина θ -области [13] при $p \gg 1$ не совпадает с выражением (7). Действительно, эта ширина определяется из условия [13] $C/a^6 \sim BN^{1/4}/a^3$, что дает $\Delta\theta/\theta \sim (Np)^{-1/4}$. Это в p^2 раз меньше того значения τ , при котором происходит переход из области I в область II.

Установим теперь зависимости, которым подчиняются R^2 , ξ^2 и π в области II. Поскольку в этой области клубки не перекрываются, то осмотическое давление в основном порядке подчиняется идеальному закону (6)*. Далее, если клубок в данных условиях набухает с коэффициентом $\alpha(z)$, то для величины R^2 (и равной ей в этой области величины ξ^2) можно записать

$$R^2 \sim \xi^2 \sim R_0^2 \alpha^2 \sim N p \alpha^2(z) \quad (8)$$

Зависимость $\alpha^2(z)$ в рассматриваемой области $z \gg 1$ была впервые вычислена Флори [18]

$$\alpha^2(z) \sim z^{2/5} \quad (9)$$

Более строгое вычисление на основе аналогии полимер — магнетик [1] дает зависимость $\alpha^2(z)$, весьма близкую к зависимости (9), поэтому в данной работе будем считать (9) выполненным. Подставляя уравнение (9) в (8), получаем

$$R^2 \sim \xi^2 \sim N^{4/5} \tau^{2/5} p^{2/5} \quad (10)$$

Следует отметить, что R^2 растет с ростом жесткости цепи p медленнее, чем R_0 , т. е. α^2 убывает с ростом p как $p^{-3/5}$. Следовательно, R^2 для жестких цепей более слабо меняется с ростом N , чем для гибких цепей. Этот факт был замечен и исследован с помощью машинного эксперимента в работе [11].

Переход из области II в область III осуществляется тогда, когда полимерные клубки начинают перекрываться, т. е. когда средняя концентрация мономеров внутри полимерного клубка $\sim N/R^3$ сравнивается с общей концентрацией мономеров в растворе c . Легко вычислить, что это происхо-

* На практике, конечно, в этой области нужно учитывать еще соответствующее слагаемое со вторым вириальным коэффициентом. Однако для установления правильных степенных законов в области концентрированных растворов с помощью принципа подобия (см. далее) необходимо записывать осмотическое давление в области II именно в виде (6) [5].

дит при

$$c^* \sim N^{-1/2} \tau^{-3/2} p^{-3/2} \quad (11)$$

Видно, что концентрация c^* уменьшается с ростом p .

Получим теперь степенные законы в области III умеренно концентрированного хорошего растворителя. Для этого необходимо воспользоваться принципом термодинамического подобия. Приведем соответствующее рассуждение на примере корреляционной длины ξ . Будем исходить из следующих фактов: а) при $c \ll c^*$ для ξ^2 справедлива формула (10); б) при $c \sim c^*$ происходит кроссовер, а при $c \gg c^*$ для ξ^2 должна быть справедлива формула

$$\xi^2 \sim N^{1/2} \tau^{2/3} (c/c^*)^x, \quad (12)$$

где x — неизвестный пока показатель степени. Равенство (12) и выражает принцип термодинамического подобия: все величины зависят лишь от относительной удаленности данной точки от точки кроссовера; в) показатель степени x выбирается из дополнительных физических соображений — в данном случае из того физически ясного требования, чтобы ξ^2 в области III не зависела от N . Тогда получаем для области III

$$\xi^2 \sim c^{-1/2} \tau^{-1/2} p^{-1/2} \quad (13)$$

Аналогично, для осмотического давления

$$\pi/T \sim c/N (c/c^*)^y \sim c^{y/4} \tau^{y/2} p^{y/4}, \quad (14)$$

причем показатель y здесь также выбирается из условия независимости π от N . Наконец, соответствующий показатель для R^2 выберем из того условия, что в области III R^2 должно быть пропорционально N . Действительно, поскольку в этой области корреляционная длина ξ конечна при $N \rightarrow \infty$, см. (13), участки длинной полимерной цепи, находящиеся на расстоянии, большем ξ , ведут себя независимым образом, а это и означает, что $R^2 \sim N$. В результате получим

$$R^2 \sim N \tau^{1/4} c^{-1/4} p^{1/4} \quad (15)$$

Аналогично тому, как мы с помощью принципа термодинамического подобия перешли из области II в область III, можно перейти из области I в область IV умеренно концентрированных θ -растворителей. Граница областей I и IV соответствует

$$c \sim N^{-1/2} p^{-1/2} \quad (16)$$

В области IV оказывается

$$\pi/T \sim c^3 p^3 \quad (17)$$

$$R^2 \sim p N \quad (18)$$

$$\xi^2 \sim c^{-2} p^{-2} \quad (19) *$$

Для полного построения диаграммы состояний в области $T > \theta$ осталось еще установить границу между областями III и IV. Это легко сделать, если учесть, например, что на этой границе должно быть справедливо по порядку величины как уравнение (15), так и (18). В результате получим, что соответствующая концентрация

$$c^{**} \sim \tau p^{-3} \quad (20)$$

Видно, что эта концентрация существенно уменьшается по сравнению со случаем гибкоцепного полимера, т. е. ширина области, где выполняются условия (17)–(19), существенно увеличивается. В частности, поскольку $\tau < 1$, при $c > p^{-3}$ законы (17)–(19) справедливы во всей области $T > \theta$, т. е.

* Корреляционная длина для жесткого стержня длины p не может быть меньше p . Поэтому (19) справедливо лишь при $\xi^2 > p^2$. Когда концентрация возрастает настолько, что становится $\xi \sim p$, то при дальнейшем росте с выражение (19) заменяется на $\xi^2 \sim p^2$.

область умеренно концентрированных хороших растворов при таких концентрациях вообще отсутствует.

Диаграмма состояний раствора полугибкоцепных полимеров изображена на рис. 2, а полученные степенные законы в каждой из четырех областей при $T > \theta$ сведены в таблице. Из рис. 2 видно, что в области $T > \theta$ отличие от диаграммы состояний гибкоцепного полимера лишь количественное: диаграмма сжимается вдоль оси c и растягивается вдоль оси τ .

Диаграмма состояний при $T < \theta$. Рассмотрим теперь вид диаграммы состояний раствора полугибкоцепных полимеров в области $T < \theta$. Вначале напомним уже известные из других работ сведения о поведении изолированной полимерной цепи при $T < \theta$.

Несколько ниже θ -точки происходит переход клубок — глобула [14, 19]. Температура, при которой происходит этот переход, определяется из

$$\tau_c \sim 1 - T_c / \theta \sim a^{3/4} C^{1/4} / b N^{1/2},$$

где $b = B/\tau$. Отсюда, учитывая (2) и (3), получаем

$$\tau_c \sim p^{1/4} N^{-1/2} \quad (21)$$

Ширина этого перехода

$$\Delta T / \theta \sim C^{1/4} / a^{3/4} b N^{1/2} \sim N^{-1/2} p^{-3/4} \quad (22)$$

Ниже точки перехода полимерная цепь существует в виде глобулы. Плотность числа мономеров внутри глобулы [14, 19]

$$c_1 = -Bp/2C \sim |\tau| \quad (23)$$

Теперь рассмотрим полимерный раствор. Как известно, ниже θ -точки должно наблюдаться фазовое расслоение этого раствора. Расслоившийся полимерный раствор представляет собой с локальной точки зрения «очень большую глобулу», и плотность в нем определяется из уравнения (23). Расслоение раствора будет происходить в том случае, когда средняя плот-

Степенные законы в каждой из областей качественно различного поведения раствора при $T > \theta$

Область	R^2	π/T	ξ^2
I	Np	c/N	Np
II	$N^{4/5} \tau^{2/5} p^{2/5}$	c/N	$N^{4/5} \tau^{2/5} p^{2/5}$
III	$N\tau^{1/4} c^{-1/4} p^{1/4}$	$c^{3/4} \tau^{3/4} p^{3/4}$	$c^{-3/4} \tau^{-1/2} p^{-1/2}$
IV	Np	$c^3 p^3$	$c^{-2} p^{-2}$

ность числа мономерных единиц в растворе $c < c_1$. Если же $c > c_1$, то раствор будет оставаться однофазным. Из высказанного следует, что форма кривой расслоения со стороны концентрированного раствора определяется из условия $c = c_1$ или

$$c = c_1 \sim |\tau| \quad (24)$$

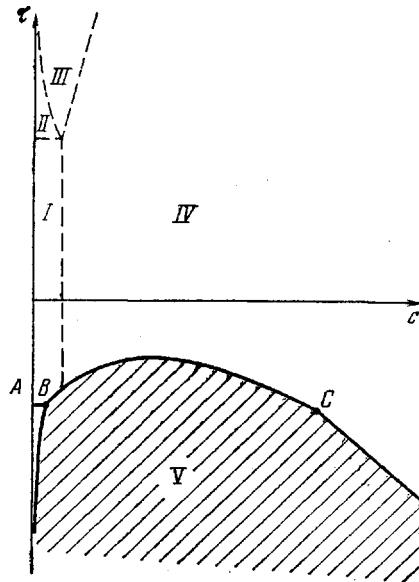


Рис. 2. Диаграмма состояний изотропного раствора полугибкоцепных полимерных макромолекул в окрестности θ -точки

Координаты всех характерных точек см. в тексте. Переходные области обозначены в отличие от рис. 1 пунктирными линиями; кривая расслоения и прямая AB перехода клубок — глобула — сплошными линиями. В точках B и C кривая расслоения претерпевает изломы

В работе [5] было предположено, что диаграмма состояний полимерно-раствора симметрична относительно $\tau=0$ в том смысле, что симметричны границы областей I и IV (рис. 1). Сравнение (20) и (24) показывает, что это не так, граница области IV при $T>\theta$ идет в p^3 раз более круто по отношению к оси абсцисс, чем кривая расслоения (рис. 2).

Охарактеризуем теперь форму кривой расслоения со стороны малых концентраций. Ниже и достаточно далеко от θ -точки полимерные цепи существуют в растворе в виде глобул. При слипании двух глобул выигрышется поверхностная свободная энергия глобул, но происходит проигрыш в энтропии относительного движения этих глобул [14, 19]. Для достаточно концентрированных растворов преобладает первый эффект и раствор расщеливается, для очень разбавленных растворов второй эффект важнее, и глобулы существуют в растворе в неагрегированном состоянии. Расчет относительной роли этих двух факторов привел к установлению концентрации, при которой эти два эффекта сравниваются. Эта концентрация записывается следующим образом [14, 19]:

$$c_2 \sim |\tau| \exp(-|\tau|^{1/3} N^{2/3} p^{1/3}) \quad (25)$$

Равенство (25), следовательно, определяет форму кривой расслоения со стороны малых концентраций. Это равенство справедливо при больших $|\tau|$ вплоть до τ_c (уравнение (21)), когда происходит переход клубок—глобула. При $|\tau|=\tau_c$ равенство (25) дает

$$c_2 \sim N^{-1/2} p^{3/4} \exp(-p^{3/4}), \quad (26)$$

а из равенства (24) имеем $c_1 \sim N^{-1/2} p^{3/4}$. Видно, что c_1 все еще много больше c_2 при $p \gg 1$, и, следовательно, критическая точка кривой расслоения, в которой $c_1=c_2$, лежит выше точки перехода клубок—глобула.

При $|\tau| < \tau_c$ равенство (25) уже, конечно, не выполняется, так как оно написано, исходя из уравнений для глобул, а при $|\tau| < \tau_c$ равновесным состоянием неагрегированной полимерной цепи является состояние клубка. В этой области концентрация c_2 , при которой происходит расслоение, определяется с учетом того, что: а) расслоение ведет к выигрышу в объемной свободной энергии в расслоившейся фазе (в отличие от выигрыша в поверхностной свободной энергии в случае глобул); б) как и прежде, расслоение ведет к проигрышу в энтропии относительного движения клубков. Условие баланса этих факторов определяет c_2

$$c_2 \sim |\tau| \exp(-N\tau^2) \quad (27)$$

Расположение критической точки можно теперь определить из условия $c_1=c_2$, что с учетом условий (24) и (27) дает

$$\tau_{cr} \sim (1/N)^{1/2}; \quad c_{cr} \sim (1/N)^{1/2} \quad (28)$$

Формулы (28) представляют собой обобщение на случай полугибкоцепных полимеров известных формул Флори — Шульца [18] для критической точки кривой расслоения. Видно, что τ_{cr} и c_{cr} зависят только от N , но не от p и что критическая температура превышает температуру перехода клубок—глобула, а критическая концентрация существенно выше, чем концентрация перекрывания невозмущенных клубков (16) (рис. 2).

Отметим также, что при температуре перехода клубок—глобула как левая, так и правая части кривой расслоения испытывают излом, поскольку ниже и выше этой температуры в равновесии со стороны разбавленной фазы участвуют качественно различные конформации цепей (клубок и глобула). Исходя из этого, можно предложить метод регистрации перехода клубок—глобула в полугибкоцепных полимерах — по излому на правой ветви кривой расслоения. При этом не надо понижать концентрацию полимеров в растворе существенно ниже критической, что было бы необходимо для того, чтобы наблюдать этот переход прямым образом.

Можно также утверждать, что и любая конформационная перестройка в глобуле, происходящая при более низких температурах, которая прямым образом практически не может наблюдаться из-за необходимости работы со сверхнизкими концентрациями в растворе (для предотвращения фазового расслоения), может быть зарегистрирована по излому на правой ветви кривой расслоения.

Полученная диаграмма состояний раствора полугибкоцепных макромолекул изображена на рис. 2. Видно, что наличие параметра $p \gg 1$ сделало эту диаграмму при $T < \theta$ существенно отличной от рис. 1.

Поскольку в случае большого параметра p в задаче фигурирует большое число различных температурных интервалов вблизи θ -точки, ниже они все сведены вместе в порядке возрастания. В приводимых ниже формулах $\tau = |\Delta T|/\theta$, где ΔT — соответствующий температурный интервал: а) ширина перехода клубок — глобула $\tau \sim N^{-\nu_2} p^{-\nu_4}$; б) ширина θ -области $\tau \sim (Np)^{-\nu_2}$; в) расстояние от критической точки до θ -точки $\tau \sim N^{-\nu_2}$; г) расстояние от точки перехода клубок — глобула до θ -точки $\tau \sim p^{\nu_4} N^{-\nu_2}$; д) расстояние от переходной области I-II до θ -точки $\tau \sim p^{\nu_4} N^{-\nu_2}$. Естественно, что в силу технических причин на рис. 2 невозможно в правильных масштабах отразить все эти температурные интервалы. Заметим, что, когда $p \sim 1$, все эти интервалы оказываются одного порядка и именно в силу этого диаграмма состояний на рис. 1 имеет симметричный вид.

Автор благодарен И. М. Лифшицу и А. Ю. Гросбергу за полезные и плодотворные обсуждения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 II 1978

Литература

1. P. G. de Gennes, Phys. Letters, 38A, 339, 1972.
2. J. des Cloizeaux, J. Phys., 36, 281, 1975.
3. P. G. de Gennes, J. Phys. Letters, 36, 55, 1975.
4. M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes, Macromolecules, 8, 804, 1975.
5. M. Daoud, G. Jannink, J. Phys., 37, 973, 1976.
6. J. P. Cotton, M. Nierlich, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, R. Duplessix, C. Picot, J. Chem. Phys., 65, 1101, 1976.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
8. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977.
9. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., B17, 607, 1975.
10. Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
11. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 1700, 1975.
12. P. J. Flory, Polymer Preprints, 17, 46, 1976.
13. А. Р. Хохлов, J. Phys., 38, 845, 1977.
14. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Rev. Mod. Phys., 50, № 3, 1978.
15. L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627, 1949.
16. И. М. Лифшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
17. D. W. Tanner, G. C. Berry, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 941, 1974.
18. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
19. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Ж. эксперим. и теорет. физики, 71, 1634, 1976.

**THE DIAGRAM OF STATES OF THE ISOTROPIC SOLUTION OF
SEMIFLEXIBLE MACROMOLECULES**

Khokhlov A. R.

S u m m a r y

In variables temperature - concentration the diagram of states of the isotropic solution of semiflexible macromolecules (i.e. of macromolecules, for which the persistent length of the main chain is much more than its width and, on the other hand, the total length of which is much more than the persistent length) is constructed. At $T > \theta$ four regions of qualitatively different behavior of the solution are established and the behavior of the mean square end-to-end distance R^2 , of the correlation length ξ and of the osmotic pressure π in each region is determined. At $T < \theta$ the relative position of the curve of phase separation on the phase diagram and its form are obtained. It turns out that the critical temperature of the separation curve is higher than the temperature of the coil-globule transition and that the critical concentration is higher than the overlap concentration of polymer coils. The singularity on the separation curve at the temperature of the coil-globule transition is predicted.
