

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЦЕПЯХ
ПОЛИМЕТИЛЕНА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Халатур П. Г.

Исследовано влияние объемных взаимодействий на конформационные характеристики цепей полиметилен с числом скелетных связей $n=20-600$. Учтены заторможенность и попарная корреляция внутренних вращений вокруг скелетных связей. Рассмотрена зависимость среднего квадрата расстояния между концами цепи $\langle r^2 \rangle$ и среднего квадрата радиуса инерции $\langle s^2 \rangle$ от n . Показано, что при $n \geq 50$ удовлетворительным является соотношение bn^{v+a} , предложенное Домбом, в котором $v=6/5$. При $n \rightarrow \infty$ получили $\langle s^2 \rangle / \langle r^2 \rangle = 0,158$. Проведен анализ 11 замкнутых уравнений, связывающих коэффициент набухания α с параметром исключенного объема z . Установлено, что для достаточно длинных цепей наилучшие результаты дает уравнение Флори $\alpha^5 - \alpha^3 = 4/3z$. Анализируются экстраполяционные соотношения, используемые при определении невозмущенных размеров макромолекул.

Для учета влияния исключенного объема на свойства полимерной цепи, находящейся в разбавленном растворе, обычно вводится безразмерная переменная $z = (\beta/\pi \langle r_0^2 \rangle)^{1/2} \beta n^2$, где $\langle r_0^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи, состоящей из n звеньев, а β — эффективный исключенный объем звена. Теория возмущений позволяет представить коэффициент набухания $\alpha_r = (\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle)^{1/2}$ в виде ряда [1, 2]

$$\alpha_r^2 = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} C_i z^i, \quad (1)$$

где C_i — коэффициенты. Это разложение является строгим лишь в пределе при $n \rightarrow \infty$ вблизи θ -точки ($\beta \rightarrow 0$), когда $z \leq 0,15$ [2]; в противном же случае область, в которой применим ряд (1), резко ограничена [3, 4]. Для практических расчетов предложены различные замкнутые соотношения, связывающие коэффициент набухания с параметром z . Наиболее известные из них представлены в табл. 1. Поскольку соотношения (I)–(XI) (табл. 1) являются приближенными, возникает необходимость их сравнительного анализа. Однако непосредственная экспериментальная проверка осложняется рядом обстоятельств: полидисперсностью и неоднородностью химической структуры полимерных образцов, возможностью ассоциации макромолекул в растворе, трудностями определения средних размеров невозмущенных цепей и т. д. В связи с этим для исследования зависимости коэффициента набухания от z в работах [17–20] использовались данные машинного расчета решеточных моделей макромолекул, а также моделей, не ограниченных пространственной решеткой [21–23]. К сожалению, выводы упомянутых работ в значительной мере противоречивы, что может быть связано как с различием используемых моделей и методов расчета, так и с различием критериев оценки корректности уравнений (I)–(XI). Поэтому в настоящее время трудно отдать предпочтение тому или иному уравнению из табл. 1. Успех может быть достигнут в результате систематических расчетов достаточно реалистичных моделей полимерных цепей,

Таблица 1
Уравнения, связывающие коэффициент набухания с параметром z

Уравнение	$\delta *$	Литература
$\alpha_r^{6,67} = 1 + 4,45 z$ (I)	6,67	[2]
$\alpha_r^5 - \alpha_r^3 = \frac{4}{3} z$ (II)	5	[5]
$\alpha_r^3 - 1 + \frac{3}{8} (\alpha_r^5 - \alpha_r^3) = \frac{5}{2} z$ (III)	5	[6, 7]
$\alpha_r^5 - 0,4931 \alpha_r^3 - 0,2499 \alpha_r^{-1,332} \cdot \sin(1,073 \times \ln \alpha_r) - 0,5069 \alpha_r^{-1,332} \cdot \cos(1,073 \ln \alpha_r) = 2,63 z$ (IV)	5	[8]
$\alpha_r^x - \alpha_r^{x-2} = (2\pi/3)^{1/2} \cdot z \quad (x = 4,3 - 5,0)$ (V)	4,3-5,0	[9]
$\alpha_r^4 - \alpha_r^2 = \frac{48}{69} z (1 + 2/3 \alpha_r^2 + 1/4 \alpha_r^4)$ (VI)	4	[10]
$\alpha_r^2 = 0,572 + 0,428 (1 + 6,23 z)^{1/2}$ (VII)	4	[11]
$\alpha_r^3 - 1 = 2 z$ (VIII)	3	[12]
$\alpha_r^3 - \alpha_r = 10,67 \alpha_r^3 (3\alpha_r^2 + 1)^{-3/2} z$ (IX)	3	[13, 14]
$\alpha_r^2 = \frac{1}{4,68} [3,68 + (1 + 9,36 z)^{2/3}]$ (X)	3	[15]
$\alpha_r^2 = 1 + (2\pi/3)^{1/2} \alpha_r z$ (XI)	1	[10, 16]

* Показатель степени, определяющий асимптотическую зависимость $\alpha_r^\delta \sim z$ в пределе при $z \rightarrow \infty$.

что, с одной стороны, дает возможность выявить общие и отличительные конформационные свойства макромолекул с дальными внутримолекулярными взаимодействиями, а с другой — позволяет в принципе провести сопоставление с экспериментальными данными.

В настоящей работе методом Монте-Карло исследованы объемные эффекты в полиметиленовых цепях и проанализирована применимость уравнений (I)–(XI) (табл. 1). Кроме того, проведен анализ ряда экстраполяционных уравнений, используемых при определении невозмущенных размеров макромолекул вискозиметрическим методом.

Рассматривали цепь полиметиlena с фиксированными скелетными связями ($l_{C-C}=1,53 \text{ \AA}$). Предполагалось, что углы между C—C-связями с равной вероятностью могут принимать значения $112 \pm 4^\circ$, а углы внутреннего вращения — $\Phi_i^{(\omega)} \pm 8^\circ$.

Выбор одного из возможных равновесных значений угла $\Phi_i^{(\omega)}$ ($\Phi_i^{(\epsilon)} = 0^\circ$, $\Phi_i^{(\epsilon \pm)} = \pm 120^\circ$), определяющего взаимное положение двух примыкающих к i -й C—C-связи звеньев цепи, осуществлялся с помощью датчика случайных чисел и зависел как от соотношения между потенциальными энергиями E поворотных изомеров t , g^\pm данной связи, так и от состояния предпоследней связи $(i-1)$ [24]. Полагали, что $(E_{tg} \pm E_{tt}) = 0,5 \text{ ккал/моль}$, $(E_g \pm g \mp E_{tt}) = 1,0 \text{ ккал/моль}$ и $(E_g \pm g \mp E_{tt}) = 3,0 \text{ ккал/моль}$ [25]. Все расчеты проводили для 413 К. При учете дальних взаимодействий (через 5 и более скелетных связей) группы CH_2 (и концевые группы CH_3) рассматривали как жесткие сферы с диаметром $d=3,0 \text{ \AA}$ *. Следовательно, если расстояние r_{kl} между центрами групп k и l ($|k-l| > 5$) оказывалось меньше d , считали, что имеет место «самопересечение» цепи, и такую цепь не учитывали при вычислении требуемых характеристик **. Проверку на «самопересечение» для цепей с числом скелетных связей $n \sim 100$ проводили в соответствии с алгоритмом [27]. Для более длинных цепей эффективной также оказалась следующая процедура, описанная в работе [28]. Пространство вокруг первого звена цепи разбивали на

* По данным Брандта [26], взаимодействие $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$ на расстоянии 3 \AA составляет $\geq 14 \text{ ккал/моль}$.

** При $d=0$ моделировались θ -условия.

$m < n$ шаровых слоев толщиной d (рис. 1). В процессе построения цепи регистрировали номера групп, центры которых попадали в данный слой. Если последовательно пристраиваемое звено k попадало в слой с номером j , то проводили расчет расстояний r_{kl} только между этим звеном и звеньями, находящимися в шаровых слоях с номерами $(j-1)$, j и $(j+1)$ (рис. 1). Использование такой процедуры резко сокращало время счета.

Результаты статистических испытаний объединяли в серии из 500—10 000 независимо генерированных цепей. Число серий h и число входящих в них конформаций выбирали таким образом, чтобы при всех n ширина доверительного интервала для рассчитываемых средних величин не превышала ~10% при уровне надежности 0,9 в соответствии с t -распределением Стьюдента. Как правило, это требование обеспечивалось при $h=5-20$. Статистическая обработка и корреляционный анализ результатов проводили по стандартным методикам [29].

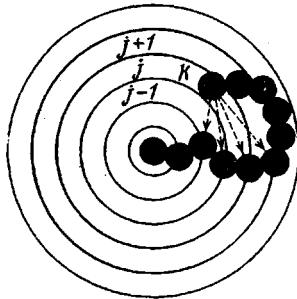


Рис. 1. Схема расчета взаимодействия между звеньями цепи

такую, что при статистической обработке значения $\langle r^2 \rangle$, $\langle s^2 \rangle$ и т. д., соответствующие цепям с числом связей, меньшим чем n^* , отбрасываются. Из рис. 3 следует, что с ростом n^* показатели v и v' несколько уменьшаются и приближаются к ~1,2. Полученные результаты не противоречат предположению Домба [31] от универсальности v для любых моделей полимерной цепи в трехмерном пространстве. Согласно работе [31], $\langle r^2 \rangle = bn^v + a$, где показатель $v = 6/5$ не зависит (в отличие от величин a и b) от конкретных структурных деталей цепи, являясь ее интегральной характеристикой [32—34]. Мы приняли эту зависимость также и для $\langle s^2 \rangle$ и предположили, что $v' = v$. Это справедливо при $n \geq 50$ в пределах ошибок расчета $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$ и уровне надежности 0,9. Таким образом, при $n^* = 50$

$$\langle r^2 \rangle = (8,42 \pm 0,122) n^{1,2} - (200 \pm 104) \quad (2)$$

$$\langle s^2 \rangle = (1,33 \pm 0,0170) n^{1,2} - (50,0 \pm 17,4) \quad (3)$$

Коэффициенты линейной корреляции k_r и k_s оказались равными 0,9994 и 0,9996 соответственно, а проверка на наличие корреляционной связи $\langle r^2 \rangle \sim n^{1,2}$ и $\langle s^2 \rangle \sim n^{1,2}$ с помощью t -критерия при $n^* = 50$ дала $t^{(r)} = 118$ и $t^{(s)} = 140$, что удовлетворяет 99,9%-ному уровню значимости. Величины $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$, полученные из выражений (2) и (3), сравниваются в табл. 2 с данными машинного расчета. Видно, что при $n > 80$ в обоих случаях отклонение $|\Delta|$ не превышает 5,5%, причем величина Δ носит случайный характер и обнаруживает тенденцию к уменьшению с ростом n . Следовательно, соотношение $bn^v + a$, предложенное Домбом [31] для решеточных цепей, можно признать удовлетворительным для описания зависимости $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$ от n для самонепересекающихся цепей полиметилена. Поскольку при $n \gg 1$ $\langle r_0^2 \rangle \sim n$, то $\alpha_r \sim n^{v''}$, где $v'' = (v-1)/2$. Установлено, что показатель v'' зависит от n^* слабее, чем v . Это объясняется одинаковым влиянием скелетных эффектов на характер зависимости величин $\langle r_0^2 \rangle$ и $\langle r^2 \rangle$ от n , вследствие чего их отношение оказывается мало чувствительным к n^* . При $n > 30$

* Величины $\langle r_0^2 \rangle$, полученные методом Монте-Карло при $n \geq 20$, практически не отличаются от результатов расчета алгебраическим методом производящих матриц [25].

Таблица 2

Конформационные характеристики полиметиленовых цепей при 413 К

n	$\langle r_0^2 \rangle, \text{ \AA}^2$	$\langle r^2 \rangle, \text{ \AA}^2$			$\langle s^2 \rangle, \text{ \AA}^2$		
		Монте-Карло	из уравнения (2)	$\Delta\%$	Монте-Карло	из уравнения (3)	$\Delta\%$
20	240	245			31,2		
30	399	420			55,4		
40	560	616			83,7		
50	720	822	724	-14,0	114	95,4	-19,5
60	881	1020	946	-7,82	146	131	-11,5
70	1040	1250	1180	-5,93	180	168	-7,14
80	1200	1480	1420	-4,23	218	206	-5,83
90	1360	1710	1660	-3,01	250	244	-2,46
100	1520	1930	1920	-0,52	289	284	-1,76
120	1850	2390	2430	1,65	363	366	0,82
140	2170	2930	2970	1,35	451	450	-0,22
160	2490	3710	3520	-5,40	547	537	-1,86
180	2810	3950	4080	3,19	613	626	2,08
200	3130	4610	4660	1,07	712	718	0,84
250	3940	5970	6150	2,93	944	953	0,94
300	4740	7770	7700	-0,91	1200	1200	0
350	5550	8840	9340	5,05	1380	1450	4,83
359	5690	9360	9600	2,50	1500	1500	0
400	6350	11 100	11 100	0	1750	1710	-2,34
500	7960	14 500	14 400	-0,69	2260	2250	-0,44
600	9550	18 200	18 000	-1,11	2850	2820	-1,06

получили

$$\alpha_r = (0,731 \pm 0,0477) n^{0.1} - (0,0233 \pm 0,0797) \quad (4)$$

$$(k=0,9882, t=26,6)$$

С другой стороны, так как при $n \rightarrow \infty$ $(\langle r_0^2 \rangle / nl^2)_{\infty} = 6,8$, то из соотношения (2) следует $(\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle)_{\infty}^{1/2} = 0,727 n^{0.1}$, что в пределе $n \rightarrow \infty$ практически совпадает с выражением (4).

Из рис. 4, а также из уравнений (2) и (3) имеем, что при $n \rightarrow \infty$ $(\langle s^2 \rangle / \langle r^2 \rangle)_{\infty} = 0,158$. Это значение хорошо согласуется с результатами, известными для решеточных моделей и моделей цепи со свободным вращением, но несколько отличается от величины $1 / [(v+1)(v+2)]$, предсываемой теоретически [35].

Таким образом, можно заключить, что для достаточно длинных, самонепересекающихся макромолекул полиметилена детали химической структуры и механизм гибкости, а также заторможенность и коррелированность внутренних вращений практически не меняют характер зависимости конформационных свойств от дальних взаимодействий, установленный для решеточных цепей. Такой же вывод можно сделать на основании анализа работ Скотта и сотр. [36], где методом Монте-Карло исследовали объемные взаимодействия в полипептидных цепях.

Рассмотрим теперь зависимость α_r от z . Все уравнения в табл. 1 (записанные в «традиционном» виде) могут быть преобразованы к виду $f(\alpha_r) = \text{const } z$. Поскольку при $n \gg 1$ $(\langle r_0^2 \rangle / n) = \text{const}'$, то $z \sim n^{1/2}$ и $f(\alpha_r) \sim cn^{1/2}$, где c — постоянная для данного уравнения величина, не зависящая от n и связанная с параметром исключенного объема звена β . Следовательно, зависимость α_r от n в координатах $f(\alpha_r) - n^{1/2}$ должна быть прямой с наклоном, определяемым коэффициентом c *. Для сравнительного анализа соотношений I–XI целесообразно рассмотреть нормированную функцию $\xi(\alpha_r) = f(\alpha_r) / f(\alpha_r^m) \sim n^{1/2}$, где α_r^m — максимальное значение α_r (в нашем

* Для цепей с конечной жидкостью практически оказывается, что $f(\alpha_r) = cn^{1/2} + B$, где $B \approx 0$.

случае — при $n=600$). Итак, корректность того или иного уравнения из табл. 1 определяется степенью линейности (коэффициентом корреляции) между $\xi(\alpha_r)$ и n^{β} . Кроме того, значение коэффициента c из соотношения $f(\alpha_r) \sim cn^{1/2}$ должно обеспечивать воспроизводимость параметра β таким образом, чтобы для звена полиметиленовой цепи он лежал в разумных пределах.

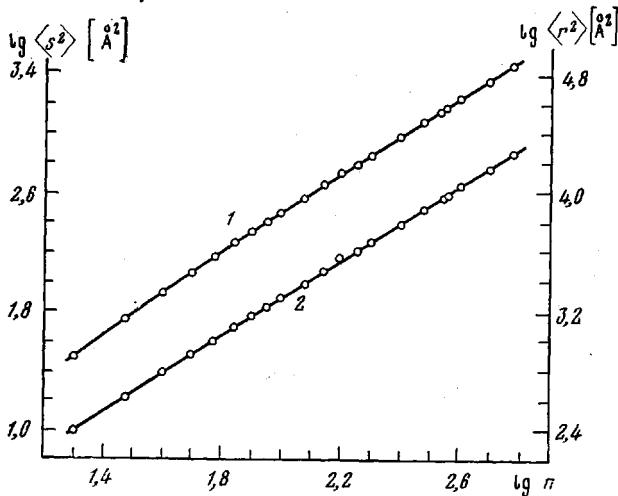


Рис. 2. Зависимости $\langle s^2 \rangle$ (1) и $\langle r^2 \rangle$ (2) от n (в двойном логарифмическом масштабе)

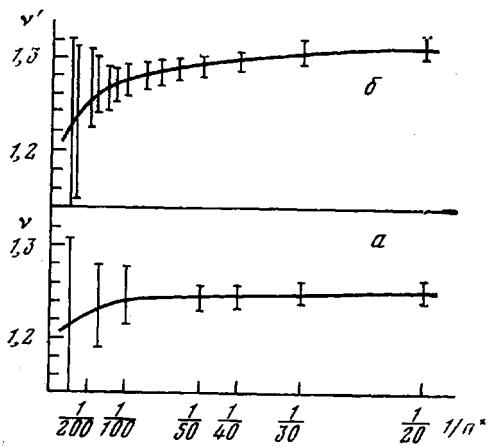


Рис. 3

Рис. 3. Показатели ν (а) и ν' (б) при различных значениях n^* . Вертикальные отрезки — 90%-ные доверительные интервалы

Рис. 4. Зависимость отношения $\langle s^2 \rangle / \langle r^2 \rangle$ от обратного числа скелетных связей

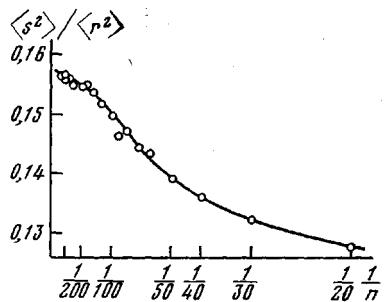


Рис. 4

делах*. Оценка β может быть сделана на основании следующих соображений. Согласно Ямакава [2], для разреженного газа твердых сфер $\beta \approx 8v_0$, где v_0 — объем молекулы. С ростом плотности газа β несколько уменьшается и при высоких плотностях $\beta \geq v_0$. В соответствии с работами

* Величина z инвариантна относительно деления цепи на взаимодействующие элементы (мономерные звенья, статистические сегменты и т. д.): линейное изменение масштаба измерения n в $1/m$ раз ($n \rightarrow n/m$) влечет за собой соответствующее изменение β в m^2 раз ($\beta \rightarrow \beta m^2$) и, следовательно, $\beta n^2 = \text{const}$ при любых преобразованиях n .

Таблица 3

Результаты корреляционного анализа уравнений (I)–(XI) (табл. 1) и значения эффективного исключенного объема β звена полиметиленовой цепи

Уравнение	n^*	$\xi(\alpha_r) \sim n^{1/2}$			c	$\beta, \text{ \AA}^3$
		h	t	$\sigma^2 \cdot 10^2$		
(I)	20	0,9776	20,3	0,367	$0,362 \pm 0,0308$	$15,7 \pm 1,33$
	60	0,9791	18,7	0,325	$0,393 \pm 0,0369$	$17,0 \pm 1,60$
	100	0,9751	14,6	0,359	$0,423 \pm 0,0521$	$18,3 \pm 2,25$
	180	0,9765	12,0	0,300	$0,483 \pm 0,0763$	$20,9 \pm 3,30$
	250	0,9686	8,71	0,336	$0,529 \pm 0,122$	$22,9 \pm 5,28$
(II)	20	0,9792	21,0	0,348	$0,115 \pm 0,00942$	$16,6 \pm 1,36$
	60	0,9807	19,4	0,305	$0,124 \pm 0,0112$	$17,9 \pm 1,62$
	100	0,9764	15,0	0,341	$0,133 \pm 0,0159$	$19,2 \pm 2,30$
	180	0,9773	12,2	0,285	$0,151 \pm 0,0234$	$21,8 \pm 3,88$
	250	0,9683	8,66	0,329	$0,164 \pm 0,0380$	$23,7 \pm 5,49$
(III)	20	0,9899	30,5	0,169	$0,123 \pm 0,00790$	$9,47 \pm 0,608$
	60	0,9870	23,8	0,190	$0,127 \pm 0,00938$	$9,78 \pm 0,722$
	100	0,9801	16,4	0,247	$0,131 \pm 0,0144$	$10,1 \pm 1,11$
	180	0,9796	12,6	0,204	$0,142 \pm 0,0208$	$10,9 \pm 1,60$
	250	0,9670	8,49	0,252	$0,149 \pm 0,0353$	$11,5 \pm 2,72$
(IV)	20	0,9856	25,4	0,240	$0,162 \pm 0,0110$	$11,9 \pm 0,805$
	60	0,9844	21,7	0,236	$0,172 \pm 0,0139$	$12,6 \pm 1,02$
	100	0,9786	15,8	0,286	$0,180 \pm 0,0205$	$13,2 \pm 1,50$
	180	0,9786	12,6	0,239	$0,200 \pm 0,0301$	$14,6 \pm 2,20$
	250	0,9678	8,60	0,288	$0,214 \pm 0,0501$	$15,7 \pm 3,67$
(V)	20	0,9846	24,5	0,260	$0,0923 \pm 0,00650$	$12,3 \pm 0,863$
	60	0,9840	21,4	0,246	$0,0983 \pm 0,00805$	$13,1 \pm 1,07$
	100	0,9785	15,7	0,295	$0,104 \pm 0,0118$	$13,8 \pm 1,57$
	180	0,9786	12,6	0,246	$0,115 \pm 0,0173$	$15,3 \pm 2,30$
	250	0,9678	8,59	0,297	$0,123 \pm 0,0288$	$16,4 \pm 3,83$
(VI)	20	0,9841	22,1	0,320	$0,0590 \pm 0,00460$	$16,3 \pm 1,27$
	60	0,9822	20,2	0,282	$0,0637 \pm 0,00550$	$17,6 \pm 1,52$
	100	0,9774	15,3	0,324	$0,0678 \pm 0,00792$	$18,8 \pm 2,19$
	180	0,9780	12,4	0,270	$0,0760 \pm 0,0116$	$21,0 \pm 3,21$
	250	0,9680	8,62	0,320	$0,0819 \pm 0,0191$	$22,7 \pm 5,29$
(VII)	20	0,9853	25,2	0,248	$0,424 \pm 0,0291$	$13,1 \pm 0,899$
	60	0,9846	21,8	0,284	$0,450 \pm 0,0362$	$13,9 \pm 1,12$
	100	0,9788	15,9	0,288	$0,473 \pm 0,0535$	$14,6 \pm 1,65$
	180	0,9788	12,6	0,239	$0,522 \pm 0,0783$	$16,1 \pm 2,42$
	250	0,9676	8,57	0,292	$0,557 \pm 0,131$	$17,2 \pm 4,05$
(VIII)	20	0,9923	35,0	0,130	$0,0800 \pm 0,00394$	$7,70 \pm 0,379$
	60	0,9884	25,2	0,162	$0,0806 \pm 0,00561$	$7,76 \pm 0,540$
	100	0,9807	16,6	0,220	$0,0810 \pm 0,00875$	$7,80 \pm 0,842$
	180	0,9802	13,1	0,168	$0,0851 \pm 0,0123$	$8,19 \pm 1,18$
	250	0,9657	8,31	0,218	$0,0874 \pm 0,0212$	$8,41 \pm 2,04$
(IX)	20	0,9925	35,3	0,172	$0,405 \pm 0,0198$	$7,31 \pm 0,357$
	60	0,9884	25,2	0,160	$0,406 \pm 0,0282$	$7,33 \pm 0,509$
	100	0,9806	16,6	0,216	$0,407 \pm 0,0441$	$7,34 \pm 0,796$
	180	0,9803	13,1	0,164	$0,427 \pm 0,0616$	$7,71 \pm 1,11$
	250	0,9656	8,30	0,212	$0,438 \pm 0,106$	$7,90 \pm 1,91$
(X)	20	0,9896	30,0	0,179	$0,541 \pm 0,0312$	$11,1 \pm 0,642$
	60	0,9872	23,9	0,193	$0,563 \pm 0,0412$	$11,6 \pm 0,847$
	100	0,9803	16,5	0,251	$0,579 \pm 0,0631$	$11,9 \pm 1,30$
	180	0,9798	13,0	0,204	$0,623 \pm 0,0911$	$12,8 \pm 1,87$
	250	0,9666	8,43	0,259	$0,652 \pm 0,156$	$13,4 \pm 3,21$
(XI)	20	0,9880	27,9	0,201	$0,0319 \pm 0,00197$	$4,24 \pm 0,262$
	60	0,9852	22,2	0,177	$0,0299 \pm 0,00235$	$3,98 \pm 0,313$
	100	0,9768	15,1	0,199	$0,0283 \pm 0,00334$	$3,76 \pm 0,444$
	180	0,9790	12,7	0,117	$0,0281 \pm 0,00500$	$3,74 \pm 0,665$
	250	0,9614	7,81	0,144	$0,0280 \pm 0,0100$	$3,72 \pm 1,33$

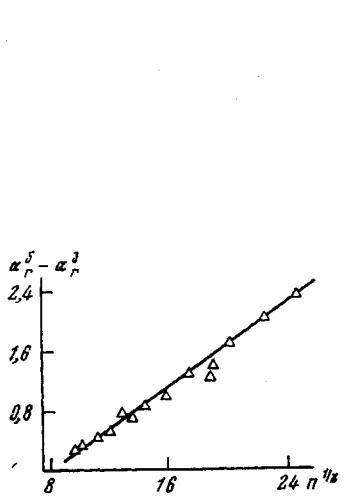


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента набухания от длины цепи, рассчитанная по уравнению Флори [5]

Рис. 6. Зависимость, описываемая экстраполяционным уравнением Кураты — Штокмайера — Ройга [13, 38]

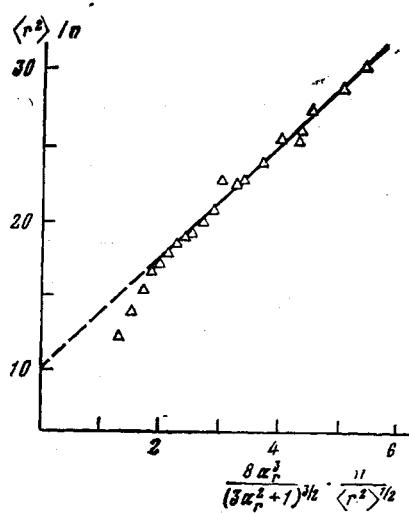


Рис. 6

[2, 22, 23], для звена полимерной цепи наиболее вероятное значение $\beta \approx \approx (4-8) v_0$. С учетом перекрывания соседних звеньев для полиметиленовой цепи при $d=3,0 \text{ \AA}$ имеем $v_0^{(\text{CH}_2)} = 5,6 \text{ \AA}^3$ и $22 < \beta < 45 \text{ \AA}^3$.

Результаты корреляционного анализа уравнений (I)–(XI) (табл. 1) представлены в табл. 3, где для различных значений n^* , определяющих нижнюю границу n , рассчитаны коэффициенты линейной корреляции k , критерии Стьюдента t , среднеквадратичные отклонения σ^2 от соответствующих линий регрессии, коэффициенты c , а также величины β . Для c и β указаны 90%-ные доверительные интервалы. Из табл. 3 следует, что при рассмотренных n^* все уравнения табл. 1 обеспечивают линейную зависимость между $\xi(\alpha_r)$ и $n^{1/2}$ при уровне значимости 0,999. С точки зрения критерия линейности при $n^* \leq 180$ наиболее подходящими являются уравнения (VIII)–(X), сводящиеся в пределе $z \rightarrow \infty$ (или $n \rightarrow \infty$ и $\beta > 0$), к асимптотической форме $\alpha_r \sim z$ ($\delta = 1/(v-1)$) с $\delta = 3$, а также уравнение Александровича — Кураты (III) с $\delta = 5$. Однако предсказываемые значения β оказываются в этих случаях заниженными. Уравнение XI, сводящееся при $n \rightarrow \infty$ к физически необоснованной зависимости $\langle r^2 \rangle \sim n^2$, дает слишком малые величины β для всех n^* и, таким образом, является наименее приемлемым из рассмотренных. При $n^* > 180$ зависимость α_r от z для исследованной модели полиметиленовой цепи наиболее удовлетворительно описывают уравнения (I), (II), (IV) и (VI), которые кроме того дают разумные значения параметра β . Однако с учетом уравнений (2) и (4) и данных табл. 3 предпочтение можно отдать соотношениям (II)–(IV) (для которых $\delta = 5$ и $\langle r^2 \rangle \sim n^{1.2}$); из них наилучшим оказывается уравнение Флори (II) (рис. 5), приводящее для достаточно длинных полиметиленовых цепей к $20 < \beta < 30 \text{ \AA}^3$ ^{*}, что хорошо согласуется с представленными выше оценками параметра β . Сделанный вывод коррелирует с данными работы Брунса [22], где рассматривалась модель цепи со свободным вращением и произвольными углами между связями.

Перейдем теперь к анализу полуэмпирических экстраполяционных уравнений (табл. 4). Следует иметь в виду, что в случае коротких поли-

* При $n \rightarrow \infty$ из уравнений (2) и (4) следует $[\alpha_r^5 - \alpha_r^3]/n^{1/2}]_\infty \approx 0,203$, откуда $\beta \approx 29,4 \text{ \AA}^3$.

Таблица 4

Полуэмпирические экстраполяционные уравнения

Уравнения	Преобразованные уравнения	Литера- тура
$[\eta]^{2/3} M^{-1/2} = K_0^{2/3} + 0,858 K_0^{2/3} \Phi B M / [\eta]$	$\langle r^2 \rangle / n = c_\infty + b (n^2 / \langle r^2 \rangle)^{3/2}$	[37]
$[\eta]^{2/3} M^{-1/2} = K_0^{2/3} + 0,363 \Phi B g(a_r) M^{2/3} / [\eta]^{1/2}$, $g(a_r) = 8a_r^3 (3a_r^2 + 1)^{-3/2}$	$\langle r^2 \rangle / n = c_\infty + b [g(a_r) n / \langle r^2 \rangle]^{1/2}$	[13, 38]
$[\eta] M^{-1/2} = K_0 + 0,51 \Phi B M^{1/2}$	$(\langle r^2 \rangle / n)^{3/2} = c_\infty^{3/2} + b n^{1/2}$	[39]
$[\eta]^{4/3} M^{-2/3} = 0,786 K_0^{4/3} + 0,454 K_0^{2/3} \Phi^{2/3} B^{2/3} M^{1/3}$	$(\langle r^2 \rangle / n)^{4/3} = 0,786 c_\infty^{4/3} + b n^{1/3}$	[15, 40]
$[\eta] M^{-1/2} = K_0 + \Phi B M / [\eta]$	$(\langle r^2 \rangle / n)^{3/2} = c_\infty^{3/2} + b (n^2 / \langle r^2 \rangle)^{3/2}$	[41]
$[\eta] M^{-1/2} = 0,8 K_0 + 0,65 K_0 \Phi B M^{7/20}$	$(\langle r^2 \rangle / n)^{3/2} = 0,8 c_\infty^{3/2} + b n^{7/20}$	[42]

Примечание. M — молекулярная масса; B и b — постоянные.

мерных молекул, клубки которых в растворе частично протекаемы, величина Φ в соотношении для предельного числа вязкости $[\eta] = \Phi \langle r^2 \rangle^{3/2} / (n M_0)$ (M_0 — молекулярная масса звена) зависит от числа звеньев в цепи, и непосредственное использование выражений из табл. 4 при малых n невозможно. Однако после соответствующих преобразований (с учетом, что $K_0 = \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle}{n} \right)_\infty^{3/2} \cdot \Phi / M_0^{3/2}$) величина Φ может быть исключена (табл. 4).

В результате становится возможным оценка характеристического отношения $c_\infty = (\langle r_0^2 \rangle / n)_{n \rightarrow \infty}$, которое, как известно из эксперимента, при 413 К равно для цепи полиметилена $15,9 \text{ \AA}^2$ [25]. Корреляционный анализ преобразованных уравнений из табл. 4 показал, что соотношения Бэрри [41] и Богданецкого [42] в области исследованных длин полиметиленовой цепи являются неудовлетворительными. Не вполне согласуются с данными расчета соотношения Флори — Фокса [37] и Птицына — Инаяки [15, 40], которые приводят к заниженным значениям c_∞ . Хорошие результаты дает использование уравнений Кураты — Штокмайера — Ройга [13, 38] (рис. 6) и Штокмайера — Фиксмана [39]; при $n^* = 60$ первое приводит к $c_\infty = 10,1 \pm 0,55 \text{ \AA}^2$ (при $k = 0,9877$, $t = 24,5$ и $\sigma^2 = 0,429$), а второе — к $c_\infty = 9,43 \pm 2,12 \text{ \AA}^2$ (при $k = 0,9906$, $t = 28,0$ и $\sigma^2 = 17,2$). Однако из эксперимента известно [2], что в термодинамических хороших растворителях при больших n (например, для ПС с числом скелетных связей в цепи ≥ 7000) оба эти уравнения демонстрируют отклонение от линейности. То же самое было нами обнаружено при подстановке величин $\langle r^2 \rangle$ из уравнения (2), соответствующих $n \geq 10^4$. Очевидно, это связано с тем, что указанные уравнения при $n \rightarrow \infty$ приводят к зависимости $\langle r^2 \rangle \sim n^{4/3}$, тогда как, согласно выражению (2) и рис. 3, при больших n^* более приемлемо соотношение $\langle r^2 \rangle \sim n^{1.2}$. Тем не менее, по-видимому, можно полагать, что уравнения из работ [38, 39] дают удовлетворительные результаты в практически важной области $n \approx 10^2 - 10^4$.

В заключение рассмотрим вопрос о соответствии между асимптотическими характеристиками цепных молекул и вышеизложенными результатами, относящимися по сути к сравнительно коротким цепям.

В работе [5] было высказано предположение, что асимптотическая зависимость $\langle r^2 \rangle$ от n (или α , от z) достигается лишь при очень большом числе взаимодействующих элементов в цепи ($\sim 10^6$). Однако, как показал Эдвардс [32], критерием применимости соотношения $\langle r^2 \rangle \sim n^\alpha$ может служить неравенство $n \gg L^\alpha / \beta_L^2$ (L — длина сегмента, а β_L — его эффективный исключенный объем). Если для рассмотренной полиметиленовой цепи L отож-

дествить с проекцией скелетной связи на ось полностью вытянутой цепи, а β_L — с исключенным объемом звена, то $2,1 \cdot 10^{-3} < L^6/\beta_L^2 < 8,6 \cdot 10^{-3}$; если же полагать, что L — длина сегмента Куна ($11,93 \text{ \AA}$ при 413° K), а β_L — его исключенный объем, то $1,8 \cdot 10^{-1} < L^6/\beta_L^2 < 7,6 \cdot 10^{-1}$. При $n \gg L^6/\beta_L^2$, согласно работам [32, 43], $\langle r^2 \rangle = L^2 (\beta_L/L^3)^{2/5} \cdot n^{4/5}$; откуда для полиметиленовой цепи имеем $\langle r^2 \rangle \approx 5,5 \cdot n^{4/5}$ (ср. с уравнением (2)). Далее, в ряде работ Домба и сотр. [3, 43–45] на основе анализа численных данных, полученных пересчетом всех возможных непересекающихся траекторий на различных пространственных решетках, установлено, что для применимости соотношений типа $f(\alpha_r) \sim z$ (в частности, $\alpha_r^5 - \alpha_r^3 = \frac{4}{3}z$) достаточно, чтобы цепь содержала ~ 10 сегментов. Такой же вывод сделан в работах [19, 23]. Таким образом, можно полагать, что результаты настоящей работы вполне корректны при $n \geq 50-100$ скелетных связей в цепи.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 334.
2. H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.
3. C. Domb, Collective Properties of Physical Systems, 24th Nobel Symposium, 1973, Stockholm, 1974, p. 49.
4. S. F. Edwards, J. Phys., A8, 1171, 1975; Y. Oono, J. Phys. Soc. Japan, 39, 25, 1975.
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949; P. J. Flory, S. Fisk, J. Chem. Phys., 44, 2243, 1966.
6. M. Kurata, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1607, 1968.
7. Z. Alexsandrowicz, J. Chem. Phys., 49, 1599, 1968.
8. H. Fujita, K. Okita, T. Norisuye, J. Chem. Phys., 47, 2723, 1967.
9. R. Koyama, J. Phys. Soc. Japan, 29, 1006, 1970.
10. F. Bueche, J. Chem. Phys., 21, 205, 1953.
11. H. Yamakawa, G. Tanaka, J. Chem. Phys., 47, 3991, 1967.
12. M. Fixman, J. Chem. Phys., 36, 3123, 1962.
13. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151, 1960.
14. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 5, 23, 1963.
15. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
16. H. M. James, J. Chem. Phys., 21, 1628, 1953.
17. W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 35, 54, 1960.
18. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 49, 759, 1967.
19. Z. Alexsandrowicz, Y. Accad, Macromolecules, 6, 251, 1973.
20. В. Г. Дащевский, Докл. АН СССР, 218, 608, 1974.
21. W. Bruns, Makromolek. Chem., 134, 1963, 1977.
22. W. Bruns, J. Phys., A10, 1963, 1977.
23. N. C. Smith, R. J. Fleming, J. Phys., A8, 938, 1975.
24. П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Высокомолек. соед., A20, 832, 1978; П. Г. Халатур, Высокомолек. соед., A21, 2687, 1979.
25. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
26. W. Brandt, J. Chem. Phys., 24, 501, 1956.
27. Л. А. Моргенштерн, А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A11, 2396, 1969.
28. R. J. Fleming, Proc. Phys. Soc., 90, 1103, 1967.
29. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», 1970, гл. 3–5; Г. Шиллинг, Статистическая физика в примерах, «Мир», 1976, гл. 1.
30. M. N. Barber, B. W. Ninham, Random and Restricted Walks (Theory and Applications), N. Y., 1970, p. 86.
31. C. Domb, J. Chem. Phys., 38, 2957, 1963.
32. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 85, 613, 1965.
33. P. G. DeGennes, Rivista del Nuovo Cimento, 7, 363, 1977.
34. I. M. Lifshitz, A. Yu. Grosberg, A. R. Khokhlov, Rev. Modern Phys., 50, 683, 1978.
35. D. S. McKenzie, Phys. Rep., C27, 35, 1976.
36. R. A. Scott, et al., J. Chem. Phys., 54, 566, 2020, 3556, 1971; 56, 2903, 1972.
37. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
38. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 196, 1963.
39. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
40. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, J. Polymer Sci., C15, 409, 1966.

41. G. Berry, J. Chem. Phys., 44, 4550, 1966.
42. M. Bohdanecký, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 33, 4401, 1968.
43. C. Domb, Adv. Chem. Phys., 15, 229, 1969.
44. C. Domb, A. J. Barret, M. Lax, J. Phys., A6, L82, 1973.
45. M. Lax, A. J. Barret, C. Domb, J. Phys., A11, 361, 1978.
-

THE INVESTIGATION OF VOLUME EFFECTS IN POLYMETHYLENE CHAINS USING MONTE CARLO METHOD

Khalatur P.G.

S u m m a r y

The effect of volume interactions on conformational characteristics of polymethylene chains with the number of skeleton bonds $n=20-600$ has been investigated. The hindering and pairwise correlation of internal rotation around the skeleton bonds were taken into account. The dependences of mean square radius of chain end-to-end distance ($\langle r^2 \rangle$) and of mean square inertia radius ($\langle s^2 \rangle$) on n were considered. It was shown that at $n \geq 50$ the Domb's relationship $bn^v + a$ where $v = 6/5$, is satisfactory and $\langle s^2 \rangle / \langle n^2 \rangle = 0.158$ at $n \rightarrow \infty$. Eleven closed equations which relate the swelling ratio α with the excluded volume parameter z were analyzed. It was ascertained that for sufficiently long chains the best results are given by the Flory's equation $\alpha^3 - \alpha^3 = 4/3 z$. The extrapolation relationships are analyzed that are used for determination of unperturbed dimensions of macromolecules.
