

УДК 541.64:539.199:532.77

**О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СРЕДНИХ РАЗМЕРОВ
ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПОЛУРАЗБАВЛЕННОМ
РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ «МАШИННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА»**

Халатур П. Г., Плетнева С. Г.

Методом Монте-Карло исследована концентрационная зависимость средних размеров R самопепересекающихся безрешеточных цепей в термодинамически хорошем растворителе. Рассмотрены цепи с числом мономерных звеньев $N=31$ и 61 и объемной концентрацией их c в интервале от 0 до $0,5$. Вычислены средний квадрат расстояния между концами цепей и среднеквадратичный радиус инерции. Установлено, что при $c \leq c^* \sim N/R^3$ величина R не зависит от c . При $c > c^*$ наблюдается уменьшение R с ростом c , причем зависимость R от c хорошо описывается соотношением $R \sim N^{1/2}c^{-\delta}$. Анализ полученных данных показал, что величина δ не превышает $0,073$, т. е. заметно меньше теоретического значения ($\delta \approx 0,125$). При обсуждении возможных причин такого расхождения рассмотрена роль длины цепей, влияние ширины концентрационного интервала и качества растворителя. Сделан вывод о том, что поведение безрешеточной модели цепи в полуразбавленном растворе практически не отличается от поведения цепей, размещенных на решетке.

В настоящей работе рассматривается концентрационная зависимость средних размеров полимерной цепи, находящейся в термодинамически хорошем растворителе.

При описании свойств полимерных растворов целесообразно выделить области разбавленного, «полуразбавленного» и концентрированного растворов. Такое деление обусловлено тем, что различные характеристики полимерных систем (как равновесные, так и динамические) ведут себя в этих областях по-разному.

В разбавленных растворах гибкоцепные макромолекулы существуют в виде независимых друг от друга разобщенных клубков. В этом случае при $T > \theta$ характерный размер цепи R связан с числом мономерных звеньев N как

$$R \sim N^\nu, \quad (1)$$

где показатель ν , согласно ранним [1] и более поздним [2] расчетам, равен $\sim 3/5$.

В полуразбавленных растворах при концентрации мономерных звеньев, превышающей определенное критическое значение $c^* \sim N/R^3 \sim N^{-4/5}\tau^{-3/5}$ ($\tau = T/\theta - 1$), полимерные клубки перекрываются, что приводит к появлению концентрационной зависимости средних размеров. В этой области средняя плотность мономерных звеньев в объеме раствора близка к плотности их звеньев внутри отдельного клубка. Теоретические предсказания, основанные на гипотезе термодинамического подобия, приводят к следующему соотношению [2]:

$$R \sim N^{1/2}(c/\tau)^{-(2\nu-1)/(2\nu d-2)}, \quad (2)$$

справедливому при $T > \theta$ и $c^* < c < c^{**}$ ($c^{**} \sim \tau$).

Наконец, в концентрированных растворах ($c > c^{**}$) каждая отдельная цепь полностью утрачивает свою индивидуальность, а средние размеры клубка совпадают с невозмущенными размерами в θ -растворителе [1, 2]

$$R \sim N^{1/2}. \quad (3)$$

Многочисленные экспериментальные работы, в которых исследовали свойства разбавленных полимерных растворов, в целом подтверждают

соотношение (1). Величина показателя v , определенная экспериментально, практически совпадает с предсказываемой теоретически [1, 3, 4].

Наряду с экспериментальными исследованиями значительные успехи в изучении растворов макромолекул достигнуты с помощью метода численного или «машинного эксперимента». В частности, показано, что размеры изолированной цепи с запретом самопересечений для любых рассмотренных моделей (решеточных или континуальных) меняются с числом мономерных звеньев согласно соотношению (1), где $v \approx 0,6$ для пространства размерностью $d=3$ и $v \approx 0,75$ для $d=2$ [5].

Существенный прогресс достигнут в последнее время и в изучении аморфных (блочных) полимеров, а также высококонцентрированных растворов гибкоцепных макромолекул. С использованием методов малоуглового рассеяния нейтронов или рассеяния рентгеновых лучей на меченых макромолекулах показано, что конформационная структура отдельных цепей в этих условиях близка к той, которую имеют цепи без объемных взаимодействий (в разбавленном растворе в θ -условиях). Это справедливо как в отношении средних размеров цепей, так, по-видимому, и в отношении их локальных характеристик [6, 7]. Машинное моделирование концентрированных растворов привело к таким же результатам [8–10].

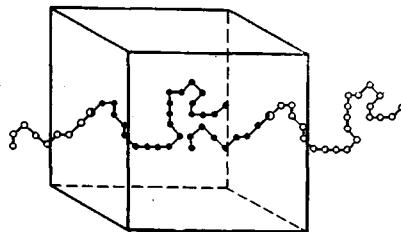
Несколько сложнее обстоит дело для полуразбавленных растворов, где выводы экспериментальных работ далеко не всегда однозначны. Так, проведенный в работе [11] анализ экспериментальных данных, полученных до 1977, показал, что при $c > c^*$ в термодинамически хороших растворителях показатель δ из соотношения $R/M^{\frac{1}{2}} \sim c^{-\delta}$ попадает в интервал от 0,003 до 0,1575, причем, как правило, величина δ заметно меньше теоретического значения ($\approx 1/8$). К аналогичному заключению пришли в работе [12], где для δ было найдено значение $\delta = 0,05$. В работах [13, 14] при исследовании малоуглового рассеяния рентгеновых лучей макромолекулами частично модифицированного ПС ($M = 110\,000$), растворенного в толуоле, получили значение $\delta = 0,0355$. С другой стороны, согласно результатам работ [6, 15, 16], имеется хорошее количественное соответствие между экспериментом и теорией.

Как полагает автор работы [11], возможной причиной непостоянства показателя δ может служить то обстоятельство, что в полуразбавленных растворах уменьшение R происходит не только за счет роста c , но и благодаря ухудшению термодинамического качества растворителя при увеличении концентрации полимера. В итоге из-за различного изменения c и τ в уравнении (2) и приближения системы к θ -условиям показатель δ оказывается меньше своего предельного значения.

В качестве другого осложняющего обстоятельства можно назвать полидисперсность и неоднородность химической структуры используемых в экспериментальных исследованиях образцов. Разумеется, что в методе «машинного эксперимента» названные выше трудности отсутствуют. Что же касается результатов исследования полуразбавленных растворов этим методом, то здесь уверенно было установлено уменьшение размеров цепей, моделирующих гибкие макромолекулы, с ростом объемной концентрации мономерных звеньев [17–29]. Тем самым был подтвержден характер зависимости (2). Однако задача определения показателя степени при c и его связи с различными факторами в работах [17–28] не ставилась. (Исключение составляет работа [29].) Кроме того, до сих пор рассматривалась дискретная модель макромолекулы – цепь, мономерные звенья которой размещены в узлах той или иной пространственной решетки. В связи со сказанным представляло интерес изучить поведение безрешеточной (континуальной) модели полимерной цепи в условиях полуразбавленного раствора, а также проанализировать с единых позиций результаты ранее проведенных расчетов для решеточных цепей.

Далее рассматриваются свойства гибкой безрешеточной цепи со свободным вращением вокруг связей, соединенных друг с другом под углом 90° . Такая модель использовалась нами ранее [30] при изучении взаимного проникновения макромолекулярных клубков. Длина каждой связи и диаметр мономерного звена (жесткого шарика) приняты равными еди-

нице. Взаимодействие мономерных звеньев, принадлежащих одной и той же цепи (при $|i-j|>2$), и межмолекулярные взаимодействия описывали потенциалом жестких сфер. Эта ситуация отвечает условиям атермического раствора (теплота смешения растворителя с полимером равна нулю). Запрет самопересечений приводил при низкой концентрации к значительному набуханию отдельных полимерных клубков ($\alpha>1$), что характерно для макромолекул, растворенных в термодинамически хорошем растворителе. Построение различных конфигураций моделируемой системы цепей осуществляли методом Монте-Карло внутри кубической ячейки, окруженной периодическими граничными условиями. Эта ячейка изображена ниже.



Внутри ячейки начинается одна цепь из 31 звена. Звенья, лежащие за пределами ячейки, обозначены светлыми кружками.

При использовании периодических граничных условий исследуется по существу бесконечная трансляционно-периодическая система. Цепь, вышедшая через какую-либо грань основной ячейки, вводилась в ту же ячейку симметричным образом через противоположную грань, так что концентрация мономерных звеньев в объеме оставалась все время постоянной. Расположение концевых звеньев цепей в основной ячейке и ориентацию цепей в пространстве задавали случайным образом с помощью датчика случайных чисел. Построение отдельных цепей проводили методом Монте-Карло по алгоритму Розенблотов так же, как и в предыдущей работе [30]. Все необходимые величины усредняли до $\sim 10^4$ независимым реализациям, причем каждый расчет повторяли несколько раз для различных последовательностей случайных чисел. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. При обработке «экспериментальных» данных, согласно зависимости (2), там, где это было возможно, вычисляли среднюю квадратичную ошибку Δ оценки показателя степени при c

$$\Delta^2 = G_{22} \sum_{i=1}^n \xi_i^2 / [(n-2)|G|]$$

Здесь ξ_i^2 — квадрат отклонения i -го значения $\ln R^2$ от линии регрессии; $|G|$ — определитель, составленный из коэффициентов соответствующих нормальных уравнений; G_{22} — элемент 22-й матрицы G .

Рассчитанные концентрационные зависимости $\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0$ и $\langle s^2 \rangle / \langle s^2 \rangle_0$ ($\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами цепи, $\langle s^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции, подстрочный индекс 0 относится к изолированной самонепересекающейся цепи при $c=0$) показаны на рис. 1 и 2. Видно, что в согласии с формулами (1) и (2) при малых значениях c средние размеры практически не меняются с ростом c . Появление зависимости от c соответствует переходу в область полуразбавленного раствора.

Критическое значение c^* определяет концентрацию, при которой раствор может рассматриваться как система плотноупакованных сфер (полимерных клубков) радиуса $\sim r^1$ [2, 29]. Как видно из рис. 1 и 2, изломы на кривых расположены на оси абсцисс действительно вблизи c^* . При $c > c^*$ появляется заметная концентрационная зависимость $\langle r^2 \rangle$ и $\langle s^2 \rangle$.

¹ Плотность системы при регулярной плотнейшей упаковке твердых сфер равна $\pi/(3\sqrt{2}) \approx 0,741$. Исходя из этого, величину критической концентрации c^* определяли как $c^* = N/\sqrt{32} \cdot \langle r^2 \rangle^{1/2}$.

Значения показателей 2δ и $2\delta'$, полученные нами в результате обработки методом наименьших квадратов зависимостей

$$\langle r^2 \rangle \sim c^{-2\delta}, \quad (4)$$

$$\langle s^2 \rangle \sim c^{-2\delta'}, \quad (5)$$

представлены для различных концентрационных интервалов в таблице. Там же приведены величины 2δ и $2\delta'$, которые были определены исходя из доступных лит. данных [23–29]². В таблице записаны также значения t -критерия Стьюдента, характеризующего тесноту линейной связи между $\langle r^2 \rangle$ (или $\langle s^2 \rangle$) и $c^{-2\delta}$, и показатели v , найденные из соотношения $v = (1 - 2\delta) / (2 - 2\delta d)$.

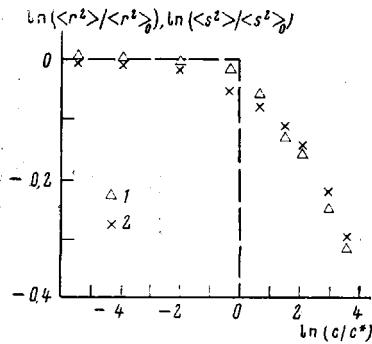


Рис. 1

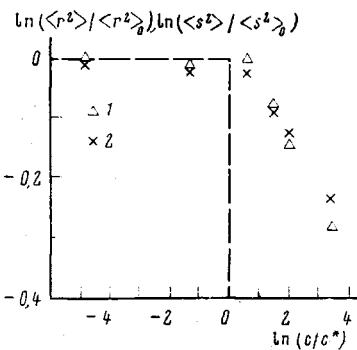


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость средних размеров 31-звенной цепи: 1 – $\langle r^2 \rangle$, 2 – $\langle s^2 \rangle$. Длина ребра куба основной ячейки изменялась от 5 до 100 (в единицах диаметра мономерного звена). Подстрочный индекс 0 соответствует предельно разбавленному раствору ($c=0, L=\infty$); $\langle r^2 \rangle_0=52, \langle s^2 \rangle_0=8.0$. Невозмущенные размеры: $\langle r^2 \rangle_0=30$ и $\langle s^2 \rangle_0=5.16$

Рис. 2. Концентрационная зависимость средних размеров 61-звенной цепи: 1 – $\langle r^2 \rangle$, 2 – $\langle s^2 \rangle$. Длина ребра куба основной ячейки изменялась от 8 до 125. При $c=0$ $\langle r^2 \rangle_0=120$ и $\langle s^2 \rangle_0=18$. Невозмущенные размеры: $\langle r^2 \rangle_0=60$ и $\langle s^2 \rangle_0=10.2$

Как уже отмечалось выше, все результаты работ [23–29] были получены для дискретных модельных цепей, мономерные звенья которых размещались в узлах пространственных решеток: тетраэдрической [26–29], простой кубической [23, 26, 28], квадратной [24] и треугольной [25]. При анализе этих результатов проводилось смещение нижней или верхней концентрационных границ (отбрасывались соответствующие точки); тем самым рассматривалось поведение системы в том или ином концентрационном интервале.

Из таблицы следует, что во всех случаях величины 2δ и $2\delta'$ при $d=3$ не превышают $\sim 0,146$ (или $v \leq 0,55$); при $d=2$ $2\delta \leq 1$. Результаты, полученные для бесрешеточной модели, практически не отличаются от результатов, относящихся к цепям, размещенным на решетках. Для обеих моделей показатели 2δ и $2\delta'$ существенно меньше теоретического значения (при $d=3$ $2\delta=0,25$), вытекающего из теории подобия. Отметим, что значение 0,25, вообще говоря, является верхней границей для 2δ , соответствующей показателю $v=3/5$. Если же принять $v=0,588$ (что является в настоящее время, по-видимому, наилучшим определением v , проведенным с помощью метода ренормализационной группы в работе [31]), то $2\delta=0,23$. Еще к меньшему значению $2\delta=1/5$, приводят новая теория Эдвардса [32]. Однако и в этом случае сохраняется заметная разница между теоретическими и «экспериментальными» величинами показателей. Рассмотрим некоторые возможные причины такого расхождения.

² Использовали табличные данные, приведенные в работах [23–26, 28, 29], а также графические данные из работы [27].

Результаты исследования концентрационной зависимости средних размеров полимерных цепей методом Монте-Карло

Модель цепи	<i>N</i>	Диапазон концентраций	2δ	<i>t</i>	$2\delta'$	<i>v</i>
Безрешеточная цепь со свободным вращением (настоящая работа)	31	0,00062–0,500	0,047±0,005	4,1	—	0,51
	31	0,0106–0,500	0,077±0,003	9,5	—	0,52
	31	0,0106–0,287	0,069±0,003	7,7	0,051±0,002	0,52
	31	0,121–0,500	0,11±0,0004	70,3	—	0,53
	31	0,287–0,500	0,12	—	—	0,54
	61	0,0153–0,283	0,10±0,001	29,2	0,076±0,001	0,53
	61	0,0361–0,283	0,11	—	—	0,53
Цепь на простой кубической решетке [23]	10	0,093–0,950	0,057±0,002	12,8	—	0,52
	10	0,744–0,950	0,098±0,011	5,8	—	0,53
	10	0,093–0,485	0,036±0,020	—	—	0,51
	10	0,451–0,870	0,086±0,012	28,4	—	0,53
	20	0,101–0,898	0,099±0,004	8,9	—	0,53
	20	0,101–0,791	0,086±0,003	10,5	—	0,53
	20	0,101–0,498	0,067±0,002	9,1	—	0,52
	30	0,111–0,700	0,10±0,003	10,0	—	0,53
	30	0,190–0,700	0,12±0,003	9,6	—	0,54
	30	0,305–0,700	0,13±0,004	5,4	—	0,54
	30	0,388–0,700	0,14±0,007	3,2	—	0,54
	30	0,500–0,700	0,062±0,007	0,9	—	0,52
	30	0,388–0,600	0,14±0,010	1,7	—	0,55
	30	0,305–0,600	0,13±0,006	3,4	—	0,54
	30	0,111–0,600	0,10±0,003	7,9	—	0,53
Цепь на простой кубической решетке [26]	100	0,010–0,870	0,075±0,009	3,8	0,072±0,013	0,52
То же [28]	51	0,00741–0,741	0,061±0,003	8,3	—	0,52
	51	0,0185–0,741	0,068±0,004	7,1	—	0,52
	51	0,250–0,741	0,084±0,014	1,5	—	0,52
Цепь на тетраэдрической решетке [29]	15	0,016–0,960	0,030±0,002	7,0	—	0,51
	15	0,240–0,960	0,057±0,002	11,4	—	0,52
	15	0,400–0,960	0,051±0,002	5,7	—	0,51
	15	0,560–0,960	0,066±0,003	4,2	—	0,52
	15	0,720–0,960	0,058±0,006	1,5	—	0,52
	15	0,240–0,800	0,057±0,001	9,9	—	0,52
	30	0,012–0,911	0,038±0,002	9,0	—	0,51
	30	0,182–0,911	0,066±0,001	21,2	—	0,52
	30	0,304–0,911	0,073±0,002	16,7	—	0,52
	30	0,425–0,911	0,077±0,002	10,7	—	0,52
	30	0,486–0,911	0,073±0,002	7,7	—	0,52
	30	0,425–0,790	0,086±0,001	12,5	—	0,53
	30	0,486–0,790	0,085±0,001	8,3	—	0,52
Цепь на тетраэдрической решетке [27]	30	0,104–0,417	0,13±0,003	8,3	0,088±0,007	0,54
30	0,104–0,417 *	0,12±0,012	2,1	0,096±0,002	0,54	
То же [28]	51	0,0462–0,741	0,10±0,017	2,0	—	0,53
Цепь на квадратной решетке [24]	10	0,1–0,9	0,13±0,011	5,2	—	—
	20	0,1–0,9	0,24±0,023	4,2	—	—
	20	0,3–0,9	0,41±0,017	7,0	—	—
	20	0,5–0,9	0,54±0,011	11,0	—	—
	34	0,1–0,6	0,25±0,016	5,1	—	—
	34	0,3–0,6	0,43±0,001	110,0	—	—
	62	0,1–0,6	0,37±0,024	5,1	—	—
	62	0,3–0,6	0,62±0,014	8,1	—	—
Цепь на треугольной решетке [25]	8	0,10–0,95	0,49	—	—	—

* Статистический вес единичного контакта мономер — мономер принят равным 0,5.

1. Занижение значений показателей 2δ и $2\delta'$ может быть обусловлено тем, что цепи, исследованные методом Монте-Карло, являются недостаточно длинными. Действительно, зависимости типа (2) по сути выполняются лишь для весьма больших N ; правая часть соотношения (2) представляет собой фактически ведущий член степенного ряда [16]. Поэтому следует ожидать, что с ростом N различие между теорией и машинным расчетом будет уменьшаться. В самом деле, как показывает анализ данных в таблице, наблюдается некоторое увеличение 2δ и $2\delta'$, пропорциональное N . Исключение составляют результаты работы [26], что, на наш взгляд, связано с ее методическими погрешностями (некорректным вычислением статистических весов отдельных цепей в ходе их построения).

Сказанное выше подтверждается также тем, что величина $\langle s^2 \rangle$ для конечных цепей демонстрирует более слабую концентрационную зависимость по сравнению с $\langle r^2 \rangle$ ($2\delta' < 2\delta$). Это объясняется тем, что в отличие от $\langle r^2 \rangle$ при фиксированном $\langle s^2 \rangle$ величина $\langle s^2 \rangle$ в значительной мере зависит от расстояний между близкими по цепи мономерными звеньями.

Таким образом, при анализе концентрационной зависимости средних размеров макромолекулы в полуразбавленных растворах необходимо учитывать, что цепи с числом звеньев $\sim 10-10^2$ могут не подчиняться уравнению (2) с показателем $2\delta \approx 0,25$. Отметим, однако, следующие два обстоятельства. Во-первых, размеры отдельной самонепересекающейся гибкой цепочки, рассмотренной в настоящей работе, удовлетворяют соотношению (1) ($v=3/5$) уже при $N \geq 10$ (критерием применимости формулы (1) может служить неравенство $N \gg L^6/\beta_L^2$, предложенное Эдвардсом [33], в котором L — длина сегмента, β_L — его исключенный объем). То же справедливо и для других моделей самонепересекающихся цепей, если N отождествить с числом статистических сегментов [34]. Во-вторых, как показывают экспериментальные данные [35], в хорошем растворителе универсальный степенной закон (2) должен выполняться (при соответствующей объемной концентрации мономерных звеньев), для цепей с числом сегментов $N \geq 100$. Так, например, значение $2\delta \approx 0,25$ было найдено для полуразбавленного раствора ПС с $M=75\,700$ [36]. Учитывая, что для ПС $(\langle r_0^2 \rangle/nl^2)_{\infty} \approx 10$ [3, 4], получаем $N \approx 100$. Такие значения N вполне соизмеримы с рассматриваемыми в настоящей работе.

Следовательно, приходим к выводу, что ограниченная длина цепи, вероятно, не является единственной причиной расхождений между теоретическими оценками показателя 2δ и результатами машинного расчета.

2. Далее обратимся к диаграмме состояний раствора гибкоцепных полимеров, построенной в работе [37]. Часть этой диаграммы при $T \geq \theta$ показана на рис. 3. В области I отдельные клубки не взаимодействуют между собой, и внутримолекулярные объемные эффекты отсутствуют. Область II соответствует разбавленному раствору в хорошем растворителе, область III — полуразбавленному раствору, а область IV — концентрированному раствору. Записанное выше соотношение (1) справедливо в области II, соотношение (2) — в области III, а соотношение (3) — в областях I и IV. Переход между областями II и III прослеживается на рис. 1 и 2. Подчеркнем, что упомянутые области разделены, конечно, не строгими кривыми, проведенными на рис. 3, но некоторыми переходными интервалами значений c и t , причем эти интервалы тем шире, чем меньше N . Поэтому осложняющим фактором при анализе поведения системы в области III может быть «подмешивание» состояний из соседних и переходных областей. Влияние этого фактора на зависимость R от c можно просле-

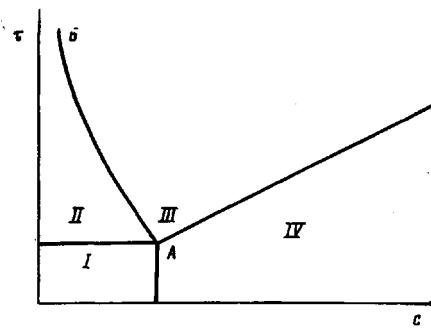


Рис. 3. Диаграмма состояний полимерного раствора при $T \geq \theta$

дить, сдвигая нижнюю или верхнюю концентрационные границы. Так, например, при достаточном удалении по шкале t от точки A (рис. 3) естественно ожидать, что переход к более концентрированному раствору должен приводить к усилению зависимости R от c при условии, что система находилась в области, примыкающей к линии AB (рис. 3). Напротив, сдвиг верхней границы c в сторону увеличения может явиться причиной уменьшения показателя 2δ , если в рассмотрение включается концентрационный интервал, принадлежащий области IV.

Вышесказанное подтверждают результаты, представленные на рис. 1 и 2 и в таблице. Из таблицы видно, что исключение из рассмотрения значений $\langle r^2 \rangle$, соответствующих низкой концентрации, ведет, как правило, к заметному увеличению показателя 2δ . Это относится как к континуальной, так и к решеточной моделям цепи. В ряде случаев аналогичный эффект достигается и исключением точек, отвечающих высокой концентрации раствора (данные работ Карро [29] и Беллемана и Дево [23] для $N=30$). Однако ясно, что и на этом пути показатель 2δ не достигает своего теоретического значения. Причиной этого, разумеется, может быть недостаточное количество точек в оптимальном (и весьма узком) интервале концентраций. Расширению этого интервала могло бы способствовать, как уже отмечалось, удлинение цепей.

3. Другая возможность перевести систему в оптимальный концентрационный интервал заключается в увеличении объемных эффектов в цепях³. На диаграмме состояний (рис. 3) это эквивалентно сдвигу вверх по оси t . В «машинном эксперименте» исключенный объем можно увеличить за счет приписывания статистического веса $\sigma < 1$ любым двум сближившимся несвязанным мономерным звеням. Соответствующие расчеты проводились в работах [8, 9, 17] и в работе Окамото [27] (данные в таблице, помеченные звездочкой). К сожалению, имеющиеся данные не позволяют сделать однозначный вывод о влиянии объемных эффектов на концентрационную зависимость средних размеров цепи: переход от $\sigma = 1$ к $\sigma = 0,5$ ведет к уменьшению 2δ и к незначительному увеличению $2\delta'$ (таблица).

Заметим, что с ростом объемных эффектов одновременно возрастает и апостериорная жесткость цепи. Тем самым цепь становится эффективно короче, что обусловливает возникновение противоположного действия на рассматриваемые степенные показатели.

4. Наконец, в качестве еще одной причины расхождения машинного расчета с теорией следует упомянуть артефакты, связанные с использованием периодических граничных условий в модели, решаемой на ЭВМ.

Известно [25], что в случае ячеек небольшого размера возможно возникновение дополнительных дальних корреляций в модельной системе. При этом с ростом с корреляционная длина и средние размеры могут, по-видимому, уменьшаться медленнее, чем в реальной макроскопической системе. Однако как показали проведенные расчеты, размеры ячейки играют весьма слабую роль. К такому же выводу приводят данные работы [27].

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell University Press, 1953.
2. De Gennes P. G. Rivista del Nuovo Cimento, 1977, v. 7, № 3, p. 363.
3. Цеетков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, 720 с.
4. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper and Row, 1971. 419 p.
5. Barber M. N., Ninham B. W. Random and Restricted Walks. Theory and Applications. N. Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1970. 176 p.
6. Boue F., Daoud M., Nierlich M., Williams C., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Benoit H., Duplessix R., Picot C. In: Neutron Inelastic Scattering 1977. Proc. Symp. Vienna, 1978, v. 1, p. 563.
7. Macconnachie A., Richards R. W. Polymer, 1978, v. 19, № 7, p. 739.
8. Скворцов А. М., Сарiban А. А., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1014.
9. Wall F. T., Seitz W. A. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1979, v. 76, № 1, p. 8.

³ Такое предположение было высказано Скворцовым.

10. Сарыбаш А. А., Бирштейн Т. М., Скворцов А. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.
11. Aharoni S. M. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 2, p. 554.
12. Schaefer D. W. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 1, p. 452.
13. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 3, S. 827.
14. Hamada F., Hayashi H., Nakajima A. J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, № 8, p. 514.
15. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
16. Daoud M. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 61, p. 305.
17. Бирштейн С. И., Скворцов А. М., Сарыбаш А. А. Высокомолек. соед. А., 1977, т. 19, № 1, с. 63.
18. Bluestone S., Vold M. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 12, p. 4175.
19. Curro J. C. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 3, p. 1203.
20. Clark A., Lal M. Polymer, 1975, v. 16, № 4, p. 310.
21. Okamoto H. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 6, p. 2686.
22. Okamoto H., Bellemans A. J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, № 3, p. 955.
23. De Vos E., Bellemans A. Macromolecules, 1974, v. 7, № 6, p. 812; 1975, v. 8, № 5, p. 651.
24. Wall F. T., Chin J. C., Mandel F. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 7, p. 3143.
25. Wall F. T., Seitz W. A. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 8, p. 3722.
26. De Santis R., Zachmann H. G. Colloid and Polymer Sci., 1977, v. 255, № 8, p. 729; Progr. Colloid and Polymer Sci., 1978, v. 64, p. 281.
27. Okamoto H. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, № 4, p. 1690.
28. Orszagh A., Koliński A., Leś J. Polimer-twórz. wielkocząsteczk., 1977, t. 22, № 12, S. 442.
29. Curro J. G. Macromolecules, 1979, v. 12, № 3, p. 463.
30. Халагур П. Г. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 406.
31. Le Guillou J. C., Zinn-Justin J. Phys. Rev. Letters, 1977, v. 39, № 2, p. 95.
32. Edwards S. F., Jeffers E. F. J. Chem. Soc. Faraday Trans. part 2, 1979, v. 75, № 7, p. 1020.
33. Edwards S. F. J. Phys. A, 1975, v. 8, № 10, p. 1670.
34. Халагур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1090.
35. Farnoux B. Ann. phys., 1976, t. 1, № 2-3, p. 73.
36. Richards R. W. Maconnactie A., Allen G. Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 266.
37. Daoud M., Jannink G. J. phys., 1976, t. 37, № 7-8, p. 973.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
15.IX.1980

ON THE CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF AVERAGE DIMENSIONS
OF THE FLEXIBLE POLYMER CHAIN IN SEMIDILUTE SOLUTION
ACCORDING «COMPUTER EXPERIMENT» DATA

Khalatur P. G., Pletneva S. G.

S u m m a r y

The concentrational dependence of average dimensions R of non-selfintersecting non-lattice chains in thermodynamically good solvent has been studied by Monte Carlo method. The chains with the number of monomer units $N=31$ and 61 and their volume concentration C between 0 and 0.5 were simulated. The mean-square end-to-end distance and the mean-square radius of gyration were calculated. The independence of R value on C for $C \approx C^* \sim N/R^3$ was found. For $C > C^*$ the decrease of R value with increasing of C was observed, R as a function of C being well described by the relation $R \sim N^{1/2}C^{-\delta}$. The analysis of results shows that the δ value does not exceed 0.073 , i. e. is essentially lesser than the theoretical value ($\delta \approx 0.125$). As possible reasons of this discrepancy the effects of the length of chains, width of the concentrations range and quality of the solvent are discussed. The practical identity of the behaviour of the non-lattice chain model in semidilute solution with the behaviour of the chains disposed on lattices is concluded.