

УДК 541.64:539.2:543.422.4

О СТРУКТУРЕ ЖИДКОГО ПОЛИЭТИЛЕНА. «МАШИННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ» И ДАННЫЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Халатур П. Г., Нахомов П. М., Павлов А. С.

Методом Монте-Карло исследованы равновесные характеристики систем, состоящих из многих взаимодействующих между собой цепей ПЭ. Рассчитана зависимость среднеквадратичных радиусов инерции цепей в зависимости от плотности звеньев в системе, достигающей 0,72 плотности расплава. Теоретически (методом Монте-Карло) и экспериментально (методом ИК-спектроскопии) исследован конформационный состав макромолекул ПЭ в жидким состоянии. Средние размеры ПЭ-цепей и их локальные структурные характеристики оказываются такими же, как для изолированных цепей в θ -условиях. Не получено никаких доказательств существования протяженных внутримолекулярных складок. Результаты расчета обнаруживают удовлетворительное количественное согласие с экспериментом по конформационному составу и средним размерам цепей.

Анализ работ последних лет показывает, что вопрос о характере ближней упорядоченности гибкоцепных полимеров в жидким (аморфном) состоянии все еще остается дискуссионным [1–3]. Наибольшее распространение получили две противоположные точки зрения, основанные либо на модели межмолекулярных пачек [4] (и ее последующих модификациях [5]), либо на модели перекрывающихся статистических клубков [6].

В своем первоначальном варианте модель межмолекулярных пачек предполагала существование протяженных (~ 10 нм) упорядоченных областей с приблизительно параллельным расположением соседних участков различных цепей. Согласно этой модели, полимерная система в строгом смысле не может быть аморфной. Такая структура полимера неизбежно должна приводить к значительному увеличению средних размеров цепей в блоке по сравнению со средними размерами изолированных цепей. Однако, как неоднократно указывалось [7, 8], представления о пачках или о других подобных крупномасштабных упорядоченных образованиях в гибкоцепных аморфных полимерах не отвечают действительности; имеющиеся экспериментальные доказательства их существования обычно связаны с различного рода артефактами.

Согласно альтернативной точке зрения [6], средние размеры R гибкоцепных макромолекул в блоке и в разбавленном растворе в θ -растворителе R_θ идентичны. В пользу этого свидетельствуют: 1) простые теоретические аргументы, основанные на рассмотрении решеточных моделей [9] или на приближении среднего молекулярного поля [10]; 2) многочисленные экспериментальные данные, среди которых наиболее убедительными являются измерения размеров цепей прецизионным методом малоуглового рассеяния нейтронов [11–13]; 3) результаты машинного моделирования полимерных систем [14–18].

Таким образом, несомненно, что в блоке гибкие цепи перепутаны и существуют в виде клубков, у которых величина R приближается к R_θ .

Остается, однако, открытый вопрос о локальной структуре цепей и ориентационной упорядоченности в расположении их участков. Это дало основания для модификации концепции пачек и привело к разработке модели «статистически сложенных клубков», предполагающей повышенную внутримолекулярную корреляцию ориентаций соседних звеньев цепей. Авторы такой модели [2, 3, 19] полагают, что ближний порядок в жидкких полимерах значительно совершеннее, чем в низкомолекулярных системах.

При этом исходят из следующего: в изотропном полимерном расплаве имеются области флуктуационного ближнего порядка протяженностью $\sim 2-5$ нм; упорядоченность в таких областях обусловлена складыванием соседних вдоль по цепи участков, находящихся в вытянутой *транс*-конформации и имеющих длину ~ 2 нм; существование складчатых областей внутри клубка не влияет на его средние размеры, которые совпадают с θ -размерами.

Цель нашей работы — проверка этих представлений. Основное внимание уделяется внутримолекулярной структуре цепей. Следует отметить, что машинные расчеты локальной структуры плотных полимерных систем проводились ранее [15, 16]. Однако использованные в работах [15, 16] простые обобщенные модели (цепи на решетках [15] и свободносочлененные цепи с исключенным объемом [16]) не могут быть непосредственно сопоставлены с экспериментом. Поэтому необходим теоретический анализ более детализированных моделей, допускающих такое сопоставление. Объект исследования в данной работе — жидкие линейные углеводороды и ПЭ. В конкретной постановке задача сводится к анализу конформационного состава цепей ПЭ. Для этого используются два различных независимых метода: «машинный эксперимент» и ИК-спектроскопия. В работе проводится также расчет средних размеров ПЭ-цепей в блоке и сопоставление этих результатов с известными из литературы данными по малоугловому рассеянию нейтронов [11-13].

Машинное моделирование. Используемая здесь модель отдельной цепи $\text{P}\text{Э}_{n\text{H}_{2n+2}}$ ничем не отличалась от описанной ранее [20]. В этой модели учитывается реальное химическое строение цепи ПЭ, заторможенность внутренних вращений и попарная взаимозависимость тормозящих потенциалов, а также взаимодействие между всеми группами. На основе такой модели с помощью метода Монте-Карло удается воспроизводить в хорошем согласии с экспериментом средние размеры изолированных цепей ПЭ, оптические, гидродинамические и другие свойства разбавленных растворов ПЭ [21-23].

Для моделирования системы взаимодействующих цепей методом Монте-Карло последовательно (одну за другой) генерировали m цепей заданной длины N и размещали их внутри кубической ячейки (с ребром A), на грани которой были наложены периодические граничные условия. Плотность звеньев определяли как $\rho = -v_0 m N / A^3$, где v_0 — объем, занимаемый одной группой CH_2 или CH_3 (которые считались неразличимыми). Межмолекулярные и дальние внутримолекулярные взаимодействия (через пять и более С—С-связей) вычисляли с помощью модифицированного парного потенциала 6-12 (такого, что если расстояние между двумя взаимодействующими звеньями $r < 0,3$ нм, то $f(r) = \infty$; если $r > 0,6$ нм, то $f(r) = 0$; при $0,3 \leq r \leq 0,6$ нм $f(r) = \epsilon (0,4/r)^{12} - 2\epsilon \cdot (0,4/r)^6$, где ϵ — параметр (выражаемый в единицах $k_B T$)). Значение $\epsilon = 0$ отвечало атермической системе (между звеньями цепей действовали только силы отталкивания). Рост ϵ усиливал притяжение звеньев. Значение $\epsilon = -0,04$ приблизительно соответствовало «вакуумному» потенциалу взаимодействия $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$ [24]. Конформации системы с перекрывающимися звеньями ($r < 0,3$ нм) отбрасывали и не учитывали при вычислении требуемых характеристик. Усреднение проводили по Ω различным независимым конфигурациям (способам заполнения пространства цепями). Число Ω было достаточно велико, чтобы обеспечить статистически достоверные результаты. Температуру принимали равной 413 К. Все расчеты вели на ЭВМ БЭСМ-6. Длительность расчета t_p будет указана ниже. Исследовали три системы, состоящие из цепей с числом звеньев $N = 21, 51$ и 101 . Во всех случаях относительная плотность звеньев $\rho^* = \rho / \rho_{\text{ж}}$ ($\rho_{\text{ж}}$ — плотность чистой жидкости [25]) не превышала $\approx 0,72$.

ИК-спектроскопия. Экспериментально исследовали жидкие парафины (C_5H_{12} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ и $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) и расплав ПЭ ($M_w = 5 \cdot 10^4$). ИК-спектры поглощения записывали с помощью спектрофотометра DS-403G. Применяли высокотемпературные кюветы с окнами из NaCl . Величины экстинции D/d пропорциональны концентрации осцилляторов (концентрации поворотных изомеров) и могут быть найдены на основе закона Ламберта — Бера по формуле

$$\frac{\lg(I_0/I)}{d} = \frac{D}{d} = Kc$$

Здесь D — оптическая плотность, I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего в максимуме полосы поглощения ИК-излучения, d — толщина слоя вещества в кювете, c — концентрация поглащающих осцилляторов, K — коэффициент поглощения при данной частоте. Методические подробности определения содержания конформеров в цепях и значения коэффициентов поглощения представлены в работах [26-30]. Там же говорится об отнесении частот и обсуждаются погрешности эксперимента. Как и при моделировании на ЭВМ, температура была равной 413 К.

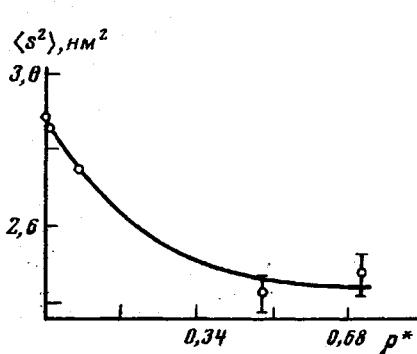


Рис. 1

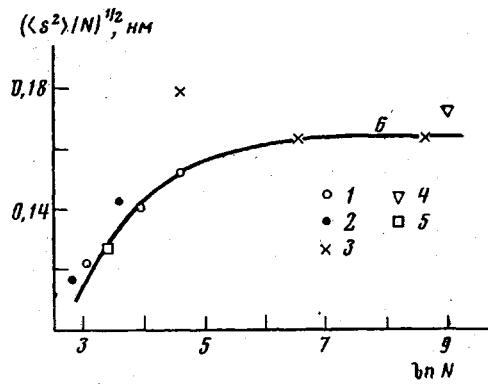


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции 101-звенной цепи ПЭ от относительной плотности звеньев в системе ρ^* ($0 \leq \rho^* \leq 1$) при 413 К и $\varepsilon=0$ (атермическая система). Число цепей, начинающихся в ячейке, менялось от 2 до 6, длина ребра ячейки — от 2,1 до 100 нм. Вертикальные отрезки указывают погрешность расчета.

Рис. 2. Зависимость величины $\langle(s^2)/N\rangle^{1/2}$ от длины цепи ПЭ: 1 — расчет методом Монте-Карло, проведенный для системы цепей C_{21} , C_{51} и C_{101} при 413 К, $\varepsilon=0,04$ и значениях ρ^* , указанных в табл. 1; 2 — экспериментальные данные работы [11] для линейных углеводородов $n\text{-C}_{14}\text{H}_{34}$ (при 298 К) и $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ (при 350 К), находящихся в жидкой матрице из дейтерированных цепей такой же длины; 3 — экспериментальные данные работы [12] по малоугловому рассеянию нейтронов на дейтерированных ПЭ-цепях ($N \approx 100$, 714 и 5790), находящихся в расплаве среди недейтерированных макромолекул при 420 К; 4 — экспериментальные данные работы [13] для «разбавленного раствора» дейтерированного ПЭ ($N \approx 8140$) в недейтерированном ПЭ ($M_w = 14\,000$) при 423 К; 5 — расчет методом Монте-Карло для системы цепей C_{30} при $\rho^* \approx 1$, проведенный Вакателло с сотр. [17]; 6 — расчет для изолированных невозмущенных цепей ПЭ методом производящих матриц [31] (см. примечание в табл. 1).

Средние размеры цепей. В качестве характеристики размеров цепей вычислялись среднеквадратичные радиусы инерции $\langle s^2 \rangle$. Величины $\langle s^2 \rangle$ для трех рассмотренных систем при максимальных ρ^* , достигнутых в расчете, приведены в табл. 1. Зависимость $\langle s^2 \rangle$ от ρ^* для системы цепей C_{101} при $\varepsilon=0$ представлена на рис. 1. Полученные данные показывают, что при достаточно высоких плотностях $\rho^* \geq 0,6$ размеры цепей ПЭ практически не изменяются при увеличении плотности ρ^* и, по-видимому, мало отличаются от соответствующих значений для жидкого вещества ($\rho^*=1$); при $\rho^* \geq 0,6$ средние размеры весьма слабо зависят от характера межмолекулярного и дальнего внутримолекулярного взаимодействия (от параметра ε). Такие же заключения были сделаны в «машинных экспериментах» на более простых (решеточных) моделях [14].

На рис. 2 показана зависимость величины $\langle(s^2)/N\rangle^{1/2}$ от $\ln N$, построенная по данным табл. 1 и на основании расчета невозмущенных размеров изолированных цепей ПЭ с помощью метода производящих матриц [31] (см. примечание к табл. 1). Там же приведены экспериментальные результаты, полученные методом малоуглового рассеяния нейтронов на меченых макромолекулах [11—13]. На рис. 2, кроме того, представлены результаты машинного расчета для системы молекул $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ при $\rho^* \approx 1$ [17]. Заметим, что использованная в работе [17] модель отдельной макромолекулы была весьма близкой к описанной в данной работе, однако вариант метода Монте-Карло был основан на усреднении по марковской цепи (метод Метрополиса — Теллера) и, следовательно, отличался от использованного нами. Поэтому результаты работы [17] можно рассматривать как результаты независимого «машинного эксперимента».

Показанные на рис. 2 данные приводят к заключению, что между результатами машинного расчета и экспериментом [11—13] имеется удовлетворительное количественное согласие. (Возможные причины небольших расхождений — полидисперсность использованных в работах [11—13] образцов, некоторые различия между температурами в реальном и «машинном» экспериментах.) Этот факт демонстрирует возможность прямого тео-

Таблица 1

Значения параметров N , m , ρ^* и Ω и результаты расчета среднеквадратичных радиусов инерции цепей ПЭ при 413 К и различных значениях ε

N	m	ρ^*	Ω	$\langle s^2 \rangle$ (нм ²) при ε , равном				$\langle s_\theta^2 \rangle$, нм ²	t_p , ч
				0	0,02	0,04	0,06		
21	8	0,714	689	0,31	0,31	0,31	0,30	0,303	12
51	4	0,717	396	1,04	1,02	1,01	1,00	1,026	20
101	2	0,710	583	2,48	2,39	2,34	2,32	2,330	25

Примечание. В число Ω входят только те конфигурации системы, в которых отсутствует перекрывание звеньев (в потенциале $f(r) \geq 0,3$ нм). Среднеквадратичные радиусы инерции изолированных невозмущенных цепей $\langle s_\theta^2 \rangle$ были рассчитаны методом производящих матриц [31]. В этом расчете использовались такие же параметры цепи ПЭ, как и в «машинном эксперименте»: $l_{CC} = 0,153$ нм; $\angle_{CCC} = 142^\circ$; углы внутреннего вращения $\Phi_T = 0^\circ$, $\Phi_G = \pm 120^\circ$; потенциальные энергии поворотных изомеров $\Delta E_{TG} \equiv E_{TG} - E_{TT} = 2,09$, $\Delta E_{GG} = 4,18$ и $\Delta E_{GG^*} = -12,8$ кДж/моль.

ретического предсказания равновесных характеристик достаточно сложных полимерных систем. Экспериментальные и расчетные величины $\langle s^2 \rangle$ для всех рассмотренных длии цепей ПЭ группируются вблизи кривой, соответствующей невозмущенным размерам $\langle s_\theta^2 \rangle$ в θ -растворителе. Следовательно, при высоких плотностях даже относительно короткие гибкие цепи ПЭ свернуты в клубки, средние размеры которых практически совпадают с θ -размерами.

Конформационный состав. Результаты машинного моделирования показали, что при $\rho^* \leq 0,5-0,6$ конформационный состав цепей зависит от плотности. Однако при $\rho^* \geq 0,6$ последующее увеличение ρ^* , как и в случае средних размеров, практически не влияет на содержание и распределение в цепях различных поворотных изомеров. Отметим, что вывод об исчезновении концентрационной зависимости локальных характеристик при плотностях, близких к плотности конденсированного состояния, был сделан и в работе [15] при машинном моделировании решеточных цепей. Изучение спектров комбинационного рассеяния растворов n -алканов в CCl_4 при их объемной доле от 0,125 до 1 позволяет сделать аналогичный вывод [32]. Указанные факты дают основание полагать, что удовлетворительное описание локальных характеристик цепей в блоке возможно при плотности модельной системы $\rho^* \geq 0,6$.

Рассчитанные значения вероятностей непрерывных последовательностей из одного, двух, трех и т. д. *транс*(T)-изомеров для систем C_{21} (при $\rho^* = 0,714$) и C_{101} (при $\rho^* = 0,710$) представлены в табл. 2. Там же приведены результаты машинного расчета для изолированных самонепересекающихся ПЭ-цепей ($\rho^* \approx 0$, $\varepsilon = 0$) и аналитического расчета, проведенного матричным методом [31] для невозмущенной бесконечной цепи ПЭ. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что при $\rho^* \approx 0,7$ вероятности различных последовательностей из вытянутых *транс*-изомеров весьма слабо зависят от характера межмолекулярного и дальнего внутримолекулярного взаимодействия звеньев (т. е. от параметра ε). Как указывалось выше, то же самое справедливо и в отношении средних размеров. Соответствующие данные, полученные для плотных систем C_{21} и C_{101} , не обнаруживают каких-нибудь заметных различий. Можно ожидать, что и системы из более длинных ПЭ-цепей будут вести себя таким же образом. Следовательно, результаты машинного моделирования относительно коротких цепей должны в общих чертах правильно отражать локальную конформационную структуру реальных макромолекул (с $N \sim 10^3-10^5$). Это подтверждается также результатами проведенного нами экспериментального исследования конформационного состава коротких цепей n -алканов в расплаве и жидкого ПЭ ($M_w = 5 \cdot 10^4$). Аналогичный вывод был сделан и при изучении спектров комбинационного рассеяния тех же объектов [32]. Данные аналитического расчета для невозмущенной ПЭ-цепи практически ничем не отличаются от таковых для плотных систем. В то же время распределение

Таблица 2

Вероятности непрерывных последовательностей из *транс*-изомеров скелетных С-С-связей в цепях ПЭ при 413 К

Система	ϵ	Конформер					
		T	TT	3T	4T	5T	6T
$N=21$	0	0,61	0,32	0,17	0,09	0,04	0,02
$\rho^*=0,714$	0,04	0,60	0,30	0,16	0,08	0,04	0,02
	0,06	0,58	0,29	0,14	0,07	0,04	0,02
$N=101$	0	0,60	0,32	0,17	0,09	0,06	0,03
$\rho^*=0,710$	0,04	0,59	0,31	0,17	0,09	0,06	0,04
	0,06	0,58	0,31	0,17	0,09	0,06	0,04
$N=101$	0	0,611	0,338	0,180	0,101	0,053	0,030
Невозмущенная изолированная цепь	—	0,596	0,321	0,173	0,093	0,050	0,027

Таблица 3

Вероятности различных конформеров в ПЭ, полученные экспериментально и расчетным путем, при 413 К

Конформер	Вероятность конформера			
	эксперимент	расчет		
		методом Монте-Карло * при	для изолированной цепи	
		$N=21$	$N=101$	
T	0,600	0,60	0,59	0,596
G	0,400	0,40	0,41	0,404
GG	0,114	0,11	0,13	0,118
GTG	0,130	0,14	0,13	0,128
TGT	0,186	0,21	0,19	0,189

* При $\rho^* \approx 0,71$ и $\epsilon = 0,04$.

конформеров в изолированной цепи с исключенным объемом несколько иное: отчетливо наблюдается обогащение конформационного состава вытянутыми *транс*-изомерами (из-за того, что цепь набухает). Следовательно, локальные конформационные свойства ПЭ цепей в блоке и в разбавленном растворе в θ -растворителе, согласно нашему расчету, идентичны. К подобным выводам пришли в упоминавшихся работах [15, 16] при изучении локальной структуры решеточных цепей методом Монте-Карло [15] и системы свободносочлененных цепей с исключенным объемом (при $\rho^* = 0,66$) методом молекулярной динамики [16].

В табл. 3 представлены значения вероятностей различных конформеров, определенные методом ИК-спектроскопии и расчетным путем. Видно, что имеется хорошее согласие между данными аналитического расчета для изолированной невозмущенной цепи и данными машинного моделирования цепей в блоке. Эти результаты практически совпадают с соответствующими результатами экспериментального определения конформационного состава. Из табл. 3 следует, что сказанное выше относится как к отдельным T- и G-изомерам, так и к диадам GG и триадам изомеров. Сведения по экспериментальному определению конформационного состава ПЭ-цепей приведены также в работе [8] (они близки к представленным в табл. 3). Недавно в работе [33] с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния были измерены вероятности G-изомеров для коротких цепей C_{11} , C_{12} , C_{13} и C_{14} в расплаве. Эти данные совпадают с приведенными в табл. 3. То же самое относится и к старым результатам Снайдера [34, 35], полученным методом ИК-спектроскопии, согласно которым соотношение между T- и G-изомерами для расплава ПЭ такое же, как и для статистического клубка. Рентгенографическое изучение расплава ПЭ [36] приводит к аналогичному заключению.

Сказанное выше прежде всего свидетельствует о том, что использованные в настоящей работе модель цепи и метод расчета позволяют воспроизвести локальные структурные характеристики конденсированной системы ПЭ-цепей в хорошем согласии с экспериментом. Далее, как опытные, так и расчетные данные по конформационному составу ПЭ-цепей в блоке указывают на отсутствие какого-либо заметного отличия локальной конформационной структуры отдельных цепей от структуры статистического гауссова клубка.

Понятно, что результаты проведенного исследования находятся в противоречии с представлениями о складывании макромолекул в аморфном (жидком) полимере. Действительно, элементарный расчет показывает, что при наличии структурных образований в том виде, в котором их предсказывает модель статистически сложенных клубков, должно наблюдаться обогащение конформационного состава цепей вытянутыми *транс*-изомерами. Даже если допустить, что все С—С-связи в петлях (включающих ~5–10 связей) находятся в *гош*-конформациях, то и тогда существование в складках непрерывных последовательностей из *T*-изомеров (~10 и более связей [2]) неизбежно должно приводить к резкому увеличению вероятностей диад *TT*, триад *TTT* и т. д. Это, естественно, влечет за собой то или иное перераспределение и других конформеров. Такая картина, очевидно, не может быть согласована со структурой статистического гауссова клубка и явно противоречит данным, показанным в табл. 2 и 3.

В заключение выражаем благодарность Ю. Г. Папулову и Б. Н. Клюшину за обсуждение результатов работы, а также Г. Ф. Шадрину и С. Г. Плетневой за помощь в проведении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 68, 516 р.
2. Привалко В. П. В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
3. Иех Г. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2433.
4. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 2, с. 131.
5. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.
6. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 р.
7. Flory P. J. In: Plenary and main lectures presented at the International Symposium on Macromolecules (Helsinki, 1972). London: Butterworths, 1973, v. 8, p. 1.
8. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
9. Flory P. J. J. Macromolec. Sci. B, 1976, v. 12, N 1, p. 1.
10. De Gennes P. G. Scaling concepts in polymer physics, Ithaca and London: Cornell University Press, 1979, p. 54.
11. Detteinauer M. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 5, p. 2319.
12. Lieser G., Fischer E. W., Ibel K. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 1, p. 39.
13. Schelten J., Ballard D. G. H., Wignall G. D., Longman G., Schmatz W. Polymer, 1976, v. 17, № 9, p. 751.
14. Сарiban A. A., Бирштейн Т. М., Скворцов А. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.
15. Скворцов А. М., Сарiban A. A., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1014.
16. Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 22, № 10, с. 2194.
17. Vacatello M., Avitabile G., Corradini P., Tuzi A. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 1, p. 548.
18. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 472.
19. Lindensteuer P. H. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 10, p. 4235.
20. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
21. Халатур П. Г. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 8, с. 1988, 1993; 1981, т. 55, № 11, с. 2822, 2828.
22. Халатур П. Г. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 1, с. 267; Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 503.
23. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, № 6, с. 1565.
24. Brandt W. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, № 2, p. 262.
25. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов/Под ред. Татевского В. М. М.: ГНТИ, 1960. 412 с.
26. Пахомов П. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2617.

27. Пахомов П. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН ССР, 1978. 164 с.
28. Новак И. И., Цобкалло Е. С., Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 17.
29. Жиженков В. В., Пахомов П. М., Егоров Е. А., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1349.
30. Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 668.
31. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 110.
32. Fischer E. W., Strobl G. R., Dettenmaier M., Stamm M., Steidle N. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 68, p. 26.
33. Scherer J. R., Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 11, p. 5798.
34. Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 4, p. 1316; Snyder R. G., Poore M. W. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 708.
35. Corradini P. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 327.
36. Lovell R., Mitchell G. R., Windle A. H. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 68, p. 46.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
19.II.1982

ON STRUCTURE OF LIQUID POLYETHYLENE.
«COMPUTER EXPERIMENT» AND IR-SPECTROSCOPY DATA

Khalatur P.G., Pahomov P. M., Pavlov A. S.

S u m m a r y

The equilibrium characteristics of systems consisting of many interacting PE chains have been studied by Monte Carlo method. The dependence of mean-square radii of gyration of chains on the density of units in the system attaining 0.72 of the density of the melt was calculated. The conformational composition of PE macromolecules in the liquid state was studied by Monte Carlo and IR-spectroscopy methods. The average dimensions and local structural characteristics of PE chains were shown to be the same as for isolated chains in θ -conditions. No proofs of existence of long intramolecular folds were obtained. The results of the calculation of conformational composition and average dimensions of chains coincide with experimental data.