

УДК 541.64:539.199

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДА КЛУБОК — ГЛОБУЛА

Бирштейн Т. М., Прямицын В. А.

Построена теория перехода клубок — глобула, базирующаяся на методе Флори и использующая различные функции распределения радиуса инерции цепи для областей набухания и сжатия цепи. Теория хорошо согласуется с экспериментальными данными для ПС и с результатами машинного моделирования для длинных цепей.

Имеется большое число работ, посвященных теории перехода клубок — глобула. В основном развиваются два подхода [1].

Серия работ Лифшица, Гросберга и Хохлова (далее теория ЛГХ) базируется на теории глобулы Лифшица и разработанном им методе [2—4]. Однако ряд авторов в течение последних 20 лет используют более простую схему метода Флори [5], развитого для описания набухания цепи. В частности, на таком подходе основана первая теория перехода клубок — глобула [6], предложенная Птицыным и Эйзнером в 1965 г., и более поздние работы [7—9].

Эти два подхода, каждый из которых доведен в настоящее время до количественного сопоставления с имеющимися в литературе экспериментальными данными, развиваются в большой степени независимо, а их результаты не вполне коррелируют друг с другом.

Как будет показано в данной работе, вся группа исследований [6—9], базирующихся на схеме Флори, по-видимому, по чисто историческим причинам неправильно оценивает конфигурационную энтропию цепи, используя выражение, справедливое лишь для области набухания цепи. Корректный учет энтропии (в рамках принятых приближений), проведенный в данной работе, позволяет, исходя из метода Флори, получить соотношения, совпадающие с результатами теории ЛГХ, дать их простую наглядную интерпретацию, а также выявить некоторые принципиальные различия между результатами.

Свободная энергия и размер цепи. Теория Флори [5] основана на минимизации свободной энергии ΔF цепи по ее размеру R . Свободная энергия представляется в виде суммы вкладов

$$\Delta F = \Delta F_0 + \Delta F_{\text{вз}}, \quad (1)$$

где $\Delta F_{\text{вз}}$ — вклад внутримолекулярных взаимодействий, рассчитанный в приближении среднего поля; ΔF_0 — потеря энтропии при соответствующем набухании идеальной цепи без объемных взаимодействий.

При использовании гауссовой функции распределения для размеров цепи и вириального разложения для $\Delta F_{\text{вз}}$

$$\frac{\Delta F_{\text{вз}}}{kT} = \sum_{k=2}^{\infty} \frac{N^k b_k}{k! R^{3(k-1)}} \quad (2)$$

(b_k — k -й вириальный коэффициент взаимодействия сегментов) минимизация уравнения (1) приводит к формуле Флори для коэффициента набухания цепи

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3}{2} \frac{N^{1/2} b \tau}{a^3} \quad (3)$$

Здесь $\alpha^2 = R^2/R_{\theta}^2$; $R_{\theta}^2 = Na^2$ — средний квадрат размера невозмущенной гауссовой цепи в θ -условиях ($\tau=0$); a — длина жесткого сегмента (персистентная длина); $\tau = (T-\theta)/T > 0$; $b\tau = b_2 > 0$ — второй вириальный коэффициент; b — предельное значение исключенного объема сегмента в хорошем растворителе ($T \gg \theta$, $\tau=1$). Формула (3) дает правильную асимптотическую зависимость размеров набухшей цепи $R^2 \sim N^{1/2}$, $\tau > 0$; имеются, однако, различные интерпретации этого результата [10, 11].

Перейдем к области $\tau < 0$, $\alpha < 1$. При не слишком сильной компактизации цепи можно, по-прежнему, использовать вириальное разложение (2) с учетом вклада тройных взаимодействий (при $b_3 = c > 0$ [2–4]).

Определяя свободную энергию ΔF_0 идеальной цепи при набухании, Флори [5] характеризовал размер расстоянием между концами цепи h с гауссовой функцией распределения

$$W_0(h) = \frac{h^2}{\langle h_{\theta}^2 \rangle^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{3h^2}{2\langle h_{\theta}^2 \rangle} \right\} \quad (4)$$

Однако характеристикой объема цепи является радиус инерции S . Функция распределения S для длинной идеальной цепи исследована Фиксманом [12], который показал, что асимптотики $W_0(S)$ для больших и малых S различны, а именно при $S \gg S_{\theta}$

$$W_0(S) \sim S^2 / \langle S^{3/2} \rangle \exp \left\{ -\frac{\pi S^2}{4 \langle S_{\theta}^2 \rangle} \right\}, \quad (5)$$

а при $S \ll S_{\theta}$

$$W_0(S) \sim \frac{\langle S_{\theta}^2 \rangle^2}{S^5} \exp \left\{ -\frac{9}{4} \frac{\langle S_{\theta}^2 \rangle}{S^2} \right\} \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует, что при набухании цепи, когда существенны значения $S \gg S_{\theta}$, распределение $W_0(S)$ подобно гауссовому распределению $W_0(h)$, описываемому уравнением (4), однако уравнение (5) справедливо во всем диапазоне значений h . Показатели экспонент в уравнениях (4) и (5) имеют структуру $-\beta(R^2/R_{\theta}^2)$, отличаясь лишь численным множителем β . Исходя из такого класса функций, Флори и Фиск [13, 14] построили эмпирическую функцию распределения, нормированную во всем интервале S и дающую близкие к точным значения первых моментов

$$W_F(S) \sim S^6 \exp \left\{ -\frac{7}{2} \frac{S^2}{S_{\theta}^2} \right\} \quad (7)$$

Использование в уравнении (1) $W(S)$ по соотношению (5) или (7), по-прежнему, приводит к формуле (3), меняется лишь численный коэффициент в правой части [13].

Иначе обстоит дело в области $S < S_{\theta}$, существенной при компактизации цепи. Как видно из уравнения (6), при малых S главный экспоненциальный множитель отличается от соответствующего множителя гауссовых функций заменой к экспоненте $-\beta(S^2/S_{\theta}^2)$ на $-\gamma(S_{\theta}^2/S^2)$. Тем самым экспоненты уравнений (5) и (6) обеспечивают уменьшение статистического веса состояния, отклоняющегося от среднего в любую сторону. Поэтому использование формул (4) и (5), как в работах [6, 8, 9], или уравнения (7), как в работе [7], некорректно и означает недооценку энтропийного члена.

Интересно отметить, что аналогичная проблема энтропийных потерь возникает также в известной задаче о пребывании идеальной цепи в ограниченном объеме (щель, труба, сфера с непроницаемыми стенками). Эти потери авторы всех работ справедливо оценивают по уравнению (6) [10, 15–17].

Используя функцию $W_0(S)$ из уравнения (6), запишем свободную энергию цепи в условиях $\tau < 0$, $\alpha < 1$

$$\Delta F/kT = \gamma \left[\left(\frac{1}{\alpha^2} - 1 \right) + \ln \alpha^2 \right] + \frac{N^{1/2} b \tau}{2 \alpha^3 a^3} + \frac{c}{6 a^6} \left(\frac{1}{\alpha^3} - 1 \right)^2 \quad (8)$$

Минимизация свободной энергии по α дает соотношение типа формулы (3)

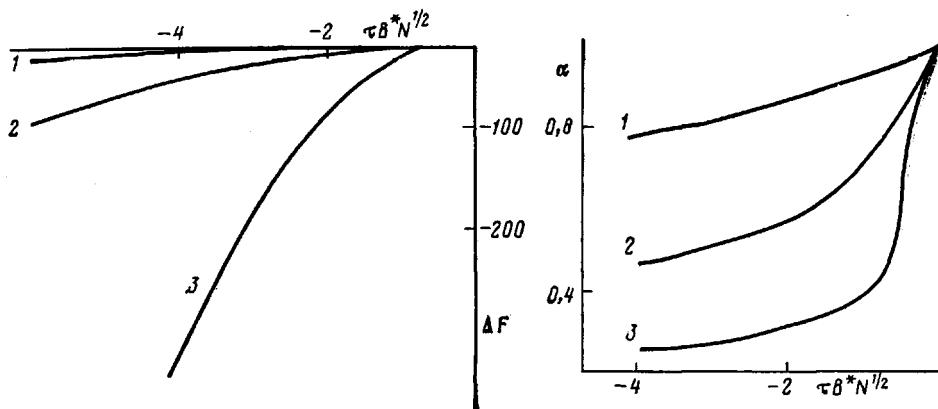


Рис. 1. Зависимость свободной энергии ΔF от $\tau B^* N^{1/2}$ при $C=1$ (1), 10^{-1} (2) и 10^{-2} (3)

Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания α от $\tau B^* N^{1/2}$ при $C=1$ (1), 10^{-1} (2) и 10^{-2} (3)

для размеров цепи в области компактизации ($\tau < 0, \alpha < 1$)

$$\alpha^3 - \alpha = \frac{3}{2\gamma} \frac{N^{1/2} b \tau}{a^3} + \frac{c}{2a^6 \gamma} \left(\frac{1}{\alpha^3} - 1 \right) \quad (9)$$

Правые части формул (8) и (9) представлены в таком виде, чтобы условия $\Delta F = 0$ и $\alpha = 1$ выполнялись в точке $\tau = 0$. При отсутствии поправочных членов в последнем слагаемом правой части уравнения (8) и (9) эти условия выполняются в точке $\tau = 2c/a^3 b N^{1/2}$.

Переход клубок — глобула. Кроссовер между режимами. На рис. 1 и 2 показаны зависимости $\alpha(\tau)$ и $\Delta F(\tau)$, рассчитанные по формулам (8), (9) при трех значениях c/a^6 . Видно, что температурный интервал изменения характеристик цепи уменьшается с ростом $N^{1/2}(b/a^3)$ (коэффициент при τ по оси абсцисс на рис. 1 и 2) и с убыванием c/a^6 . Для анализа полученных зависимостей начнем с выделения главных членов формулы (9), которую схематически представим в виде

$$-\Phi_1(\alpha) = -\Phi_2(B\tau) + \Phi_3(\alpha, C), \quad (10)$$

где $B = bN^{1/2}/a^3\gamma$, $C = c/2a^6\gamma$ — параметры уравнения; $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$ при $\tau = 0, \alpha = 1$; $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3 > 0$ при $\tau < 0, \alpha < 1$. Функция Φ_1 связана с энтропийными потерями ΔF_0 при сжатии цепи; Φ_2 и Φ_3 — с вкладами двойных (приятие) и тройных (отталкивание) взаимодействий звеньев.

При росте $| \tau |$ и убывании α функции Φ_2 и Φ_3 неограниченно возрастают, а Φ_1 , пройдя через максимум, убывает до нуля при $\alpha \rightarrow 0$. Отсюда следует принципиальная возможность существования двух режимов с различным соотношением функций Φ_1, Φ_2 и Φ_3 .

В режиме I при $|\tau| < |\tau_0|$ имеем $\Phi_1 \approx \Phi_2 \gg \Phi_3$, т. е. сжимающим цепь парным взаимодействиям противодействует в основном энтропийная невыгодность сжатия. Этот режим является продолжением режима набухания клубка при $\tau < 0$ (сопоставьте формулу (9) при $c/a^6 = 0$ и формулу (3)). В режиме II при $|\tau| > |\tau_0|$, когда $\Phi_2 \approx \Phi_3 \gg \Phi_1$, сжатию противодействует в основном вклад тройных взаимодействий. Точка кроссовера τ_0 определяется условием $\Phi_1 = \Phi_3$. Рассмотрим степенные зависимости характеристик системы, опуская численные коэффициенты.

Режим II отвечает глобулярной структуре, в которой $\Phi_1 < \Phi_3$. Из равенства $\Phi_2 = \Phi_3$ находим характеристики этой структуры

$$\alpha \approx \frac{B|\tau|}{C} \quad (11)$$

$$R \approx \left(\frac{CN^{1/2}}{B\tau} \right)^{1/3} \quad (12)$$

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\Delta F_{\text{вз}}}{kT} \approx -\frac{B}{C} \tau^2 \quad (13)$$

Из условия $\Phi_1 \approx \Phi_3$ и уравнений (11), (13) находим характеристики кроссовера: размер цепи, точку кроссовера τ_0 , свободную энергию цепи, интервал $\Delta\tau$ ее изменения на величину kT

$$\alpha(\tau_0) \approx C^{1/4} \approx \left(\frac{c}{a^6}\right)^{1/4} \quad (14)$$

$$\tau_0 = -\frac{C^{1/4}}{B} \approx -\frac{a^{3/2} c^{1/4}}{N^{1/2} b} \quad (15)$$

$$\frac{\Delta F(\tau_0)}{kT} = -C^{1/2} \approx -\frac{a^3}{c^{1/2}} \quad (16)$$

$$\Delta\tau = \left(\frac{d\Delta F}{kT a\tau} \Big|_{\tau=\tau_0} \right)^{-1} \approx C^{1/4} B^{-1} \approx |\tau_0| C^{1/2} \approx |\tau_0| \frac{c^{1/2}}{a^3} \quad (17)$$

Как видно из уравнений (14) – (17), характеристики кроссовера определяются двумя параметрами $B=N^{1/2}(b/a^3)\gamma$ и $C=(c/2a^6)\gamma$. Эти же параметры определяют весь ход зависимости $\alpha(\tau)$ и $\Delta F(\tau)$ в формулах (8) – (10) и характеристики глобулы в уравнениях (11) – (13).

Во всех случаях температура τ появляется лишь в виде произведения $B\tau=N^{1/2}b(\tau/a^3)\gamma$ ($B\tau=z$ – обычный параметр теории объемных взаимодействий в макромолекулах при $\tau>0$). Это определяет зависимость характеристик перехода от N и b/a^3 , в частности, как видно из уравнений (15) и (17), $\tau_0 \sim \Delta\tau \sim B^{-1}$, т. е. с ростом N (и b/a^3) точка кроссовера смещается к θ -точке и резкость перехода растет. Отметим, что величина B сходным образом влияет на поведение цепи как при $\tau<0$, так и при $\tau>0$.

Существенную роль при переходе играет параметр тройных взаимодействий $C=c/2a^6\gamma$, который не проявляется в области $\tau>0$. Как видно из формул (9) и (10), при $C \sim 1$ значение Φ_3 оказывается сопоставимым с Φ_1 , уже при $\alpha \sim 1$: $\alpha(\tau_0) \sim 1$. С уменьшением C растет предельная степень сжатия $1/\alpha$, вплоть до которой $\Phi_1 > \Phi_3$, т. е. $\alpha(\tau_0)$ убывает. В результате зависимость $\alpha(\tau)$ становится более крутой, точка кроссовера τ_0 приближается к θ -точке ($\tau=0$) и интервал $\Delta\tau$ убывает (уравнения (15), (17)).

Представленные на рис. 2 зависимости $\alpha(\tau)$ непрерывны. В случае крайне малых значений $C \leq 10^{-3}$ на кривых $\alpha(\tau)$ (рис. 2) появляется узкая область скачкообразного изменения α в интервале $\alpha \sim 0,6 - \alpha \rightarrow 0$. Из уравнения (12) следует, что скачок связан с немонотонностью функции Φ_1 . Он максимален, когда тройные взаимодействия практически не препятствуют сжатию цепи, $C \rightarrow 0$, убывает с ростом C и исчезает при $C > 10^{-3}$. Подобное скачкообразное изменение $\alpha(\tau)$ подробно исследовалось в работах [6, 9], где полагали $-\Phi_1 = \alpha^5 - \alpha^3$. Корректное выражение $-\Phi_1 = \alpha^3 - \alpha$ приводит к меньшей величине и более жесткому критерию появления скачка, чем в работах [6, 9].

Отметим, что даже в случае скачкообразного изменения размера цепи при $|\tau|=|\tau_0|$ значительное падение $\alpha(\tau)$ наблюдается при $|\tau| < |\tau_0|$, т. е. в условиях режима I. Это относится также к плавным зависимостям $\alpha(\tau)$ (рис. 1). Анализ показывает, что максимальная крутизна $\alpha(\tau)$ наблюдается при $\alpha^* \approx C^{1/4} > \alpha(\tau_0)$, т. е. справа от точки кроссовера.

Характеристики фазового перехода клубок – глобула. Рассчитываемая в этой и всех других работах по анализу набухания [5] или сжатия [2–4, 6–10] цепи свободная энергия ΔF представляет собой ее зависящую от размеров цепи компоненту, определяемую эффектом дальнодействия (взаимодействием далеких по цепи групп). Эта компонента равна нулю (в членах порядка N) для гауссова и набухшего клубка при $\tau \geq 0$ и становится отличной от нуля при $\tau < 0$, как видно из уравнения (13). Такое изменение ΔF , отвечающее непрерывности ее первой производной по температуре, характеризует фазовый переход второго рода, происходящий в точке $\tau=0$ при $N \rightarrow \infty$. Отметим во избежание недоразумений, что полная свободная энергия цепи содержит другие вклады, пропорциональные N , как при $\tau > 0$, так и при $\tau < 0$. Помимо тривиальной конформационной составляющей сюда относится также взаимодействие сравнительно близких по цепи групп, определяющее локальную плотность звеньев около конту-

ра цепи [18, 19]. Эти вклады не связаны, однако, с размером цепи, не меняют характера температурной зависимости при $\tau=0$ и поэтому не скрываются на переходе клубок — глобула.

Как было показано выше, при малых значениях $C < 10^{-3}$ на фазовый переход второго рода накладывается скачкообразное изменение размеров (т. е. плотности или дальнодействующего вклада в энергию) в точке перехода.

Общий вывод о фазовом переходе второго рода при проявлении элементов перехода первого рода в точке перехода в случае $C \ll 1$ полностью согласуется с теорией ЛГХ [2—4]. Имеется, однако, количественное отличие, касающееся величины C . По теории ЛГХ [2—4], экспериментально наблюдаемое значение $C \sim 10^{-2}$ для ПС (см. ниже) достаточно мало для скачкообразного изменения размеров. По результатам данной работы переход непрерывен вплоть до заметно меньших значений C .

В теории ЛГХ большое внимание уделялось конечным цепям, для которых были определены точка τ_0 и область $\Delta\tau$ фазового перехода. В данной работе не вводили критерии положения фазового перехода в конечных цепях. Однако рассматривая кроссовер между режимами, мы получили положение точки кроссовера τ_0 и интервала $\Delta\tau$ уравнений (15) и (17) в полном согласии с теорией ЛГХ для характеристик фазового перехода.

Отметим также, что уравнения (11)–(13) соответствуют результатам объемного приближения теории ЛГХ. С учетом энтропийных (поверхностных) членов свободная энергия глобулы записывается в этой теории в виде $\Delta F = \Delta F_{(\text{объем})} - \Delta F(\tau_0)$, где $\Delta F(\tau_0)$ определено уравнением (16).

В целом результаты простейшего рассмотрения перехода в данной работе согласуются с теорией ЛГХ. Отличие состоит, однако, в том, что по теории ЛГХ функция распределения по размерам в окрестности точки τ_0 бимодальна уже для полимеров, принадлежащих к классу гибкоцепных (например, для ПС). Одно из состояний — слабо возмущенный клубок скачком переходит в сильно сжатую глобулу. По нашим данным, изменение размеров непрерывно и значительное изменение происходит в режиме I при $|\tau| < |\tau_0|$.

Сравнение с экспериментом. Для сравнения с экспериментальными данными представим формулу (9) в виде

$$\frac{\alpha^3 - \alpha}{\alpha^{-3} - 1} = B \frac{\tau}{\alpha^{-3} - 1} + C \quad (18)$$

На рис. 3 представлены экспериментальные данные работ [20, 21], а также данные математического моделирования на ЭВМ [22, 23] перехода клубок — глобула, пересчитанные к координатам

$$\frac{\alpha^3 - \alpha}{\alpha^{-3} - 1} - \frac{\tau N^{1/2}}{\alpha^{-3} - 1}.$$

Видно, что все результаты хорошо укладываются на линейные зависимости в полном согласии с уравнением (18). Отметим, что линейная зависимость характеризует условия, когда энтропийная составляющая в уравнении (18) не пренебрежимо мала, т. е. $|\tau| < |\tau_0|$. Глобулярному состоянию при $|\tau| > |\tau_0|$ с $\Phi_1 \approx 0$ (объемное приближение) отвечает точка на пересечении прямой с осью абсцисс. Из уравнения (18) видно, что наклон прямых определяется параметром $B^* = b/\gamma a^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, параметром $C = c/2\gamma a^6$. Анализ рис. 3 позволяет сделать ряд заключений.

Так, для ПС в разных растворителях значения B^* различаются в 3 раза [24]. Эти различия вряд ли связаны с разной ММ образцов, поскольку, по данным работы [25], учет величины $\tau N^{1/2}$ позволяет совместить кривые перехода клубок — глобула для ПС с различной ММ в одном растворителе. К сожалению, масштаб графика $\alpha^3(\tau N^{1/2})$ не позволяет провести пересчет этих данных к координатам рис. 3. Возможно, наблюдаемые отличия связаны с влиянием конечных размеров молекул растворителя на второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев в растворе [26]. Знак наблюдаемого эффекта согласуется с таким предположением (величина B^*

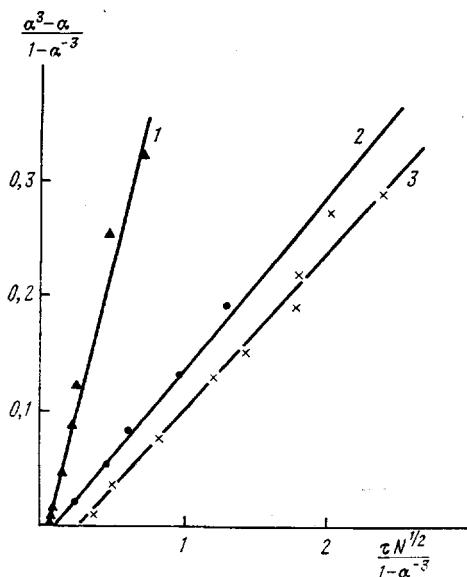


Рис. 3. Экспериментальные данные для ПС (по работам [20, 21]) и результаты машинного моделирования [22, 23], перестроенные в координатах $(\alpha^3 - \alpha)/(1 - \alpha^{-3})$ от $\tau N^{1/2}/(1 - \alpha^{-3})$: 1 – ПС в циклогексане [21], $B^* \approx 0,56$, $C \approx 0,03$; 2 – ПС в диоктилфталате, $B^* \approx 0,15$, $C \approx 0,008$; 3 – пятиходовая цепь на кубической решетке (расчет по методу Монте-Карло [22, 23]), $B^* \approx 0,12$, $C \approx 0,02$

для ПС меньше в диоктилфталате – растворителе с большим размером молекулы).

В случае машинного эксперимента изменения размеров цепей с различными N , а также изменения S^2 и h^2 описываются единой линейной зависимостью. Несколько неожиданным является, однако, малый наклон прямой, дающий $B^* \approx 0,1$, хотя рассматривается гибкая цепь (пятиходовая цепь с равной вероятностью шагов вперед и вбок на кубической решетке).

Для всех цепей, как модельных, так и реальных, из рис. 3 следует, что значение C мало, и это обеспечивает резкость наблюдаемого перехода клубок – глобула (рис. 2). Величина C для ПС в различных растворителях меняется вместе с B^* , так что отношение B^*/C сохраняет приближенно постоянное значение. Отметим, что вычисляемое значение этого отношения в отличие от значений B^* и C не связано с величиной множителя γ в уравнении (8), определение которого не вполне однозначно.

Хорошее согласие экспериментальных (включая машинный эксперимент) зависимостей с теоретическими получено в рамках простейшей теоретической схемы, согласно которой при найденных значениях параметра C переход непрерывен. В отличие от этого описание [24] эксперимента для ПС по теории ЛГХ основано на представлении о скачкообразном изменении размеров цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Gennes P. G. // J. Phys. Letters. 1975. V. 36. № 3. P. 55.
2. Lifshitz I. M., Grosberg A. Y., Khokhlov A. R. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 68.
3. Лицшиц И. М., Гроссберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
4. Grosberg A. Y., Khokhlov A. R. // Solid State Physics. M., 1984. P. 330.
5. Flory P. // Principles of Polymer Chemistry. N.-Y., 1971.
6. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. // Биофизика. 1965. Т. 10. № 3. С. 3.
7. Sanchez I. C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 980.
8. DiMarzio E. A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 969.
9. Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 14. P. 6272.
10. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
11. Obukhov S. P. Nordita Preprint. Copenhagen. 1984/31.
12. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 2. P. 306.
13. Flory P., Fisk S. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 6. P. 2243.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
15. Cassasa E. // J. Polymer Sci. 1967. V. 85. № 3. P. 773.
16. DiMarzio E. A., Rubin R. J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 11. P. 4338.
17. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 16.
18. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1979.

19. Гоглиб Ю. Я., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1971.
20. Štěpanek P., Koňac Č., Sedláček B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1214.
21. Sun S., Nishio I., Svislov G., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 12. P. 5971.
22. Крон К. А., Птицын О. Б., Скворцов А. М., Федоров А. В. // Молек. биол. 1967. Т. 1. № 4. С. 576.
23. Ельяшевич А. М., Скворцов А. М. // Молек. биол. 1971. Т. 5. № 2. С. 204.
24. Гроссберг А. Ю., Кузнецов Д. В. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 223.
25. Perzinski B., Delsanti M., Adam M. // J. Phys. 1984. V. 45. № 11. P. 1765.
26. Flory P., Ronca G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 54. № 2. P. 331.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.III.1986

THEORY OF THE COLL-GLOBULE TRANSITION

Birshtein T. M., Pryamitsyn V. A.

Summary

The theory of the coil-globule transition is developed based on the Flory method and using various distribution functions of the radius of gyration of the chain for the regions of chain swelling and contraction. The theory coincides with experimental data for PS and with results of computer simulation for long chains.