

17. Bartenev G. M., Akopjan L. A. // Plaste und Kautschuk. 1969. B. 16. № 9. S. 655.  
 18. Doll W. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. S. 935.  
 19. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 259 с.  
 20. Бартенев Г. М., Разумовская И. В. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. № 2. С. 341.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4.III.1988

УДК 541.64:539.3

**РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАДИУСА  
ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ ОТ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ  
И СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ**

Кузнецов Д. В.

В имеющихся экспериментальных исследованиях перехода глобула — клубок в изолированных макромолекулах в разбавленном полимерном растворе измеряются, как правило, две характеристики степени сжатия макромолекулы — ее радиус инерции и гидродинамический радиус. Однако в теоретических подходах до настоящего времени вычислялся только радиус инерции, поскольку эта величина унарная (выражается только через распределение плотности звеньев вокруг центра глобулы), тогда как гидродинамический радиус — величина бинарная (т. е. выражается через парную корреляционную функцию). В настоящей работе сообщается о результатах вычисления гидродинамического радиуса глобулы вблизи ее перехода в клубок. В основе использовавшегося подхода лежит теория полимерных глобул И. М. Лифшица.

Аналитический расчет показывает, что основные параметры макромолекулы, характеризующие ее в области перехода клубок — глобула (число звеньев  $N$ , размер звена  $a$ , второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия квазимономеров  $B$  и  $C$ ), входят в выражение для гидродинамического радиуса, как и в другие термодинамические характеристики, в виде комбинаций  $q = 6^{3/4}BN^{1/2}C^{-1/4}a^{-3/2}$  и  $\sqrt{C}/a^3$ , так что коэффициент набухания по гидродинамическому радиусу относительно  $\theta$ -точки выражается для глобулы соотношением

$$\alpha_H^{-1} = \frac{3\sqrt{\pi}\chi^2(q)}{6^{3/4} \cdot 8q^3} \left( \frac{\sqrt{C}}{a^3} \right)^{-1/2} \left[ \iint \frac{\chi^2(\mathbf{r}_1)\chi^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \right. \\ \left. + 6^{3/2} \cdot 2 \frac{\sqrt{C}}{a^3} \iint \frac{\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right],$$

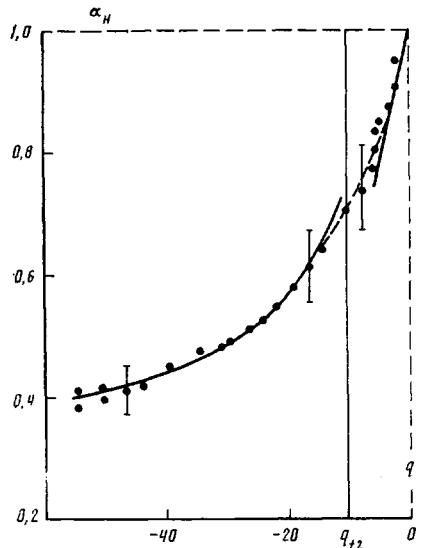
где  $\mathbf{r}$ ,  $\chi^2(\mathbf{r})$  и  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — безразмерные радиус-вектор, плотность и корреляционная функция плотностей внутри глобулы. Функции  $\chi(\mathbf{r})$  и  $\chi(q)$  вычислены в работе [1].

Уравнение для корреляционной функции в настоящей работе было составлено в приближении самосогласованного поля и решено численно на ЭВМ. Основная трудность решения связана с сингулярностью уравнения в точке  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ . Для характеристики клубкового состояния вблизи  $\theta$ -точки можно воспользоваться теорией возмущений. Расчеты в первом

порядке этой теории приводят к соотношению

$$\alpha_H^{-1} \simeq 1 - 0,1049q \left( \frac{\sqrt{C}}{a^3} \right)^{1/2}$$

Результаты вычислений и экспериментальные данные работы [2] для ПС в циклогексане представлены на рисунке. Наилучшее согласие между ними наблюдается при  $\sqrt{C}/a^3 \simeq 0,17 \pm 0,03$ . Напомним, что при сопоставлении теоретических и экспериментальных [2] данных по зависимости



Экспериментальные данные работы [2] и соответствующая им теоретическая зависимость коэффициента набухания полимера по гидродинамическому радиусу от безразмерного параметра  $q$ , определяющего качество растворителя и пропорционального относительному отклонению от  $\theta$ -точки.  $q_{tr} \simeq 10,4$  — точка перехода глобула — клубок [1]

радиуса инерции от температуры с учетом возможной неточности определения  $\theta$ -точки получен результат  $\sqrt{C}/a^3 \simeq 0,15 \pm 0,02$  [3]. Возможным дополнительным источником неточного определения параметров является несовпадение определений  $\theta$ -точки по радиусу инерции и гидродинамическому радиусу для конечной цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 701, 706.
- Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
- Гросберг А. Ю., Жестков А. В., Кузнецов Д. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1397.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11.III.1988