

на уменьшаться и приведенные на рис. 2 данные служат этому подтверждением.

Связь  $\sigma_{pp}$  с энергией когезии очевидна, поскольку при малых деформациях на линейном участке диаграммы  $\sigma - \epsilon$  деформируются именно межмолекулярные связи. Поэтому при оценке абсолютной величины  $\sigma_{pp}$  необходимо учитывать как величину, характеризующую межмолекулярное взаимодействие в недеформированном полимере, т. е.  $E_k$ , так и степень его ослабления в процессе деформирования, т. е.  $\gamma$ . Следовательно, имеются все основания предположить корреляцию  $\sigma_{pp} = f(E_k/\gamma)$ . График этой зависимости представлен на рис. 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willbourn A. H. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 965.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 183.
3. Малкин А. З., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. С. 205.
4. Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 332.
5. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
6. Аскадский А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
7. Marco C., Bello A., Fatou J. G. // Europ. Polymer. J. 1981. V. 17. № 1. P. 41.
8. Козлов Г. В., Кехарсаева Э. Р., Шогенов В. Н., Кештев М. М., Микитаев А. К. Черкассы, 1983. 17 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 05.08.83, № 796-83.
9. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.
10. Бессонов М. И. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 222.
11. Анищук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 963.
12. Гафуров У. Г., Зосин Л. П. // Докл. АН УзССР. 1984. № 12. С. 12.
13. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Григорян Г. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
14. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К. Черкассы, 1985. 15 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 05.11.85, № 1072-85.
15. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К. Черкассы, 1985. 13 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 10.09.85, № 914-85.

Кабардино-Балкарский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
10.11.88

УДК 541.64:539.2

А. Л. Рабинович

#### О СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВАХ ЦЕПОЧКИ ПОЛИМЕТИЛЕНА В АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРЕ

Методом Монте-Карло с учетом непрерывного спектра конформаций исследована цепочка полиметилена длиной 61 атом углерода в аморфном состоянии и в растворе. Анализ структурных свойств проведен в молекуларно-неподвижной системе координат, определяемой центром масс и главными осями инерции данной конформации. Вычислены тензоры параметра порядка каждой связи. Изучена совокупность параметров порядка связей в указанной системе координат и ориентация соответствующих директоров в атермическом растворе,  $\theta$ -условиях, в осадителе. Обнаружена неэквивалентность связей в отношении флюктуаций их ориентации. В хорошем растворителе и  $\theta$ -условиях флюктуации уменьшаются от концов к середине цепи, а последовательность директоров связей представляет из себя ломаную, все звенья которой (кроме нескольких срединных) ориентированы параллельно одной плоскости.

Известно, что клубковое состояние цепной молекулы есть состояние с макроскопическими флюктуациями ее размеров (и, следовательно, макроскопическими флюктуациями связей в пространстве) [1]. По форме же

сферически симметричный в пространственно неподвижной системе координат клубок оказывается асимметричным в молекулярно-неподвижной системе координат [2]. В настоящей работе проведено исследование на ЭВМ флуктуаций ориентаций каждой связи сравнительно короткой цепочки полиметилена (ПМ) ( $N=61$ ) в молекулярно-неподвижной системе координат и обнаружена определенная закономерность во взаимной «средней» ориентации связей С–С, позволяющая вести речь о структуре (в указанном смысле) такой цепочки в растворе.

Модель для изучения конформационных свойств полимерной цепи на ЭВМ методом Монте-Карло с использованием непрерывного спектра конформаций описана в работах [3–5]. В ней учтено стереохимическое строение, заторможенность и взаимозависимость внутренних вращений, взаимодействие удаленных вдоль по цепи групп атомов (последнее — с помощью потенциала Леннард-Джонса [4], глубина ямы которого  $\epsilon$ , а положение равновесия 0,40 нм). Цепь состоит из  $N$  эффективных групп  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_3$  (концевых) с твердым диаметром 0,30 нм с центрами на атомах С, массами 14 или соответственно 15 а. е. м. В системе координат с началом  $O$ , расположенным в центре масс данной конформации и осями вдоль главных осей  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  ее тензора инерции (переход к которой осуществляли аналогично работам [6–9]), рассчитывали компоненты тензора параметра порядка  $Q_{sf}^p$  каждой связи  $l_p$ ,  $p=1, (N-1)$ . Выбор осей упорядочен:  $\xi_1$  всегда соответствует максимальному моменту инерции, а  $\xi_3$  — минимальному (или, что то же самое, осью  $\xi_1$  считали направление минимальной вытянутости конформации, а осью  $\xi_3$  — максимальной). Пусть  $\cos(l_p, \xi_s)$ ,  $\cos(l_p, \xi_f)$  — направляющие косинусы связи  $l_p((l_p, \xi_s))$  и  $(l_p, \xi_f)$  — углы  $l_p$  с осями  $\xi_s$ ,  $\xi_f$ ;  $s, f=1, 2, 3$ . Тогда  $Q_{sf}^p=[3\cos(l_p, \xi_s)\times\cos(l_p, \xi_f)-\delta_{sf}]/2$ , где  $\delta_{sf}$  — символ Кронекера. Построено 1 867 343 не-самопересекающихся конформации цепи ПМ с  $N=61$  при 403 К. После усреднения компонентов тензора по направлениям данной связи во всех конформациях каждый из  $Q_{sf}^p$  приводили к главным осям. Изучена совокупность максимальных собственных значений тензоров  $Q_{sf}^p$  (т. е. параметров порядка  $V^p$ ) и ориентаций соответствующих собственных векторов (т. е. директоров) в атермическом растворе ( $\epsilon/RT=0$ ),  $\theta$ -условиях ( $\epsilon/RT\approx 0,075$ ) и плохом растворителе ( $\epsilon/RT=0,20$ ). Положение геометрической  $\theta$ -точки установлено с учетом данных работы [5]. Направление директоров идентифицируется углами  $\alpha^p$ ,  $\beta^p$  и  $\gamma^p$  с осями  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  и  $\xi_3$  соответственно. Вычислены компоненты радиуса инерции  $\langle S_i \rangle$  в этих же осях, моменты инерции  $\langle I_i \rangle$  и спэны  $\langle g_i \rangle$  [7–9] — максимальные протяженности цепочки;  $i=1, 2, 3$ .

Результаты приведены на рис. 1 и 2 для связей 1–30. В атермическом растворе углы  $\alpha^p$  всех директоров (кроме срединных,  $p\sim 27–30$ ) равны  $\sim 90^\circ$  (рис. 1), причем у директоров 14–27 и углы  $\beta^p$  на  $5–10^\circ$  или менее отличаются от прямого угла, а углы  $\gamma^p$  столь же близки к  $0^\circ$ ; у концевых связей 1–4, напротив, углы  $\beta^p$  малы ( $\sim 10^\circ$ ), а  $\gamma^p$  — близки к прямому ( $\sim 80^\circ$ ); имеет место альтернирование значений углов. Последовательность директоров связей макромолекулы есть ломаная, звенья которой параллельны плоскости  $\xi_2O\xi_3$ , со слегка возмущенной срединной частью; хвосты этой ломаной отклоняются к оси  $\xi_2$  почти перпендикулярно  $\xi_3$ , а основная часть вытянута вдоль оси  $\xi_3$ . Переходы между этими направлениями (изгибы) осуществляются на участках  $p\sim 5–13$  и  $p\sim 27–30$ . В  $\theta$ -условиях изгибы более резки и локализованы ( $p\sim 5–8$ ), хвосты более деформированы и повернуты в той же плоскости — цепь поджата. При  $\epsilon/RT\approx 0,20$  совокупность директоров разориентирована.

Представленные данные, таким образом, позволяют визуализировать цепь. Отношения компонентов радиуса инерции  $\langle S_3 \rangle : \langle S_2 \rangle : \langle S_1 \rangle$  при  $\epsilon/RT=0; 0,075$  и  $0,20$  оказались равными соответственно  $4,84:2,03:1; 4,33:1,90:1$  и  $2,72:1,55:1$ , спэнов  $\langle g_3 \rangle : \langle g_2 \rangle : \langle g_1 \rangle = 3,80:1,81:1; 3,38:1,70:1$  и

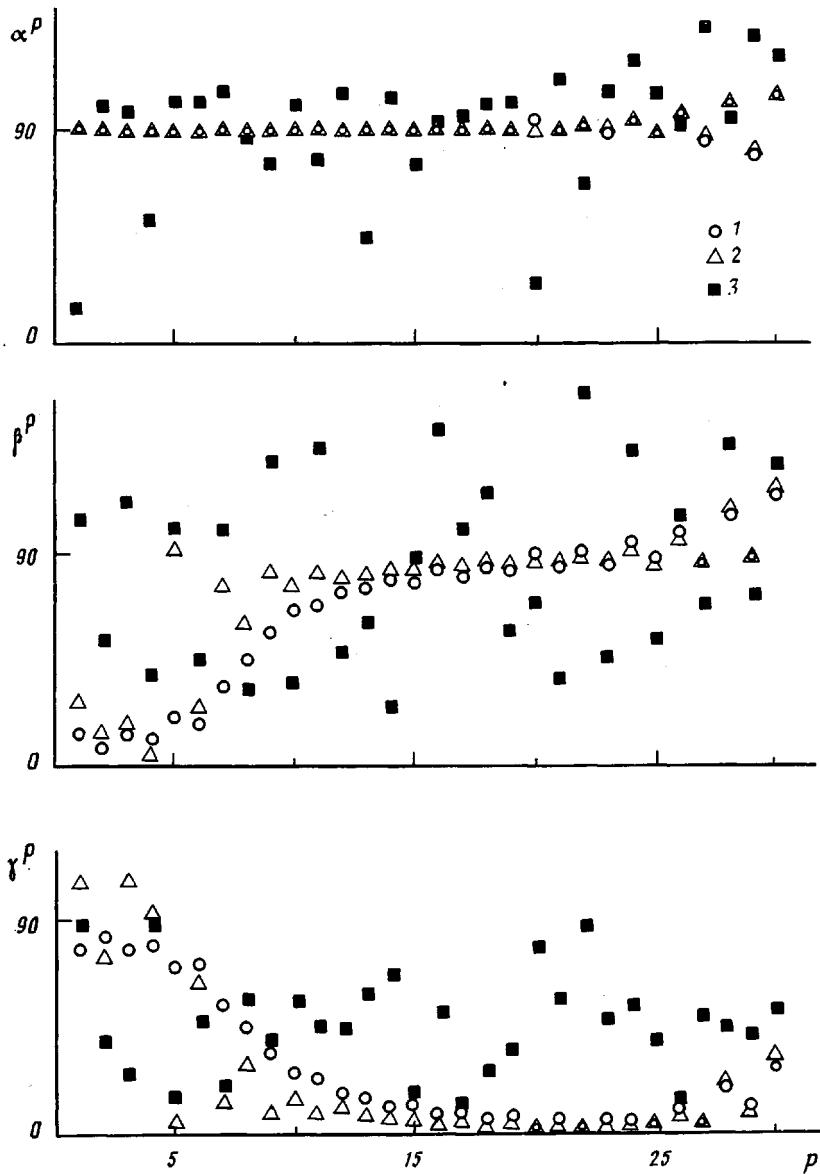


Рис. 1. Ориентация директоров связей 1–30 цепи ПМ ( $N=61$ ) относительно ее главных упорядоченных осей инерции.  $\alpha^p$ ,  $\beta^p$  и  $\gamma^p$  – углы с осями  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  и  $\xi_3$  соответственно. Здесь и на рис. 2  $\epsilon/RT=0$  (1); 0,075 ( $\theta$ -условия) (2) и 0,20 (3)

2,43:1,49:1, моментов инерции  $\langle I_3 \rangle : \langle I_2 \rangle : \langle I_1 \rangle = 1:4,65:5,25$ ; 1:4,20:4,76 и 1:2,54:2,95 (при  $\epsilon=0$  это близко к данным работы [9]), т. е. хотя сжатие цепи влечет за собой уменьшение сплюснутости формы, она резко асимметрична [6–9]. Параметры порядка связей в атермическом и  $\theta$ -растворителе монотонно возрастают к середине цепочки (рис. 2); при  $\epsilon/RT = -0,20$  их абсолютные значения в несколько раз выше, но пропорциональность номеру  $p$  утрачена, так как теперь они определяются не удаленностью связи от концов, а взаимодействием со сблизившимися при изгибе молекулы дальними связями. Условия  $\epsilon/RT=0,20$  (коэффициент набухания цепи  $\sim 0,7$ ) не отвечают предельно сжатой структуре, и рис. 1 и 2 указывают лишь тенденцию изменения характеристик цепочки при сжатии. Далее, цепь содержит всего  $\sim 13,2$  персистентных длин [5] (или

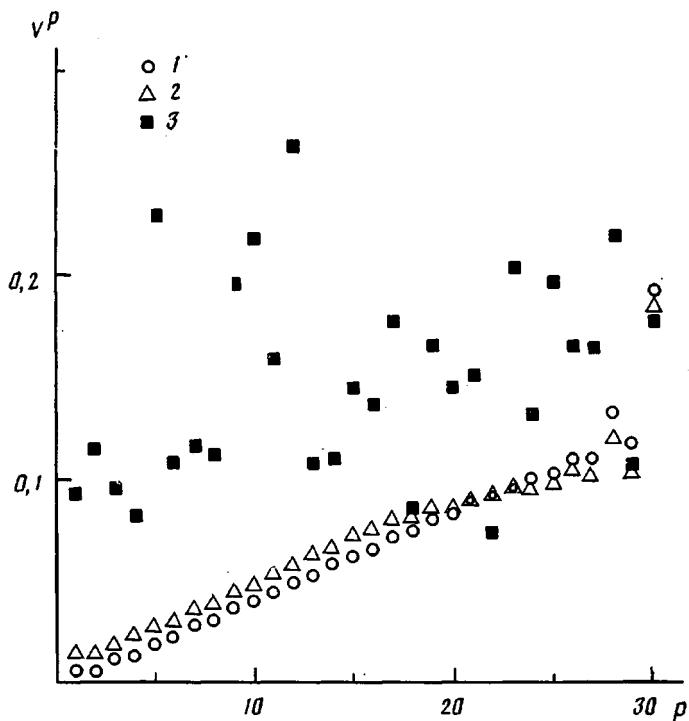


Рис. 2. Параметры порядка  $V^p$  связей 1–30 цепи ПМ ( $N=61$ ) в молекулярно-неподвижной системе координат

вдвое меньше сегментов Кунна), и требует еще изучения вопроса о скорости изменения этих характеристик с ростом  $N$  (асимптотика в отношении формы цепи в сходных условиях работы [9] достигнута при  $N \sim 200$ ). Во всяком случае, абсолютные значения  $V^p$  в хороших и  $\theta$ -растворителях при этом должны уменьшаться (при укорочении цепи, например при  $N \sim 25$ , расчеты  $V^p$  дают существенно более высокие значения, чем на рис. 2).

Автор благодарен Т. М. Бирштейн и А. Ю. Гросбергу за обсуждение результатов настоящей работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
- Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. С. 147.
- Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 537.
- Дашевский В. Г., Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
- Дашевский В. Г., Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1204.
- Solc K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 1. P. 335; Polymer News. 1977. V. 4. № 2. P. 67.
- Rubin R. J., Mazur J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 12. P. 5362; Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 139.
- Rubin R. J., Mazur J., Weiss G. H. // Pure Appl. Chem. 1976. V. 46. P. 143.
- Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687; А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2226; Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 5. С. 1293.

Институт биологии  
Карельского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
18.11.88