

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. В. Г. Ростиашвили

## МОДЕЛЬ «ЦЕПЬ В ТРУБКЕ»: МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПАРАМЕТРОВ

На основе физических представлений и функционального формализма, предложенных автором ранее, получены выражения для толщины «молекулярной трубки» пробной цепи в полимерном расплаве и в среде замороженных низкомолекулярных рассеивателей. Таким образом, модель «цепь в трубке» специализируется для различных молекулярных систем. Теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными по зависимости толщины трубы от концентрации и длины куновского сегмента цепи. Обсуждается физический смысл полученных теоретических результатов.

Модель «цепь в трубке» [1, 2] является основой современного понимания динамики концентрированных полимерных растворов и расплавов. Главное предположение состоит в том, что зацепления цепей препятствуют движению в направлении, перпендикулярном их контурным линиям. В результате этого цепь может двигаться (рептировать) только внутри ограниченного пространства — трубы, образованной зацеплениями.

Ранее [3] с помощью функционального формализма Доминисса — Пелити была развита общая динамическая теория для расплава полимерных цепей, взаимодействующих с гамильтонианом Эдвардса. Показано также, что микроскопической причиной возникновения представления о трубке является локальная анизотропия отталкивателяного взаимодействия, хотя исходный гамильтониан Эдвардса этим свойством не обладает.

Указанная анизотропия гарантируется тем, что между парой соседних по цепи звеньев не могут пройти звенья чужих цепей. Поэтому при трансляции цепи вдоль линии контура энергия отталкивателяного взаимодействия остается постоянной с точностью до небольших флуктуаций. Тогда сила отталкивателяного взаимодействия ортогональна линии контура цепи. Это делает цепи похожими на тонкие, гибкие цилиндры («макароны») [4], показанные на рис. 1.

Главная цель настоящей работы состоит в развитии предыдущих результатов [3] и сравнении их с некоторыми экспериментальными данными, касающимися зависимости толщины трубы от концентрации среды и параметра жесткости пробной цепи. Поэтому остановимся на результатах работы [3] несколько более подробно.

Рассматривали систему  $n$  цепей длины  $N$ , взаимодействующих с гамильтонианом Эдвардса

$$H\{R_j^\alpha\} = \frac{3}{2l} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^N d\tau \left( \frac{\partial R_j^\alpha}{\partial \tau} \right)^2 + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \int_0^N d\tau \int_0^N d\tau' V[R_j^\alpha(\tau, t) - R_j^\beta(\tau', t)],$$

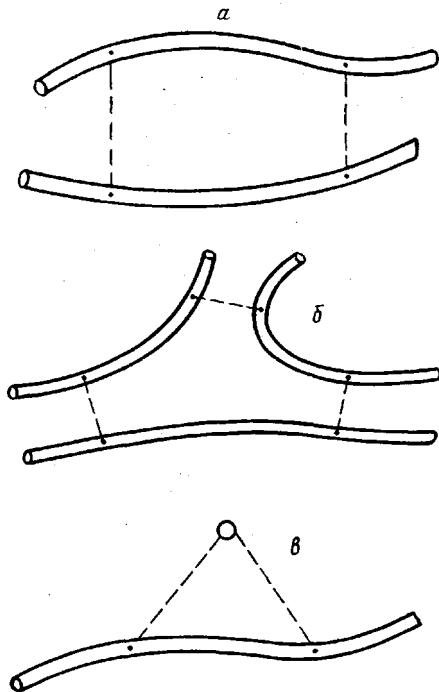


Рис. 1. Взаимодействия в одноцеплевом приближении: парные взаимодействия полимер – полимер (*а*), трехцепное взаимодействие (*б*), парное взаимодействие полимер – низкомолекулярный замороженный рассеиватель (*в*)

где  $R_j^\alpha(\tau, t)$  – радиус-вектор элемента с контурным параметром  $0 \leq \tau \leq N$   $\alpha$ -цепи в момент  $t$ ,  $l$  – длина куновского сегмента. Динамические уравнения системы имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t} R_j^\alpha(\tau, t) = \zeta_0^{-1} \frac{\delta H\{R_j^\alpha\}}{\delta R_j^\alpha} + f_j^\alpha(\tau, t), \quad \alpha=1, \dots, n$$

Здесь  $\zeta_0$  – «затравочный» коэффициент трения элемента цепи, а  $f_j^\alpha(\tau, t)$  – случайная гауссовская сила с нулевым средним.

Далее, используя технику производящего функционала Доминисиса – Пелити [5], получили лагранжеву формулировку теории поля. Соответствующая диаграммная техника содержит два типа линий: корреляторы  $\langle R_i^\alpha(\tau, t)R_j^\beta(\tau', t') \rangle$  и функции отклика  $\langle \hat{R}_i^\alpha(\tau, t)\hat{R}_j^\beta(\tau', t') \rangle$ , где  $\hat{R}_i^\alpha$  – вспомогательное поле. Переход к плотностям для величин  $R_i^\alpha(\tau, t)$  и  $\hat{R}_i^\alpha(\tau, t)$  с помощью обобщения преобразования Эдвардса [6] позволяет сформулировать теорию на языке пространственно-временных корреляционных функций плотности и соответствующих им восприимчивостей.

Было показано, что статистические усреднения можно проводить независимо для тангенциальных

$$R_j^{\parallel}(\tau) = R_l(\tau) e_l(\tau) e_j(\tau)$$

и нормальных

$$R_j^{\perp}(\tau) = R_j(\tau) - R_j^{\parallel}(\tau)$$

(по отношению к линии контура цепи) координат, где  $e_j(\tau) = \partial_\tau R_j(\tau) / |\partial_\tau R_j(\tau)|$  – локальный касательный единичный вектор. Тогда можно ввести представления о тангенциальной и нормальной (латеральной) ди-

намических восприимчивостях. Указанная выше анизотропия отталкивательного взаимодействия делает динамику в нормальном и тангенциальном подпространствах совершенно различной.

Движение в нормальном подпространстве сопровождается отталкивательным взаимодействием пробной цепи с полимерным окружением. Переход в локализованное состояние происходит с ростом длины цепи  $N$  при некотором критическом значении  $N=N_{kp}$ . При  $N < N_{kp}$  движение цепи локализовано, а в точке  $N=N_{kp}$  латеральный коэффициент самодиффузии при нулевой частоте  $D^\perp(z=0)$  обращается в нуль. При дальнейшем росте  $N$  цепь локализуется в нормальном подпространстве, а длина локализации  $d_0$  (играющая роль параметра порядка) меняется от бесконечности до асимптотического (при  $N \rightarrow \infty$ ) значения, которое можно записать в общепринятом виде

$$d_0^2 = l^2 N_e \quad (1)$$

В терминах модели «цепь в трубке» [1, 2]  $d_0$  играет роль толщины трубы, а  $N_e$  — длины участка цепи между зацеплениями.

Локализация в нормальном подпространстве не означает полной локализации: цепь продолжает двигаться в тангенциальном подпространстве (рептировать).

Одной из основных задач микроскопической теории является вычисление параметра  $N_e$ . В настоящей работе вычисляется параметр  $N_e$ . Полученные результаты сравниваются с основными экспериментальными закономерностями.

Ранее [3] рассматривали коррелятор плотности пробной цепи в нормальном подпространстве (латеральный коррелятор плотности), лапласовский образ которого в приближении флюктуационной гидродинамики [7] имеет вид

$$S^\perp(k) = \frac{\frac{4}{3} \hat{\Gamma}_{st}(k)}{-iz + k^2 D^\perp(k)}, \quad (2)$$

где  $k = (z, \mathbf{k})$ ,  $\hat{\Gamma}_{st}(k)$  — статический коррелятор плотности цепи второго порядка,  $D^\perp(k)$  — латеральный коэффициент самодиффузии.

Рассматривая взаимодействие пробной цепи с полимерным окружением, с помощью скелетной теории возмущений получили выражение для  $S^\perp(k)$

$$\begin{aligned} S^\perp(k) = & 2\hat{\Gamma}_{00}^\perp(k) + \frac{4n^*}{-iz + k^2 D^\perp(k)} \int_q [\mathbf{q}^2 \Phi(\mathbf{q})]^2 \times \\ & \times [\hat{\Gamma}_{st}^{(+)}(k, \mathbf{q}) - \hat{\Gamma}_{st}(k) \hat{\Gamma}_{st}(\mathbf{q})] \left\{ \frac{TG_{env}^{(+)}(q)}{-is + q^2 D^\perp(q)} + \right. \\ & \left. + \frac{TG_{env}^{(-)}(q)}{is + q^2 D^\perp(-q)} + \frac{\mathbf{q}^2 D^\perp(q) S_{env}^\perp(q)}{-is + q^2 D^\perp(q)} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\int_q \equiv \int d^3 q ds / (2\pi)^4$ ;  $2\hat{\Gamma}_{00}^\perp(k)$  — латеральный коррелятор свободной цепочки;

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(k, \mathbf{q}) = & \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{q}, 0, k) + \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{k}, k) + \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{k}, \mathbf{q}) + \\ & + \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{k}, \mathbf{q} + \mathbf{k}, k) + \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{k}, \mathbf{q} + \mathbf{k}, \mathbf{q}) + \hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{k}, 0, \mathbf{q}); \end{aligned}$$

а  $\hat{\Gamma}_{st}^{(4)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, k)$  — статический коррелятор плотности цепи четвертого по-

рядка,  $n^*$  — концентрация цепей среды,  $T$  — температура. Корреляционные свойства среды характеризуются запаздывающими (опережающими) восприимчивостями  $G_{env}^{(\pm)}(q)$  и коррелятором плотности  $S_{env}^\perp(q)$ .

Существенно, что в выражении (3) учитываются только парные взаимодействия (в однопетлевом приближении) типа изображенных на рис. 1, а. В работе [3] подчеркивается, что экранировка Эдвардса [6] — это коллективный эффект, реализующийся на временах, гораздо больших времени рептации  $\tau_{rep}$ . Действительно, временную зависимость членов ряда экранированного взаимодействия можно оценить так:  $(t/\tau_{rep})^{m-1} \exp(-t/\tau_{rep})$ , где  $m$  — число чужих цепей. На рис. 1, б показан пример с  $m=2$ . Поэтому при  $t \ll \tau_{rep}$  «выживают» только парные взаимодействия (рис. 1, а).

Отталкивательное взаимодействие системы разорванных звеньев характеризуется известной в теории жидкостей [7] прямой корреляционной функцией  $\Phi(\mathbf{q})$ , которую в случае короткодействия удобно выбрать в виде

$$\Phi(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi\mu}{|\mathbf{q}|^3} (\sin \sigma |\mathbf{q}| - \sigma |\mathbf{q}| \cos \sigma |\mathbf{q}|), \quad (4)$$

где  $\sigma$  — параметр обрезания, равный по порядку величины длине связи С—С. Безразмерный параметр  $\mu$  определяет эффективный исключенный объем  $V$  следующим образом:

$$V = \sigma^3 \mu \quad (5)$$

В работе [3] систему уравнений (2)–(3) исследовали относительно существования локализованного решения. С этой целью, как известно, решение для коэффициента самодиффузии следует искать в виде [8]

$$D^\perp(\mathbf{k}, z) = (-iz) d_0^2 / 6 \quad (6)$$

Далее рассмотрим несколько частных случаев обсуждаемой проблемы. Пробная цепь в замороженной полимерной среде. В этом случае

$$G_{env}^{(\pm)}(\mathbf{q}, s) = 0, \quad S_{env}^\perp(\mathbf{q}, s) = \frac{4}{3} \hat{\Gamma}_{st}(\mathbf{q}) / is.$$

Тогда подстановка выражения (6) в систему уравнений (2)–(3) в случае длинных цепей ( $l^2 k^2 N \gg 1$  при  $l^2 k^2 \ll 1$ , где  $N$  — длина пробной цепи) приводит к решению вида (1), причем для параметра  $N_e$  можно получить выражение [3]

$$\begin{aligned} N_e &= \frac{1}{2c\sigma^3\mu^2} \left( \frac{l}{2\sqrt{6}\sigma} \right)^4 \left\{ \int_0^\infty dx \frac{x^4 \left( \frac{\sin x}{x} - \cos x \right)^2}{\left[ x^2 + 2 \left( \frac{\sigma}{r_g} \right)^2 \right]^3} \right\}^{-1} \\ &= \frac{1}{12\pi c\sigma^3\mu^2} \left( \frac{l}{2\sigma} \right)^4 \left[ 1 + \frac{72}{5} \left( \frac{\sigma}{l} \right)^2 \frac{1}{N} + O \left( \frac{1}{N^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где  $c=n^*N$  — концентрация куновских сегментов.

**Самосогласованное решение.** В этом случае цепи среды следует, также как и пробную цепь, считать локализованными в латеральных направлениях. Тогда

$$G_{env}^{(\pm)}(\mathbf{q}, s) = \frac{\mathbf{q}^2 D^\perp(\pm\mathbf{q}, \pm s)}{\pm is + \mathbf{q}^2 D^\perp(\pm\mathbf{q}, \pm s)} \frac{4}{3} \hat{\Gamma}_{st}(\mathbf{q}) \quad (8)$$

$$S_{env}^\perp(\mathbf{q}, s) = \frac{1}{-is + \mathbf{q}^2 D^\perp(\mathbf{q}, s)} \frac{4}{3} \hat{\Gamma}_{st}(\mathbf{q})$$

Подстановка выражений (8) в формулу (3) приводит к взаимной компенсации первых двух членов в фигурных скобках. В результате мы вновь приходим к выражению (7) для длины участка цепи между зацеплениями.

Существующие работы по моделированию на ЭВМ не позволяют сделать однозначное заключение о соотношении параметров  $N_e$  в случае замороженной среды и расплава (самосогласованный случай). Так, в работе [9] динамическим методом Монте-Карло (МК) исследовали полимерный расплав на кубической решетке. При доле занятых узлов  $c=0,72$  и длине цепей  $N=100$  параметр  $N_e \approx 15$ . Безрешеточную МК-модель расплава исследовали в работе [10]. При концентрации звеньев  $c=0,7$  и  $N=162$  получили, что  $N_e \approx 30$ . МК-моделирование цепочки в замороженной полимерной среде на тетраэдрической решетке при плотности звеньев  $c=0,344$  и  $N=200$  дает  $N_e \approx 20$  [11]. По другим сведениям, приведенным в работе [12] (со ссылкой на неопубликованную работу Школьника, Яриса и Коллинского), аналогичное моделирование при тех же условиях приводит к  $N_e \approx 40$ . Наиболее полное молекулярно-динамическое исследование полимерного расплава [12] при  $c=0,85$  и  $N=400$  дает  $N_e \approx 35$ . В этой работе, однако, не рассматривался случай замороженной среды. Таким образом, необходимо систематическое моделирование с целью выяснения соотношения параметров  $N_e$  в двух рассмотренных выше случаях.

Существенно, что в обоих случаях зависимости  $N_e$  от концентрации  $c$ , длины куновского сегмента  $l$  и параметра совершенно одинаковы. Концентрационная зависимость имеет вид

$$N_e = \frac{\text{const}}{c} \quad (9)$$

Интересно, что к закону  $d_0^2 = l^2 N_e \sim c^{-1}$  приводит простое рассуждение [13]. Рассматривая трубки толщиной  $d_0$  как полимерные молекулы, плотно заполняющие пространство, получим  $nLd_0^2 \approx V$ , где  $n$  – число макромолекул,  $L$  – их контурная длина,  $V$  – объем системы. Отсюда  $d_0^2 \sim c^{-1}$ .

Экспериментальное определение параметра  $N_e$  связано главным образом с измерением высоты плато высокоэластичности [14]

$$G_N^0 = \frac{ck_B T}{N_e}$$

В работе [14] для концентрированных растворов ПММА и *цис*-полиизопрена приводится результат  $G_N^0 \sim c^2$ , т. е.  $N_e \sim c^{-1}$ . Из данных, представленных в работе [15], следует, что  $N_e \sim c^{-1,1}$  для ПС и  $N_e \sim c^{-1,25}$  для ПБ. Это хорошо согласуется с зависимостью (9).

Определение концентрационной зависимости параметра  $N_e$  в области концентрированных растворов и расплавов можно проводить с помощью исследования коэффициента самодиффузии [2]

$$D_s = \frac{N_e D_1}{N^2},$$

где  $D_1$  – коэффициент самодиффузии в низкомолекулярной жидкости звеньев. Однако в указанной области концентрационная зависимость  $D_s$  гораздо сильнее, чем зависимость  $N_e$ , и описывается соотношением Дуллага [16]. Это очевидно понижает точность определения концентрационного закона для  $N_e$ .

Экспериментальные результаты, характеризующие зависимость среднечисленной ММ участков цепи между зацеплениями  $P_e$  от длины куновского сегмента  $l$  и характеристического отношения  $C_\infty$ , анализировали в рабо-

те [17]. Показано, что для гибкоцепных полимеров

$$P_e \sim C_\infty^2 \text{ или } P_e \sim l^2 \quad (10)$$

По определению [18] характеристическое отношение  $C_\infty = \langle R^2 \rangle_0 / Pl_0^2$ , где  $\langle R^2 \rangle_0$  — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи,  $P$  — число атомов основной цепи, а  $l_0$  — длина связи (в случае С—С-связи  $l_0 = 1,53 \text{ \AA}$ );  $\langle R^2 \rangle_0 = l^2 N$ , а контурная линия углеродной цепочки в вытянутом состоянии  $R_{\max} = 0,83l_0 P = lN$ . Тогда  $C_\infty = 0,83/l_0$  и  $P = Nl/l_0 \cdot 0,83$ . Отсюда следует, что экспериментальный результат (10) дает

$$N_e \sim C_\infty \text{ или } N_e \sim l \quad (11)$$

Зависимость (11) следует из теоретического выражения (7), если доопределить параметр  $\mu$  (формула (5)) следующим образом:

$$\sigma^3 \mu^2 \sim l^3 \text{ или } N_e \sim (\sigma l)^{\frac{3}{2}} \quad (12)$$

В этом случае  $V/l^3 \sim (\sigma l)^{\frac{3}{2}}$ , т. е.  $\sigma$  играет роль толщины в соответствующей персистентной модели цепи [19].

Фактически одна из главных проблем состоит в том, чтобы понять, почему в реальных расплавах  $N_e$  иногда весьма велико (например, в ПП  $N_e \approx 300$  [17]). Как указано выше, именно отсутствие экранировки при  $t \leq t_{rep}$  приводит к большим значениям  $N_e \sim l/\sigma \gg 1$ . Напротив, равновесное значение корреляционной длины  $\xi$  в расплаве имеет низкомолекулярный масштаб. К сожалению, нет детальной информации о зависимости  $\mu = \mu(l/\sigma)$ , поэтому все выражения для  $N_e$  даются с точностью до числового коэффициента.

**Цепь в среде замороженных низкомолекулярных рассеивателей.** Следует положить

$$G_{env}^{(\pm)}(\mathbf{q}, s) = 0, \quad S_{env}^\perp(\mathbf{q}, s) = \frac{2}{3} g(\mathbf{q}) / (-is),$$

где статическая корфункция рассеивателей  $g(\mathbf{q}) = \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle / \langle \rho(0)^2 \rangle$ . Тип взаимодействия, учитываемый при этом, изображен на рис. 1, в. Тогда исследуем систему уравнений (2)–(3) относительно  $D^\perp$ , как и в работе [3], и получим следующие результаты.

Для коротких цепей  $l^2 k^2 N \ll 1$  (при  $l^2 k^2 \ll 1$ ) в пределе  $z \rightarrow 0$

$$D^\perp(z=0) = \frac{2}{3} D_0 \left( 1 - \frac{N}{N_{kp}} \right) \quad \text{при} \quad N \leq N_{kp},$$

( $D_0$  — раузовский коэффициент диффузии), а критическая длина цепи

$$N_{kp} = \frac{1}{48} \left( \frac{l}{\sigma} \right)^2 \frac{1}{c \sigma^3 \mu^2} \left[ \int_0^\infty dx \frac{x^2 \left( \frac{\sin x}{x} - \cos x \right)^2}{x^2 + 2(\sigma/r_g)^2} g(x) \right]^{-1}$$

В неэргодической области ( $N > N_{kp}$ ) решение ищем в виде (6). Тогда для  $d_0$  получаем соотношение

$$\left( \frac{d_0}{\sigma} \right)^2 = F \left( \frac{N}{N_e} - 1 \right)^{-1},$$

где

$$F = 8 \cdot 6^2 \left( \frac{\sigma}{l} \right) N c \sigma^3 \left[ \int_0^\infty dx \frac{(\sin x/x - \cos x)^2}{x^2 + 2(\sigma/r_g)^2} g(x) \right]$$

Для длинных цепей  $l^2 k^2 N \gg 1$  (при  $l^2 k^2 \ll 1$ ) решение вновь имеет вид (1),

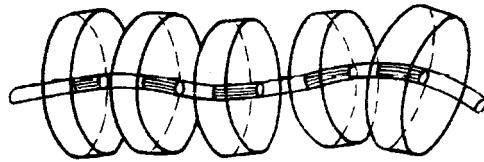


Рис. 2. Свободный объем, необходимый для движения сегментов пробной цепи, сводится к объему  $N$  дисков диаметра  $d_0$  и высоты  $\sigma$

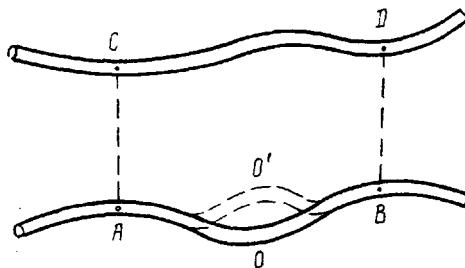


Рис. 3. Схематическое изображение смещения сегмента пробной цепи  $O \rightarrow O'$  для случая парного взаимодействия типа полимер – полимер

однако для параметра  $N_e$  теперь справедливо выражение

$$N_e = \frac{1}{96} \left( \frac{l}{\sigma} \right)^2 \frac{1}{c\sigma^3 \mu^2} \left[ \int_0^\infty dx \frac{x^4 \left( \frac{\sin x}{x} - \cos x \right)^2}{[x^2 + 2(\sigma/r_g)^2]^2} g(x) \right]^{-1} \quad (13)$$

Если принять определение (12), то из выражения (13) получим

$$N_e \sim l^{-1}, \quad (14)$$

т. е. результат существенно иной, чем в случае полимерной среды. К сожалению, в настоящее время, по-видимому, не существует экспериментальных результатов, с которыми можно было бы сравнить зависимость (13) или (14).

Обсудим физический смысл полученных результатов. Рассмотрим сначала локализацию в случае, когда пробная низкомолекулярная частица движется в среде замороженных рассеивателей [8]. Для перемещения частицы радиуса  $\sigma$  на расстояние  $d_0$  требуется свободный объем  $V_f = \pi \sigma^2 d_0$ . Тогда вероятность столкновения с рассеивателем  $p \approx c V_f$ , где  $c$  – концентрация рассеивателей. В случае локализации  $p \approx 1$  и

$$d_0/\sigma = \text{const} (\sigma^3)^{-1},$$

что соответствует результату работы [8].

В полимерной системе аналогичный свободный объем  $V_f'$  для пробной цепи длины  $N$  в трубке диаметра  $d_0$  сводится к объему  $N$  дисков диаметра  $d_0$  и высоты  $\sigma$  (рис. 2)

$$V_f' = \text{const} d_0^2 \sigma N$$

На рис. 3 показано, что движение элемента  $O$  пробной цепи коррелирует с положением элементов  $A$  и  $B$ . Тогда в пределе  $l^2 q^2 N \gg 1$  вероятность движения элемента  $O$  составляет

$$p_{\text{move}} \sim [1/(ql)^2]^2 \sim 1/(ql)^4$$

( $q$  — модуль волнового вектора, отвечающий циклу  $ABDC$ ). Корреляция между элементами  $C$  и  $D$  чужой цепи имеет вид  $1/(ql)^2$ . Отсюда следует, что вероятность столкновения пробной цепи с цепями среды можно оценить выражением

$$p \approx n^* V_f' \mu^2 \sum_q \frac{1}{(ql)^4} \frac{f^2(\sigma q)}{(ql)^2} = \text{const} \mu^2 n^* V_f' \left( \frac{\sigma}{l} \right)^6,$$

где  $f(\sigma q)$  — силовая функция, отвечающая пунктирам  $AC$  и  $BD$  на рис. 3. Вновь условие локализации  $p \approx 1$  дает

$$\left( \frac{d_0}{l} \right)^2 = \frac{\text{const}}{c\sigma^3 \mu^2} \left( \frac{l}{\sigma} \right)^4$$

в полном соответствии с выражением (7). Аналогичными рассуждениями можно получить результат (13).

Итак, «молекулярная трубка» есть следствие анизотропии отталкивателяного взаимодействия и локализации в латеральном подпространстве. Эта точка зрения приводит к достаточно нетривиальному результату. Толщина трубы по-разному ведет себя с длиной куновского сегмента  $l$  в случае полимерной и низкомолекулярной (замороженной) среды: она растет в первом случае и уменьшается во втором.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.
2. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789.
3. Ростиашвили В. Г. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1990. Т. 97. № 3. С. 1005.
4. Hess W. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1395.
5. De Dominicis C., Peliti L. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 1. P. 353.
6. Edwards S. F. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. P. 265.
7. Boon J. P., Yip S. // Molecular Hydrodynamics. N. Y., 1980.
8. Gotze W., Leutheusser E., Yip S. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. № 5. P. 2634.
9. Deutsch J. M. // Phys. Rev. Letters. 1982. V. 49. № 13. P. 926.
10. Baumgartner A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 419.
11. Kremer K. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 11. P. 1632.
12. Kremer K., Grest G. S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 8. P. 5057.
13. Edwards S. F. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1988. V. 419. № 1857. P. 221.
14. Graessley W. W. // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 1.
15. Graessley W. W., Edwards S. F. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1329.
16. Ferry J. D. // Viscoelastic Properties of Polymers. 3th ed N. Y., 1980. P. 492.
17. Aharoni S. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 11. P. 1722.
18. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
19. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Статистическая физика макромолекул. М., 1989.

Институт химической физики  
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию  
29.03.91

V. G. Rostishvili

#### «CHAIN IN THE TUBE» MODEL: MICROSCOPIC SENSE OF PARAMETERS

##### Summary

Basing on physical conceptions and functional formalism proposed earlier by the author the expressions for the thickness of the «molecular tube» of the trial chain in the polymer melt and in the frozen low-molecular scattering agents are derived. Thus the «chain in the tube» model is specified for various molecular systems. Theoretical results are compared with experimental data on the dependence of the tube thickness on the concentration and on the Kuhn segment length. The physical sense of obtained theoretical results is discussed.