

УДК 541.64:539.199

**МЕХАНИЗМ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕСТРОЕК  
В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ**

*Присс Л. С., Гамлицкий Ю. А.*

Выдвинуты новые представления о механизме конформационных перестроек в полимерных цепях, происходящих на участках из пяти или шести звеньев. После перехода через потенциальный барьер поворотные изомеры участка могут оказаться искаженными. Распрямляясь в равновесное положение, они меняют вектор концов перестраивающегося участка. Расчетами на ЭВМ для полиметиленовой цепи найдено ~2000 перестроек. Существование перестроек такого типа позволяет, в частности, понять механизм изменения конформаций цепей в процессе растяжения и сокращения сетки.

Согласно современным представлениям, механизм изменения конформаций макромолекул в блочных полимерах ниже температуры стеклования сводится к вращению боковых групп и поворотам кренкшафтов — небольших отрезков цепи, имеющих на концах простые соосные связи. Эти типы движения, возбуждаясь, в зависимости от их энергии активации при различных температурах обусловливают низкотемпературные области дисперсии — так называемые  $\gamma$ -переходы [1, 2]. Различные типы перестроек кренкшафтного типа описаны в обзоре [3]. Что же касается высокозластического состояния, то здесь представления о механизме изменения конформаций цепей длительное время носили самый общий характер. Первым шагом в конкретизации этих представлений послужило предположение о том, что изменение конформации цепей является результатом последовательности элементарных актов перестройки, затрагивающих лишь небольшой отрезок цепи. Любое другое предположение для блочных эластомеров нереалистично из энергетических соображений. Было предположено, что таким элементарным актом может служить поворот кренкшафта [4, 5]. Моделирование этого процесса на одномерной решетчатой модели полимерной цепи приводит к спектру времен релаксации, имеющему в согласии с опытом наклон  $-1/2$  в логарифмических координатах [6, 7].

Однако предположение о том, что перестройки такого типа представляют собой единственный или хотя бы основной механизм изменения конформаций полимерных цепей, наталкивается на ряд серьезных возражений, основным из которых является невозможность понять процесс растяжения цепей в сшитом эластомере. В самом деле, поворот кренкшафта не приводит к изменению вектора  $S$  между его концами, и, следовательно, совокупность таких поворотов не может изменить вектор, соединяющий концы цепи. Таким образом, наряду с кренкшафтами должны существовать перестройки другого типа, свободные от указанного возражения. К тому же, как показывает анализ работы [8], в реальной цепи содержится мало отрезков, способных к перестройкам кренкшафтного типа.

В последние годы интенсивно развиваются методы машинного моделирования молекулярного движения полимерных цепей в растворах. Первый метод, обычно называемый «молекулярной динамикой», впервые предложенный Балабаевым, Гривцовым и Шнолем [9], заключается в интегрировании уравнений, описывающих движение и взаимодействие всех частиц системы. Во втором методе — «ланжевеновой динамике» — атомы растворителя заменяются вязкой средой и вводится случайная сила, действующая на атомы цепи [10]. Задача сводится к решению системы стохастических уравнений. Путем исключения уравнений, описывающих движение молекул растворителя, такой подход позволяет проследить пове-

дение цепи в растворе на временах порядка  $10^{-9}$  с, что на  $\sim 2$  порядка больше, чем это возможно в методе молекулярной динамики.

Одним из первых результатов применения метода ланжевеновой динамики был вывод о том, что перестройки в цепи происходят по однобарьерному механизму [11], т. е. в процессе элементарного акта преодолевается лишь один барьер внутримолекулярного потенциала, а прилегающие участки цепи слегка скручиваются. Этот вывод подтвердил высказанные ранее Готлибом и Даринским соображения о механизме движения кинетических единиц в растворе [12]. Для того чтобы скручивание происходило без заметного накопления потенциальной энергии, следует предположить, что эти участки имеют достаточную протяженность.

Отсутствие в литературе данных о взаимном расположении отдельных элементов цепи в процессе перестройки не позволяет в настоящее время сказать, возможно ли перенести выводы метода ланжевеновой динамики на поведение цепей в блоке, где благодаря плотности упаковки заметные отклонения цепи от ее первоначального контура в процессе элементарного акта представляются невозможными. Таким образом, задача о выяснении механизма изменения конформаций цепей в блочных эластомерах остается нерешенной.

В настоящей работе выдвигаются новые представления об элементарных актах внутримолекулярных перестроек, позволяющие преодолеть все основные трудности, отмеченные выше. Здесь мы ограничиваемся рассмотрением насыщенных полимерных цепей, но аналогичный подход может быть использован для молекул с любым строением скелета главной цепи. В дальнейшем будем считать длины связей С—С равными единице, а валентные углы тетраэдрическими. Для потенциала заторможенного внутреннего вращения примем выражение

$$U_i = \frac{U_0}{2}(1 - \cos 3\varphi_i), \quad (1)$$

являющееся первым членом Фурье-разложения тормозящего потенциала общего вида для насыщенной цепи с одинаковыми боковыми группами [13]. Здесь  $U_0$  — высота барьера тормозящего потенциала,  $\varphi_i$  — угол поворота вокруг  $i$ -той связи С—С. Состояние цепи будем описывать последовательностью поворотных изомеров, соответствующих минимумам потенциала (1), используя обозначения:  $t$  — вытянутый,  $r$  — правый и  $l$  — левый свернутые поворотные изомеры.

Прежде всего отметим, что для осуществления конформационной перестройки на ограниченном участке цепи требование соосности связей на его концах не является обязательным. Как было показано Готлибом и Салиховым [14], участок цепи, содержащий пять или более простых связей, способен к перестройке за счет согласованных вращений вокруг этих и прилегающих к ним связей, не затрагивая остальные части цепи. Действительно, если  $n$  — число движущихся атомов, то число их степеней свободы  $3n$ . На взаимное расположение этих атомов наложены ограничения в виде фиксированных длин связей (их  $n+1$ ) и величин валентных углов (их  $n+2$ ). Перестройка такого участка может произойти при условии

$$3n > (n+1) + (n+2), \quad (2)$$

т. е. когда перестраивающийся участок будет иметь не менее одной степени свободы. Из неравенства (2) следует, что минимальное число движущихся атомов равно четырем, или число движущихся связей пяти. Следует отметить, что такой простой анализ не дает гарантии того, что участок из пяти звеньев, имеющий любую конформацию, способен к перестройке. Из-за кинематических ограничений для большинства конформаций пятизвенного участка, как будет показано ниже, перестройка оказывается невозможной. Увеличение числа степеней свободы, т. е. размеров перестраивающегося участка, ослабляет эти ограничения и уже для шестизвенного участка перестройки возможны практически для всех конформаций.

Сколько же в действительности звеньев участвует в перестройке? Повидимому, их число близко к минимально возможному. Во-первых, перестройка большого участка требует соответственно большего свободного объема; во-вторых, тепловой импульс, являющийся причиной перестройки, из-за инерционных эффектов не может распространяться на большое число соседних атомов. Данные рассуждения и анализ, проведенный Готлибом и Салиховым, пока еще мало проясняют механизм изменения конформаций цепей в эластомерах. Они позволяют устранить лишь одну трудность, присущую кренкшарфному механизму, заключающуюся в малочисленности конформаций, способных к перестройкам. Однако по-прежнему

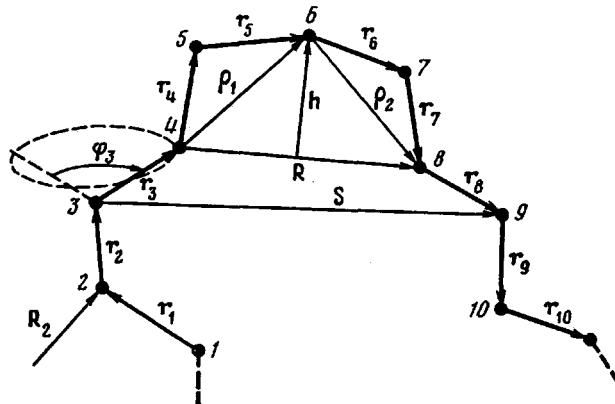


Рис. 1. Отрезок скелета полиметиленовой цепи (при перестройках в пяти звеньях движутся атомы 4–7, при перестройках в шести звеньях – атомы 4–8)

остается неясным, как за счет описанных перестроек может изменяться длина всей цепи. Для этого необходим анализ изменения потенциальной энергии участка цепи в процессе перестройки. Такой анализ начнем с рассмотрения перестроек на минимальных пятизвенных участках. На рис. 1 изображен отрезок основной цепи, содержащий 11 атомов углерода. Атомы 1–3 и 8–11 будем считать неподвижными. В процессе перестройки движутся атомы 4–7, т. е. пять звеньев. Запишем систему девяти уравнений, являющихся связями, налагаемыми на движущиеся атомы

$$\begin{aligned} (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2 &= 1 \quad (i=4, 5, 6, 7) \\ (\mathbf{R}_{i+2} - \mathbf{R}_i)^2 &= s_i, \quad (i=3, 4, 5, 6, 7) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{R}_i$  – радиус-вектор  $i$ -того атома (рис. 1).

Первые четыре уравнения – условия постоянства длин химических связей, следующие пять – условия неизменности валентных углов (в данном случае тетраэдрических). Система (3) дает, вообще говоря, несколько дискретных решений для данного фиксированного положения одного из подвижных атомов, например атома 4.

Сформулируем теперь кинематическое условие возможности движения рассматриваемого участка: если для каждого положения атома 4 на всем пути его движения система уравнений (3) будет иметь решения, непрерывно переходящие друг в друга, то такое движение осуществимо.

Решение уравнений (3) возможно только с помощью ЭВМ. Применение численных методов существенно зависит от удачного выбора начального приближения, что влияет на сходимость итерационного процесса [15]. Для нахождения оптимального начального приближения сведем (3) к одному иррациональному уравнению. Введем обозначения

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{R}_6 - \mathbf{R}_4, \quad \rho_1 = \mathbf{R}_6 - \mathbf{R}_4, \quad \rho_2 = \mathbf{R}_8 - \mathbf{R}_6, \\ h &= 0.5(\rho_1 - \rho_2), \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i \quad (i=1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (4)$$

Запишем систему трех векторных уравнений

$$(\mathbf{h}, \mathbf{R}) = 0; \quad (\mathbf{h}, \mathbf{r}_3) = \alpha; \quad (\mathbf{h}[\mathbf{R}\mathbf{r}_3]) = m \quad (5)$$

Первое из них следует из выражений (3) и (4).  $\alpha$  – параметр, через который будут выражены все неизвестные. Пользуясь соотношением

$$m^2 = \left( \frac{8}{3} - \frac{R^2}{4} \right) (R^2 - (\mathbf{R}, \mathbf{r}_3)^2) - R^2 \alpha^2, \quad (6)$$

получаем решение системы (5) в виде [16]

$$\mathbf{h} = \frac{\alpha(R^2\mathbf{r}_3 - (\mathbf{R}, \mathbf{r}_3)\mathbf{R}) + m[\mathbf{R}\mathbf{r}_3]}{R^2\mathbf{r}_3^2 - (\mathbf{R}, \mathbf{r}_3)^2} \quad (7)$$

Аналогично запишем вторую систему уравнений и ее решение

$$(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_3) = 1, \quad (\mathbf{r}_4, \rho_1) = \frac{4}{3}, \quad (\mathbf{r}_4[\mathbf{r}_3\rho_1]) = n \quad (8)$$

$$\begin{aligned} n^2 &= -\alpha^2 - \alpha \left( (\mathbf{r}_3, \mathbf{R}) - \frac{8}{9} \right) - \frac{1}{4} (\mathbf{r}_3, \mathbf{R})^2 + \frac{4}{9} (\mathbf{r}_3, \mathbf{R}) + \frac{16}{27} \\ \mathbf{r}_4 &= \frac{\frac{8}{9} \mathbf{r}_3 + \frac{4}{3} \rho_1 - \left( \frac{1}{2} (\mathbf{r}_3, \mathbf{R}) + \alpha \right) \left( \frac{\rho_1}{3} + \frac{4}{3} \mathbf{r}_3 \right) + n[\mathbf{r}_3\rho_1]}{\frac{8}{3} - \frac{1}{4} (\mathbf{r}_3, \mathbf{R})^2 - (\mathbf{r}_3, \mathbf{R})\alpha - \alpha^2} \end{aligned} \quad (9)$$

И, наконец, третья система

$$(\mathbf{r}_7\rho_2) = \frac{4}{3}, \quad (\mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8) = \frac{1}{3}, \quad (\mathbf{r}_7[\rho_2\mathbf{r}_8]) = p \quad (10)$$

$$p^2 = \frac{8}{9} (\rho_2, \mathbf{r}_8) - (\rho_2, \mathbf{r}_8)^2 + \frac{16}{27}$$

имеет решение

$$\mathbf{r}_7 = \frac{\frac{4}{3} (\rho_2 - (\mathbf{r}_8, \rho_2) \mathbf{r}_8) - \frac{1}{3} \left( (\rho_2, \mathbf{r}_8) \rho_2 - \frac{8}{3} \mathbf{r}_8 \right) + p[\rho_2\mathbf{r}_8]}{\frac{8}{3} - (\mathbf{r}_8, \rho_2)^2} \quad (11)$$

Используя соотношение (4), выразим  $\rho_1$  и  $\rho_2$  через  $\mathbf{h}$  и подставим в уравнения (9) и (11). Получим  $\mathbf{r}_4$  и  $\mathbf{r}_7$ , зависящие от одного неизвестного  $\alpha$ . Из уравнений (3) следует

$$(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6) = \frac{1}{3} \quad (12)$$

Используя формулу (4), выразим  $\mathbf{r}_5$  и  $\mathbf{r}_6$  через  $\mathbf{r}_4$  и  $\mathbf{r}_7$  и подставим в уравнение (12)

$$\frac{R^2}{2} - \frac{8}{3} + (\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_7) - (\rho_1, \mathbf{r}_7) - (\rho_2, \mathbf{r}_4) = \frac{1}{3} \quad (13)$$

Уравнение (13) вида  $Q(\alpha) = 0$  есть искомое иррациональное уравнение. Его корни определяли численно методом перебора и уточняли методом пропорционального деления. Найденные значения  $\alpha$ , обращающие в ноль уравнение (13), подставляли в уравнения (7), (9) и (11). Используя выражение (4), находили координаты трех неизвестных атомов  $\mathbf{R}_5$ ,  $\mathbf{R}_6$  и  $\mathbf{R}_7$ . Итак, для заданного положения атома 4 найдены положения атомов 5, 6, 7. Это решение и использовали в качестве начального приближения для системы уравнений (3).

Рекуррентная формула для решения систем нелинейных уравнений вида  $f(x)=0$  методом Ньютона имеет вид [15]

$$x^{(p+1)} = x^{(p)} - W^{-1}(x^{(p)}) f(x^{(p)}),$$

где  $x^{(p)}$  —  $p$ -приближение  $n$ -мерного вектора аргументов;  $f(x^{(p)})$  —  $n$ -мерный вектор — функция;  $W(x)$  — матрица Якоби системы функций  $f$  относительно переменных  $x$ .

Практически метод реализовался следующим образом. Атому 4 задавали малое приращение  $\Delta R_4$ , при этом для выполнения уравнений (3) положения остальных подвижных атомов должны измениться на  $\Delta R_5$ ,  $\Delta R_6$ ,  $\Delta R_7$

$$(R_{i+1} + \Delta R_{i+1} - R_i - \Delta R_i)^2 = 1 \quad (i=4, 5, 6, 7) \quad (14)$$

$$(R_{i+2} + \Delta R_{i+2} - R_i - \Delta R_i)^2 = \frac{8}{3} \quad (i=3, 4, 5, 6, 7)$$

Пренебрегая квадратами приращений, из системы (14) получали систему линейных уравнений для  $\Delta R_i$  ( $i=5, 6, 7$ )

$$(R_{i+1} - R_i, \Delta R_{i+1} - \Delta R_i) = 0 \quad (i=4, 5, 6, 7) \quad (15)$$

$$(R_{i+2} - R_i, \Delta R_{i+2} - \Delta R_i) = 0 \quad (i=3, 4, 5, 6, 7)$$

Систему (15) решали численно стандартным методом Гаусса. Таким образом, находили первое приближение

$$R_i^{(1)} = R_i + \Delta R_i \quad (i=5, 6, 7)$$

Процедуру повторяли до достижения заданной точности, после чего атому 4 задавали новое приращение и проводили аналогичные вычисления.

Изложенный метод нахождения перестроек для пятизвенных конформаций легко обобщается на случай перестроек на участках из шести звеньев основной цепи. Добавляли вариацию положения еще одного атома, например 8 (рис. 1), и для каждого его допустимого положения решали пятизвенную задачу.

Потенциальную энергию конформации в процессе перестройки определяли суммированием потенциала (1) по всем связям, вокруг которых происходит вращение. Для пятизвенных перестроек энергия зависит от одного параметра, для шестизвенных — от двух, что следует из формулы (2). Будем рассматривать энергию пятизвенной перестройки в зависимости от параметра  $\varphi_3$  — угла внутреннего вращения звена  $r_3$ . Как показали расчеты, все найденные перестройки по виду этой зависимости можно разделить на два класса. К первому классу относятся перестройки с энергетической кривой типа изображенной на рис. 2, а. Как видно, конформация из начального положения  $\varphi_3=0$  с нулевой энергией (такое состояние будем называть устойчивой конформацией (УК)) в процессе перестройки преодолевает потенциальный барьер и переходит в конечное состояние также с нулевой энергией, т. е. тоже в УК. Эти перестройки не меняют  $S$  (рис. 1) и принципиально не отличаются от известных ранее перестроек кренкшфтного типа.

Другой класс перестроек имеет потенциальную кривую типа изображенной на рис. 2, б. Отличительная ее особенность состоит в том, что в конечном состоянии энергия конформации не обращается в ноль. Это свидетельствует о том, что поворотные изомеры конформации искажены, т. е. углы внутреннего вращения отклонены от положений, соответствующих минимуму потенциала (1). Будем такое состояние называть конформацией с локальным минимумом энергии (ЛМ).

Наличие или отсутствие в конечном состоянии потенциальной энергии ведет к важному следствию. УК находится в равновесии с остальной цепью: на неподвижные атомы 3 и 8 (рис. 1) не действует с ее стороны никакой силы. В случае же ЛМ такая сила имеется. Она обусловлена наличием искаженных поворотных изомеров, которые стремятся занять

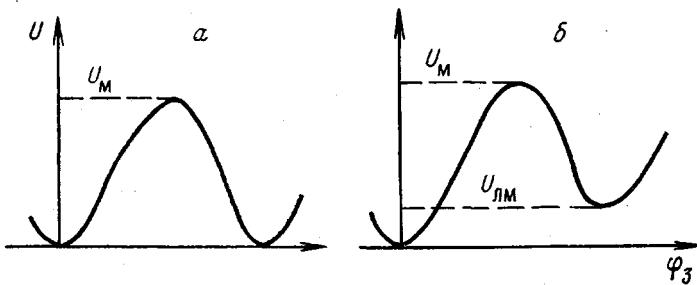


Рис. 2. Потенциальная энергия пятизвенной конформации в процессе перестройки. а – перестройка из УК в УК; б – перестройка из УК в ЛМ

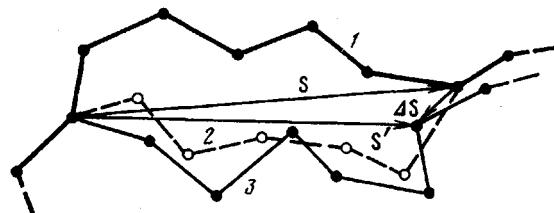


Рис. 3. Перестройка отрезка из шести звеньев основной цепи: 1 – положение цепи до перестройки, 2 – положение отрезка цепи в состоянии ЛМ, 3 – конечное положение цепи с вектором концов  $S'$

равновесное положение. И если теперь снять ограничение на неподвижность атомов 1–3 и 8–12, то за счет вращающих моментов на концах искаженного участка эти и следующие за ними атомы придут в движение, и искажения углов внутреннего вращения перераспределятся по всей цепи. При этом у перестраивающегося участка, вообще говоря, изменится вектор концов  $S$  (рис. 3). Но это произойдет лишь в том случае, если время жизни перестраивающегося участка в ЛМ  $\tau_{lm}$  будет больше времени, необходимого для перераспределения энергии по цепи  $\tau_p$ . В противном случае перестраивающийся участок, не успев «расправиться», возвратится в свое исходное состояние. Очевидно, что так и произойдет, если  $U_{\max} - U_{lm}$  (рис. 2, б) достаточно мало. Сопоставим  $\tau_{lm}$  и  $\tau_p$ . Первое определяется соотношением

$$\tau_{lm} = \tau_0 \exp \left( \frac{U_{\max} - U_{lm}}{RT} \right),$$

где  $\tau_0 = 2\pi\sqrt{I/G}$  – период торсионных колебаний перестраивающегося участка,  $I$  – его момент инерции,  $G$  – момент жесткости заторможенного вращения вокруг простых связей. Для оценки  $\tau_p$  предположим, что скорость распространения волны крутильных колебаний в молекуле равна скорости распространения звука в линейной цепочке гармонических осцилляторов

$$v = \sqrt{\frac{G}{I}} \cdot a = 2\pi \frac{a}{\tau_0},$$

где  $a$  – период решетки (длина связи).

Таким образом, за время  $\tau_{lm}$  энергия  $U_{lm}$  перераспределится между  $Q$  связями

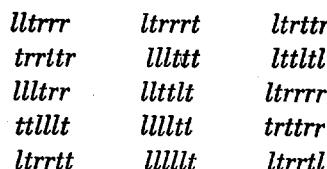
$$Q = \frac{2v\tau_{lm}}{a} = 4\pi \exp \left( \frac{U_{\max} - U_{lm}}{RT} \right), \quad (16)$$

что при  $(U_{\max} - U_{lm}) = 0,6$  ккал/моль и 300 К составляет 34 звена. Если предположить, что углы поворота распределяются равномерно между этими связями, то за время  $\tau_{lm}$   $U_{lm}$  уменьшается в  $\sim 10^3$  раз, т. е. при значениях  $(U_{\max} - U_{lm}) = 0,6$  ккал/моль и более возвращение из ЛМ маловероятно. Коэффициент 2, введенный в соотношение (16), учитывает,

что волна крутильных колебаний распространяется в обе стороны от возмущенного участка цепи.

Таким образом, перестройки из УК в ЛМ отличаются от известных ранее тем, что перестраивающийся участок может менять свою длину и ориентацию. Это открывает путь для объяснения на молекулярном уровне механизмов растяжения и сокращения макромолекул, тепловыделения в процессе деформации и т. д.

Расчеты по изложенной выше методике показали, что на участках из пяти звеньев реализуется относительно малое число перестроек: всего 28 для 99 возможных пятизвенных конформаций (с учетом стерического запрета [17]). Шестизвенные перестройки происходят гораздо чаще: их найдено около двух тысяч для возможных 239 конформаций, причем из одной УК может произойти до 10–15 перестроек. Например, конформация *lllrlt* может в зависимости от примыкающих по краям поворотных изомеров перейти в следующие:



В таблице приведены некоторые перестройки и их характеристики. Смысл величин  $U_{\max}$ ,  $U_{LM}$  понятен из рис. 2.  $\Delta S$  – приращение  $S$  (рис. 3) в результате перестройки. Единица длины равна 0,89 Å, энергия выражена в ккал/моль.

Конформационные перестройки на участках из шести звеньев и их параметры при  $U_0=3$  ккал/моль

Исходная конформация	Конечная конформация	$U_{\max}$	$U_{LM}$	$\Delta S$
<i>tlllllt</i>	<i>tlltltr</i>	12,8	2,7	-2,-2,0
<i>rlllrlt</i>	<i>rllllll</i>	16,5	5,3	0,2,-2
<i>tilrrrit</i>	<i>tllrrtt</i>	14,5	4,1	-2,-2,0
<i>tlltttt</i>	<i>tllllt</i>	6,6	3,0	2,2,0
<i>rrlllrlt</i>	<i>rrlltttt</i>	13,5	7,5	-2,-2,0
<i>rtllllt</i>	<i>rtllrrt</i>	15,0	4,2	2,2,0
<i>rrtlllrlt</i>	<i>rrrrrrtl</i>	18,0	4,2	2,2,0
<i>rtlrrrrr</i>	<i>ttrrrrrt</i>	15,9	5,1	2,2,0
<i>rrrrrrtrt</i>	<i>ttttrrrt</i>	18,0	7,8	0,4,0
<i>ttrrrrrr</i>	<i>rrrrtrrt</i>	18,0	6,9	4,0,0
<i>tilrrrrt</i>	<i>rrrrtlrt</i>	15,6	0	0,0,0
<i>tilrrrl</i>	<i>tllllltt</i>	13,5	0	0,0,0

Наличие в полимерных цепях перестроек, описанных в настоящей публикации, может быть проверено экспериментально методом молекулярной динамики [18], однако при этом следует учесть реальную плотность полимеров в блочном состоянии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. Ф. М.: Мир, 1968.
- Schatzki T. F. J. Polymer Sci.*, 1962, v. 57, № 165, p. 496.
- Присс Л. С., Попов В. Ф. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1975, т. 6, с. 5.
- Boyer R. F. Ruber Chem. and Technol.*, 1963, v. 36, № 5, p. 1303.
- Priss L. S. Intern. Symp. on Macromolec. Chem. Preprint P 631. Prague*, 1965, p. 1.
- Orwoll R. A., Stockmayer W. H. Advances Chem. Phys.*, 1969, v. 15, № 15, p. 305.
- Priss L. S., Popov V. F. J. Macromolec. Sci. Phys.*, 1971, v. 5, № 2, p. 461.
- Iwata K. J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, № 10, p. 4184.
- Балабаев Н. К., Григорьев А. Г., Школь Э. Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. М., 1972, ч. III. (Препринт № 4/Ин-т прикладной математики АН СССР).

10. Даринский А. А., Неелов И. М. Исследование молекулярного движения в полимерах методом броуновской динамики.– Пущино, 1981. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).
11. Helfand E., Wasserman Z. R., Weber T. A. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 526.
12. Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2263.
13. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
14. Гоглиб Ю. Я., Салихов К. М. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 9, с. 2461.
15. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. М.: Мир, 1975.
16. Маделунг Э. Математический аппарат физики. М.: Наука, 1968.
17. Борисова Н. П. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 1, с. 135.
18. Балабаев Н. К. Моделирование движения молекул с жесткими связями. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981. (Препринт).

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
23.III.1982

**MECHANISM OF CONFORMATIONAL REARRANGEMENTS  
IN POLYMER CHAINS**

*Priss L. S., Gamlitskit Yu. A.*

**S u m m a r y**

New concepts about the mechanism of conformational rearrangements in polymer chains proceeding with the participation of segments from five or six units are developed. After transition through the potential barrier the conformational isomers of these segments can be distorted. Straightening out into the equilibrium state they change the vector of ends of rearranging segment. By computer calculation ~2000 rearrangements for polymethylene chain are found. The existence of such rearrangements permits particularly to understand the mechanism of the change of chain conformations during stretching and contraction of networks.