

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. А. Л. Рабинович

**ПРИМЕНЕНИЕ КОНТИНУУМ-МОДЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И ФОРМЫ ЦЕПЕЙ
1,4-*цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА И ПОЛИ-*цис*-ПРОПЕНИЛЕНА
В РАСТВОРАХ**

Методом Монте-Карло с учетом непрерывного спектра конформаций, попарной взаимозависимости и заторможенности внутренних вращений, исключенного объема исследованы на ЭВМ цепочки 1,4-*цис*-полибутадиена и поли-*цис*-пропенилена длиной 61 атом углерода. Система координат — молекулярно-неподвижная, с началом в центре масс и осями вдоль главных осей тензора инерции. Вычислены компоненты радиуса и квадрата радиуса инерции, моменты инерции, спэны, а также параметры порядка и ориентации директоров связей С—С обеих цепей, проведено сравнение с результатами расчетов для полиметилена, 1,4-*транс*-полибутадиена и поли-*транс*-пропенилена, полученными ранее. Параметры порядка двойных связей *цис*— в хороших растворителях выше, чем обеих простых, к ним примыкающих; общая тенденция состоит в увеличении параметров порядка связи данного типа с изменением ее местоположения от концов к центру цепи. Линии, огибающие по контуру последовательность директоров связей любой цепочки в хорошем растворителе, изогнуты в середине и вытянуты, концы же их плавно разведены в стороны. В плохих растворителях параметры порядка связей резко возрастают.

Для корректного описания ряда свойств разбавленных полимерных растворов (например, вязкого потока) необходим учет формы макромолекулы; исторически первое указание на факт асимметрии формы полимерной цепи и ее расчет даны в работе [1]. Теоретически форму макромолекулы традиционно аппроксимируют трехосным эллипсоидом, компоненты которого вычисляют в молекулярно-неподвижной [2] системе координат. Такой подход был многократно и с успехом применен в разных схемах машинной имитации и для разных моделей полимерной цепочки. Так, методом Монте-Карло были исследованы характеристики формы шести- и пятиходовой цепи на простой кубической решетке как без учета исключенного объема (случаи линейной цепи длиной 50, 100, 200 связей [3—5], циклической, 50 связей [5], звездообразной [5]), так и с учетом исключенного объема [6—9]. Исследована форма модельной *n*-алкановой цепочки длиной 10, 30, 50 связей, при генерировании конформаций которой учитывалось непрерывное изменение углов внутреннего вращения φ_i вокруг положений минимумов пентанового фрагмента (с отклонениями до 13° у *транс*- и до 9° — у *гос-«ям»*) [10], а также форма полиметиленовой (ПМ) цепи в рамках поворотно-изомерной модели (ПИМ) [11]; обзор исследований, выполненных до 1977 г., дан в работе [12].

Цепи ПМ разных длин изучены также с помощью модели, сходной с рассмотренной в работе [11] и допускающей флуктуации углов φ_i вблизи своих поворотно-изомерных значений до 8° , в θ -условиях и с учетом исключенного объема — в растворителях различного термодинамического качества [13, 14]. ПИМ по общей схеме [15] использовали для изучения формы невозмущенных линейных цепочек ПМ длиной 20—300 связей, заряженных на концах [16], цепей ПМ с закрепленным на непроницаемой поверхности концом [17], звездообразных молекул ПМ с заряженными концевыми группами [18], ПЭО (при циклизации и без) [19], триглицери-

дов [20], лецитинов [21], полипептидов [22], тринитроцеллюлозы [23], ПП [24]. Двух- и трехмерные решетки использованы для расчетов характеристик формы цепочек с $N=8, 16, 21, 32, 201, 401$, с учетом исключенного объема и без такового, в недавней работе [25].

Методом броуновской динамики изучали форму циклических полимерных молекул с исключенным объемом (N бусин с упругими связями и взаимодействием по Ленинг-Джонсу, $N=8-64$) [26], а также кольцевых и линейных цепей ($N=8, 16, 24, 32$ при наличии или отсутствии исключенного объема) в трехмерном [27] и в d -мерном ($d=2, 4, 5$) пространстве [28, 29]. Аналитические расчеты формы проведены для случая длинной, по сравнению с персистентной длиной, цепи в модели мономеров — бусинок с короткодействующим потенциалом взаимодействия и твердым «ядром» [30] (более ранние расчеты модельных цепей рассмотрены в работах [1, 2]). Аналитически рассмотрены также формы траекторий при случайных блужданиях без учета исключенного объема в пространстве размерности d [31–34].

Большинство авторов цитированных работ рассчитывало компоненты квадрата радиуса инерции макромолекулы или их отношения, «спэны» (т. е. разности между максимальной и минимальной проекциями координат атомов цепи на главные оси инерции, предложенные в работах [8, 9]) или, как в работах [24–34], показатель среднего отклонения формы от сферически симметричной — «асферичность» (или, аналогично, «ацилиндричность»), предложенные в работах [24, 26].

В работах [35, 36] методом Монте-Карло с помощью реалистической модели цепной молекулы, учитывающей непрерывность спектра ее конформаций, изучены цепочки ПМ, 1,4-транс-полибутадиена (ПБД) и полигидро-транс-пропенилена (ППН) в атермическом растворе, θ -условиях и плохом растворителе; длина цепочек $N=61$. Помимо ряда традиционно вычисляемых характеристик формы были рассчитаны параметры порядка и ориентации директоров каждой связи в молекулярно-неподвижной системе координат.

В настоящей работе с целью выяснения степени чувствительности этих величин к форме остова цепи аналогичному исследованию подвергнуты макромолекулы 1,4-цик-ПБД $-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}=\overset{\text{H}}{\text{CH}}-$ и цик-ППН $-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}=\overset{\text{H}}{\text{CH}}-$.

Используемая модель идентична применявшейся ранее [35, 36]; кратко суть ее состоит в следующем. Любые характеристики макромолекулы получаются усреднением по достаточно представительной выборке конформаций, генерированных на ЭВМ методом Монте-Карло. Очередная конформация строится в предположении о возможности непрерывного изменения углов φ_i внутреннего вращения [37], с учетом соответствующей вероятности ее осуществления, по фрагментам, точно передающим ее строение и содержащим пару коррелирующих углов φ . В рассматриваемом случае для каждой цепочки необходимо учесть два отличающихся фрагмента [38]: $\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}=\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}$ и $\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}=\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}$ (1,4-цик-ПБД), $\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}=\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}$ и $\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}=\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\overset{\text{H}}{\text{CH}_2}$ (цик-ППН). Карты их конформационной энергии вычисляли заранее методом атом-атомных потенциальных функций, и затем при избранной температуре (403 K) делили каждую на 1600 «равновероятных» состояний — ячеек [37, 38] с целью дальнейшего их использования в процедуре генерирования конформаций (с применением «существенной» выборки).

Учет дальних взаимодействий в цепях, как и в работах [35, 36, 39], проводили с помощью потенциалов Ленинг-Джонса, глубина ϵ ямы которого отражает термодинамическое качество растворителя. Роль последнего в изменении конформации, например цепи 1,4-цик-ПБД, весьма велика: по данным работы [40], значения характеристической вязкости $[\eta]$ для растворов одного и того же образца полимера в нескольких растворителях ($T \approx 300$ K) различаются более чем втрое. Это, безусловно, свидетельствует о существенном изменении размеров $\langle S^2 \rangle$ макромолекулы (ввиду известного соотношения между $[\eta]$ и $\langle S^2 \rangle$ [41] с поправкой на изменение и собственно характеристик растворителей); разумеется, для олигомерных цепочек эффект будет менее заметен [42].

Объемы выборки: 439 877 несамопересекающихся конформаций 1,4-цик-ПБД и 440 732 — цик-ППН. Каждая цепочка содержит 61 атом углерода. С учетом значений персистентных длин a , вычисленных ранее [38], это составляет ~ 14.3 персистентных длии в молекуле 1,4-цик-ПБД и ~ 20.9 персистентных длии — в цик-ППН. По класси-

**Отношения параметров формы макромолекул 1,4-цис-ПБД и цис-ПН
в молекулярно-неподвижной системе координат
($N=61$, $T=403$ К)**

Тип молекулы	ϵ/RT	$\langle S_i^z \rangle : \langle S_x^z \rangle : \langle S_y^z \rangle$	$\langle S_z \rangle : \langle S_x \rangle : \langle S_y \rangle$	$\langle g_3 \rangle : \langle g_2 \rangle : \langle g_1 \rangle$	$\langle I_3 \rangle : \langle I_2 \rangle : \langle I_1 \rangle$
1,4-цис-ПБД	0	20,84 : 3,76 : 1	4,57 : 1,95 : 1	3,64 : 1,77 : 1	1 : 4,60 : 5,18
	0,076 (θ-условия)	16,27 : 3,28 : 1	3,99 : 1,82 : 1	3,25 : 1,68 : 1	1 : 4,04 : 4,57
	0,200	8,43 : 2,41 : 1	2,87 : 1,56 : 1	2,46 : 1,49 : 1	1 : 2,76 : 3,18
цис-ПН	0	16,13 : 3,21 : 1	4,00 : 1,80 : 1	3,26 : 1,66 : 1	1 : 4,07 : 4,60
	0,109 (θ-условия)	9,40 : 2,52 : 1	3,02 : 1,59 : 1	2,59 : 1,51 : 1	1 : 2,96 : 3,39
	0,200	5,50 : 2,10 : 1	2,33 : 1,46 : 1	2,11 : 1,40 : 1	1 : 2,10 : 2,46

фикации гибкости [43] обе они гибкие, так как параметр локальной асимметрии ~ 1 , но $a_{\text{цис-ПН}} < a_{1,4\text{-цис-ПБД}}$.

Как и в работах [35, 36], проводили пересчет координат атомов С остова в систему центра масс O , а оси координат ξ_1, ξ_2, ξ_3 совмещали с главными осями инерции, условно пронумерованными в порядке убывания соответствующих моментов инерции (т. е. в порядке возрастания «вытянутости» цепи вдоль осей), так что по оси ξ_1 она всегда минимальна, а по оси ξ_3 — максимальна). Затем вычисляли тензоры параметра порядка [35, 36] каждой связи, после усреднения компонентов которых по всему объему выборки каждый из них диагонализовали. В итоге получены максимальные собственные значения $V^{(p)}$ этих тензоров (т. е. параметры порядка связей, p — номер связи) и углы $\alpha^{(p)}, \beta^{(p)}, \gamma^{(p)}$ между отвечающими им собственными векторами (т. е. директорами связей) и осями координат ξ_1, ξ_2, ξ_3 соответственно.

Дополнительные обозначения: $\langle S_i \rangle$ — проекции радиуса инерции цепи на оси ξ_i ; $\langle S_i^z \rangle$ — аналогичные компоненты его квадрата; $\langle I_i \rangle$ — моменты инерции; $\langle g_i \rangle$ — «спаны»; $i=1, 2, 3$. θ-условия соответствуют значениям $\epsilon/RT=0,076$ (1,4-цис-ПБД) и 0,109 (цис-ПН) — это геометрическая θ-точка, в которой квадраты радиуса инерции (или расстояния между концами) равны своим невозмущенным значениям [38]; R — газовая постоянная.

Сравним пропорции формы относительно собственного минимального компонента макромолекул цис-полиенов (таблица) с аналогичными пропорциями транс-изомеров [36] и ПМ [35]. В атермическом растворе и θ-условиях пропорции 1,4-цис- и 1,4-транс-ПБД почти одинаковы, а у молекул ПН транс-цепь значительно длиннее и шире цис-цепи. В свою очередь 1,4-цис-ПБД длиннее и шире, чем цис-ПН. Ниже θ-точки аппроксимирующие эллипсоиды всех цепочек, в том числе ПМ [35], становятся более симметричными — это обстоятельство отмечено еще в первых работах [7, 12]; в целом же все исследованные цепочки резко асимметричны.

Более детальное дополнение к этим данным дают совокупности параметров порядка $V^{(p)}$ связей и углов $\alpha^{(p)}, \beta^{(p)}, \gamma^{(p)}$ (рис. 1, 2). Будем рассматривать лишь половину цепи ($p=30$ — это ее середина, стрелками на рисунках отмечены положения двойных связей). В хорошем растворителе, $\epsilon/RT=0$, параметры порядка $V^{(p)}$ простых связей, непосредственно примыкающих к двойным, меньше, чем у двойных (и вообще меньше, чем у соседей, $V^{(p-1)}$ и $V^{(p+1)}$), в противоположность соотношению между этими величинами, наблюдающемуся у транс-изомеров [36], но флуктуации ориентаций каждой связи данной повторяющейся единицы макромолекулы любого из цис-полиенов становятся всё (соответственно) слабее с изменением местоположения от концов к центральной части цепи; ранее аналогичный вывод был сделан при исследовании ПМ [35] и транс-полиенов [36]. Таким образом, тенденция увеличения параметра $V^{(p)}$ связи данного типа с передвижением к середине цепи в хороших растворителях, при прочих равных условиях связанных с удлинением свободных «хвостов», должна быть типична для сравнительно коротких полимерных цепочек, хотя конкретная ее реализация может существенно зависеть от стереохимической структуры. Более того, экспериментальное исследование (методом ЯМР) даже значительно более длинных полимерных цепочек (~ 40 —1000 повторяющихся единиц цепи ПС) обнаруживает рост эффективного времени корреляции τ углерода при изменении его местоположения от концов к центру цепи [44].

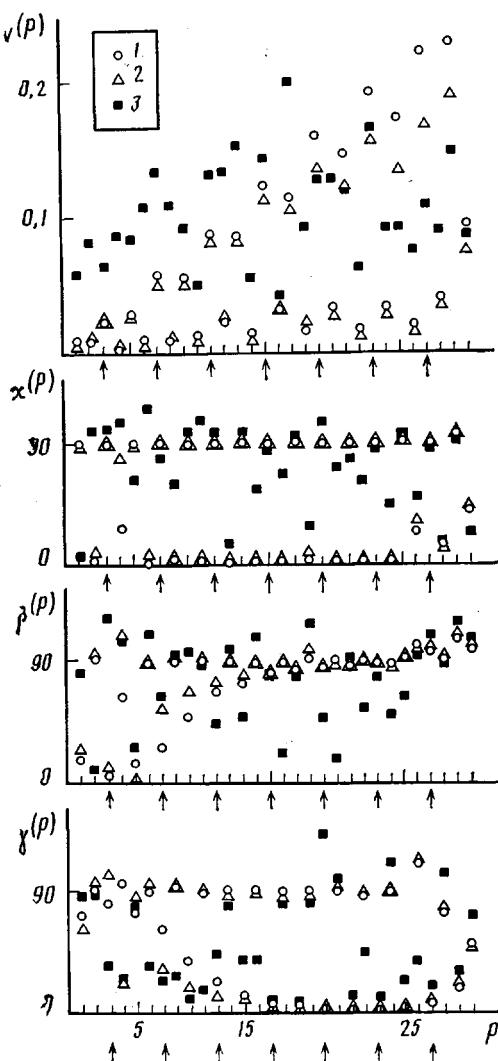


Рис. 1. Параметры порядка $V^{(p)}$ связей и углы, определяющие ориентацию директоров связей 1–30 макромолекулы 1,4-цис-полибутадиена (углеродных атомов 61, номер связи $P=30$ – это середина цепи) относительно ее главных упорядоченных осей инерции ($\alpha^{(p)}$ – угол с осью ξ_1 , $\beta^{(p)}$ – с осью ξ_2 , $\gamma^{(p)}$ – с ξ_3 ; пояснения в тексте) в условиях атермического раствора (1), θ -условиях (2) и плохого растворителей (3); соответственно $\epsilon/RT = 0$ (1), 0,076 (2) и 0,200 (3). $T=403$ К

В молекуле цис-ППН (рис. 2) параметры порядка почти всех простых связей аномально (по сравнению с остальными цепочками) малы. Очевидно, эта их ориентационная свобода, как и малый температурный коэффициент размеров этой цепи [38], может иметь определенное прикладное значение (низкомолекулярные аналоги цепи цис-ППН, например, играют ключевую роль в функционировании биологических мембран [45]). В θ -условиях для 1,4-цис-ПБД картина качественно сохраняется, а в цепи цис-ППН изменения уже существенны, поскольку θ -условия реализуются для нее при наибольших ϵ_0 . В плохом растворителе абсолютные величины $V^{(p)}$ резко возрастают, но характер неэквивалентности флюктуационного режима разных связей обусловлен теперь различиями в локальном окружении каждой связи – оно создается дальними по цепи связями. При глобулизации различных полимерных цепей в сильно разбавленных растворах действительно экспериментально наблюдается резкое уменьшение внутримолекулярной локальной подвижности [46]. Конкретные количественные значения при $\epsilon/RT=0,20$ (рис. 1, 2) отражают, строго говоря, скорее тенденции изменения их с ростом ϵ .

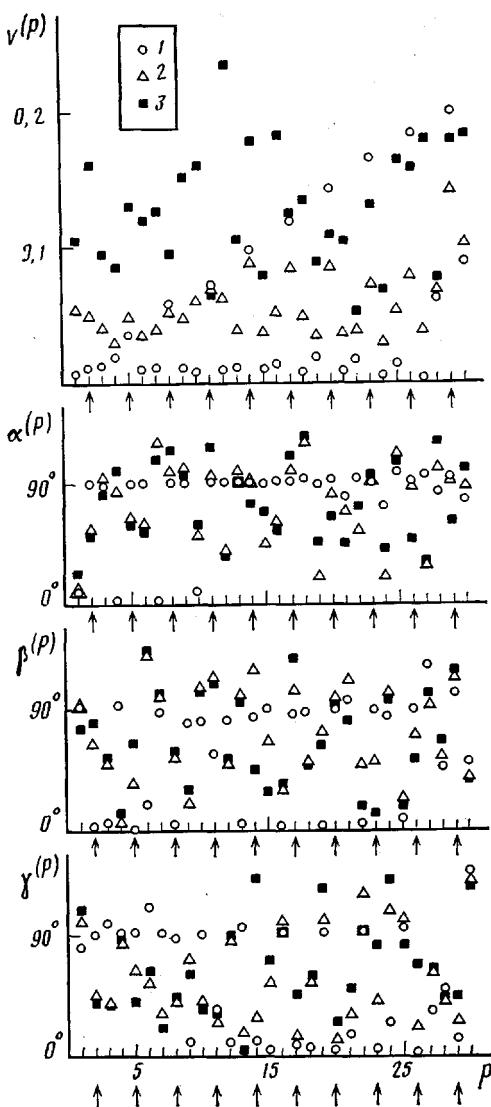


Рис. 2. Совокупность параметров порядка и углов, задающих ориентацию директоров связей 1–30 макромолекулы поли-*цис*-пропиленена в молекулярно-неподвижной системе координат (условия и обозначения те же, что и на рис. 1, но $\varepsilon_0/RT=0,109$ (2)).

Перейдем к ориентациям директоров связей. При $\varepsilon/RT=0$ в 1,4-*цис*-ПБД директоры всех двойных связей и не соседних с ними простых параллельны плоскости $\xi_3O\xi_2$ (так как при $p=1, 3, 5, 7, \dots, 29$ углы $\alpha^{(p)} \approx 90^\circ$ (рис. 1)) и, более того, у связей 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27 они ориентированы почти вдоль оси $O\xi_3$ (соответствующие углы $\beta^{(p)} \approx 90 \pm 10^\circ$, а $\gamma^{(p)}$ — от 0 до 5°). Директоры большинства простых связей, соседних с двойными, параллельны оси $O\xi_1$ (так как при $p=6, 8, 10, \dots, 24$ $\alpha^{(p)} \sim 0^\circ$, $\beta^{(p)} \approx \gamma^{(p)} \sim 90^\circ$). Таким образом, последовательность директоров связей цепи 1,4-*цис*-ПБД есть ломаная, вытянутая вдоль оси $O\xi_3$ (следуя направлению директоров двойных и промежуточных простых связей), изогнутая лишь в центре и постепенно вблизи концевых областей (следуя направлениям директоров связей ~ 26 –30 и соответственно связей 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13), так что при $p=1$ и 3 ее звенья близки уже к направлению $O\xi_2$.

В атермическом растворе в *цис*-ППН ориентация директоров двойных связей номер 14, 17, 20, 23, 26, 29 близка к оси $O\xi_3$ (их углы $\alpha^{(p)} \approx \beta^{(p)} \sim 90 \pm 10^\circ$, а $\gamma^{(p)}$ — от 0 до 10° (рис. 2)), а двойных связей 2, 5, 8 вблизи конца — уже к оси $O\xi_2$ (при $p=2, 5, 8$ $\alpha^{(p)} \approx \gamma^{(p)} \sim 90^\circ$, $\beta^{(p)} \sim 0^\circ$). Направле-

ния же директоров простых связей чередуются от почти перпендикулярного к директорам двойных до почти с ними совпадающего.

Можно отметить принципиальное сходство структур всех исследованных макромолекул (включая ПМ [35] и транс-полиены [36]) в атермических условиях: если условно поместить любую из последовательностей директоров связей в обтягивающий вдоль контура гибкий «шланг», то последний, так или иначе, оказывается согнутым в середине и вытянутым (направление $O\xi_3$), концы же — плавно разведенными в стороны. Разница между макромолекулами сводится к степени плавности изгибов — это вполне отвечает концепции эквивалентности разных моделей полимерной цепи в хороших растворителях (ввиду универсальности поведения полимерных клубков [47]).

В θ -условиях изгибы более резки, особенно в цепочке *цис*-ППН (цепи поджаты), а в плохом растворителе, при $\epsilon/RT=0,20$, каждая совокупность директоров специфически разориентирована — в зависимости от стереохимической структуры, как это отмечалось и ранее [35, 36].

Таким образом, предложенный способ «визуализации» цепочки в молекулярно-неподвижной системе координат дает весьма детальное дополнение традиционной «эллипсоидальной» аппроксимации ее формы (несколько «огрубляющей» картину в случае сравнительно коротких цепочек).

Автор благодарен Т. М. Бирштейн, А. Ю. Гросбергу и П. Г. Халатуру за обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuhn W. // Kolloid-Z. und Z. für Polym. 1934. V. 68. № 1. S. 2.
2. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. С. 147.
3. Šolc K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 1. P. 335.
4. Šolc K., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2756.
5. Šolc K. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 378.
6. Gobush W., Šolc K., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 1. P. 12.
7. Mazur J., Guttmann C. M., McCrackin F. L. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 872.
8. Rubin R. J., Mazur J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 12. P. 5362.
9. Rubin R. J., Mazur J. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 139.
10. Lal M., Spencer D. // The Applications of Computer Techniques in Chemical Research/Ed. Hepple P. L., 1972. P. 234.
11. Yoon D. Y., Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5366.
12. Šolc K. // Polymer News. 1977. V. 4. № 2. P. 67.
13. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687.
14. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2226.
15. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 440 с.
16. Mattice W. L., Skolnick J. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 863.
17. Mattice W. L., Napper D. H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1066.
18. Mattice W. L., Skolnick J. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1463.
19. Mattice W. L. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 5. P. 944.
20. Mattice W. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 3. P. 732.
21. Mattice W. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7651.
22. Mattice W. L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 904.
23. Павлов А. С., Марченко Г. Н., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г., Храпковский Г. М., Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2319.
24. Theodorou D. N., Suter U. W. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1206.
25. Bishop M., Saltiel C. J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 10. P. 6594.
26. Bishop M., Michel J. P. J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 2. P. 1059.
27. Bishop M., Michel J. P. J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 10. P. 5961.
28. Bishop M., Saltiel C. J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 11. P. 6728.
29. Bishop M., Saltiel C. J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 6. P. 3976.
30. Aronowitz J. A., Nelson D. R. // J. phys. 1986. T. 47. № 9. P. 1445.
31. Rudnick J., Gaspari G. // J. Phys. A. Math. Gen. 1986. V. 19. № 4. P. L191.
32. Rudnick J., Beldjenna A., Gaspari G. // J. Phys. A. Math. Gen. 1987. V. 20. № 4. P. 971.
33. Gaspari G., Rudnick J., Beldjenna A. // J. Phys. A. Math. Gen. 1987. V. 20. № 11. P. 3393.
34. Rudnick J., Gaspari G. // Science. 1987. V. 237. № 4813. P. 384.
35. Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 551.
36. Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 129.
37. Дашевский В. Г., Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
38. Рабинович А. Л., Дашевский В. Г., Рипатти П. О. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1697.
39. Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3.

40. Danusso F., Moraglio G., Gianotti G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 51. P. 475.
 41. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y., 1971. P. 252.
 42. Халагур П. Г. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 8. С. 1988.
 43. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1700.
 44. Lickfield G. C., Savitsky G. B., Beyerlein A. L., Spencer H. G. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 396.
 45. Рабинович А. Л., Рипатти П. О., Дащевский В. Г. // Биофизика. 1985. Т. 30. № 5. С. 802.
 46. Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. С. 184.
 47. Лишиц И. М., Гросберг А. Ю., Ходлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.

Институт биологии
Карельского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
19.04.89

A. L. Rabinovich

**APPLICATION OF THE CONTINUUM MODEL
TO STUDY LOCAL STRUCTURAL PROPERTIES AND SHAPE
OF 1,4-*cis*-POLYBUTADIENE AND POLY-*cis*-PROPENYLENE
CHAINS IN SOLUTIONS**

Summary

1,4-*cis*-polybutadiene and poly-*cis*-propenylene chains of the 61 C atoms length have been studied by the Monte Carlo method taking into account the continuous conformations spectrum, paired mutual dependence and retardation of internal rotations and excluded volume. The coordinates system is immobile with beginning in the mass centre and axes along the main axes of the gyration tensor. The components of the radius and square radius of gyration, gyration moments and parameters of the order and orientation of directors of C-C bonds of both chains have been calculated. The results are compared with results of calculations for polymethylene, 1,4-*trans*-polybutadiene and poly-*trans*-propenylene obtained earlier. Parameters of the order of *cis*-double bonds in good solvents are higher than of both simple ones close to them. The parameters of the order of the bond of any type increase from the ends to the centre of a chain. The envelopes of the sequence of the bonds directors for any chain in a good solvent have a bend in the middle and are elongated with ends smoothly moved apart. In poor solvents parameters of the order for bonds sharply increase.