

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 2

1963

## КОНФОРМАЦИИ ИЗОТАКТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн*

За последние годы синтезировано и исследовано большое число изотактических полимеров винилового ряда [1, 2], а также полиальдегидов [3, 4]. Рентгенографический анализ показал, что все эти полимеры кристаллизуются в виде спиралей, содержащих 3—4 мономерные единицы в витке. В таблице приведены параметры спиралей и углы внутреннего вращения для ряда изотактических полимеров типа  $(-\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$  и  $(-\text{O} - \text{CHR} -)_n$ .

На основе качественных соображений Птицын и Шаронов [5], Банн [1], Натта [6] пришли к выводу, что конформации цепей в кристаллическом состоянии определяются в основном внутримолекулярными взаимодействиями. Отсюда авторы работы [5] заключили, что в статистически свернутых молекулах должен сохраняться одномерный ближний порядок, соответствующий одномерному дальнему порядку в кристалле. Полуколичественный расчет внутримолекулярных взаимодействий, проведенный одной из нас [7] для полимеров типа  $(\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$ , и строгий расчет для полипропилена [8] показал, что кристаллические конформации мономерных единиц или близкие к ним действительно являются единственными возможными для рассматриваемых полимеров.

Нарушение одномерного порядка в статистически свернутых молекулах в принципе может происходить либо за счет крутильных колебаний звеньев [9], либо путем поворотной изомеризации [10, 11], либо при одновременном действии обоих механизмов. Расчет характеристик макромолекул в растворе [12—14] (размеры, дипольные моменты) и его сравнение с экспериментом показали, что статистическое закручивание макромолекул осуществляется в основном за счет поворотной изомеризации. Из сравнения поворотно-изомерной теории размеров и дипольных моментов изотактических молекул, предполагающей, что все мономерные единицы характеризуются углами внутреннего вращения  $(0^\circ, 120^\circ)$  или  $(-120^\circ, 0^\circ)$  с экспериментальными данными или изотактического полистирола, было найдено, что молекулы в растворе представляют собой отрезки правых и левых спиралей средней длиной в 4 мономерные единицы и что средняя энергия стыка спиралей составляет 600 кал/моль [7, 12, 14].

Целью настоящей работы является количественная оценка взаимодействий в изотактических поливиниловых молекулах в кристаллическом состоянии и в растворе с помощью эмпирических потенциалов межмолекулярного взаимодействия для непосредственного определения роли крутильных колебаний и поворотной изомеризации в статистическом закручивании цепи. Вместе с тем будут рассмотрены также взаимодействия в молекулах полиальдегидов в кристаллическом состоянии и показано, что конформации молекул и в этом случае определяются внутримолекулярными взаимодействиями.

**Кристаллическая структура изотактических полимеров.** Полипропилен. Внутримолекулярная энергия изотактического полипропилена для всевозможных углов внутреннего вращения была рассчитана в работе [8], где было показано, что минимум энергии соответствует углам внутреннего вращения, близким к значениям  $(0^\circ, 120^\circ)$  или  $(-120^\circ, 0^\circ)$ . При этом предполагалось, что валентный угол равен  $112^\circ$ . Однако авторы работы [8] не дали детальной характеристики формы и глубины потенциальной ямы вблизи минимума, в то время как этот вопрос представляет значительный интерес, в частности, для исследования роли крутильных колебаний в статистически свернутых молекулах в растворе.

Нами была рассчитана энергия мономерного звена кристаллического полипропилена в области изменения углов внутреннего вращения  $-30^\circ <$

$\phi_1 < 20^\circ$ ;  $80^\circ < \phi_2 < 140^\circ$  (см. рис. 1). При этом мы учитывали также вращение в привеске вокруг связей  $C_2 - R_1$  и выбирали для каждой конформации угол поворота  $\phi_1$ , отвечающий минимуму энергии всей системы. При расчете использованы стандартные значения длин связей:  $C-C = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $C-H = 1,09 \text{ \AA}$ . Валентный угол  $C-C-C$  в главной цепи предполагается равным  $109^\circ 30'$  и  $114^\circ$ , валентные углы в привесках — тетраэдрическими.

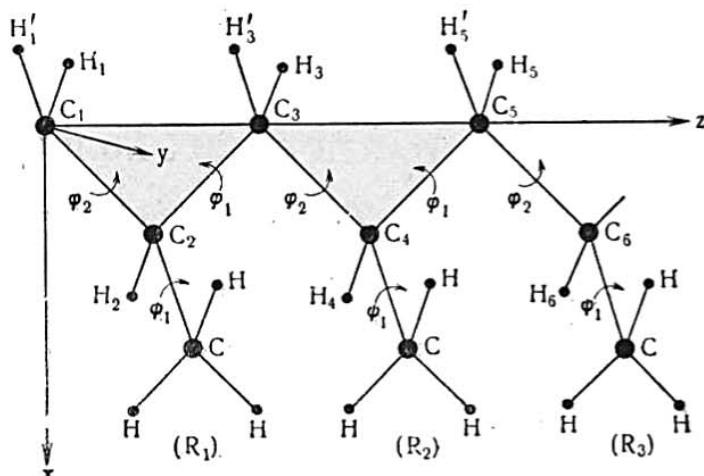


Рис. 1. Изотактический полипропилен  
Положительные направления углов указаны стрелками

Расчет энергии системы производился по формуле:

$$U(\phi_1\phi_2\psi_1) = 1,5(3 - \cos 3\phi_1 - \cos 3\phi_2 - \cos 3\psi_1) + \sum_{i,k} U_{i,k}(r_{i,k}), \quad (1)$$

где первый член описывает эффект ориентации связей, а второй — стерические взаимодействия атомов [15].

Для расчетов стерических взаимодействий  $C-C$  мы использовали довольно близкие друг к другу потенциалы Бартелла [16] и Китайгородского [17]. Потенциалы  $H-H$  Хилла [18], Бартелла [16] и Китайгородского [17] отличаются сильнее. Можно думать, что потенциал Хилла дает несколько заниженные значения энергий, а потенциал Бартелла при тех же расстояниях — несколько завышенные [19]. Поэтому при расчете стерических взаимодействий  $H-H$  и  $C-H$  мы брали потенциалы Хилла и Бартелла и усредняли полученные значения энергий.

Результаты расчета приведены на рис. 2, а и б для тетраэдрических валентных углов и углов  $114^\circ$  соответственно. Видно, что раскрытие валентного угла до значения, отвечающего экспериментально найденному [1, 2], понижает энергию молекулы. Дополнительный вклад в энергию за счет раскрытия валентного угла до  $114^\circ$  составляет не более 0,4 ккал/моль [17]. Следует отметить также, что положение минимума энергии зависит от величины валентного угла и соответствует углам внутреннего вращения ( $0^\circ, 120^\circ$ ) для валентного угла  $114^\circ$  и ( $-20^\circ, 100^\circ$ ) для тетраэдрического угла. То обстоятельство, что конформация  $(0^\circ, 120^\circ)$  не является наиболее выгодной при тетраэдрическом валентном угле, вызвано наличием сильного взаимодействия  $H_2-H_5'$  (см. рис. 1), равного приблизительно 1,5 ккал/моль. При раскрытом валентном угле возрастаёт относительная роль эффекта ориентации связей, для которого наиболее выгодной является конформация  $(0^\circ, 120^\circ)$ .

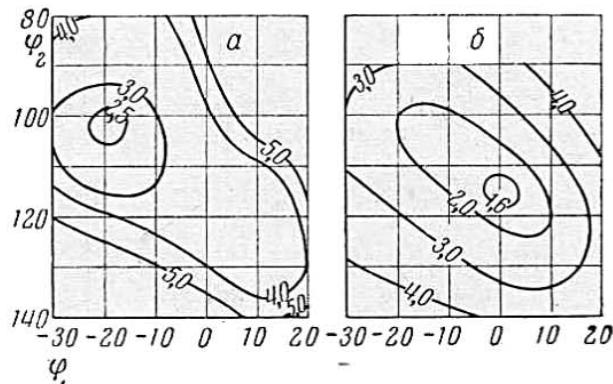
В обоих случаях дно потенциальной ямы довольно плоское, поэтому может легко осуществляться переход одних конформаций в другие. Связанная с этим перестройка спирали наблюдалась экспериментально [20].

Все полученные результаты относятся к любым полимерам винилового ряда с ветвлением у далеких (начиная с 3-го) атомов привесков.

Полиацетальдегид. При расчетах поливиниловых молекул мы основывались на результатах исследования для соответствующих низкомолекулярных соединений [15, 19]. Подобного рода исследования для молекул типа  $\text{H}(-\text{CHR}-\text{O}-)_n\text{H}$  ранее не проводились. Простейшей молекулой указанного типа является метиловый спирт  $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ .

Рис. 2. Зависимость энергии мономерной единицы изотактического полипропилена от углов внутреннего вращения: *a* — при тетраэдрических валентных углах в главной цепи; *b* — при валентных углах в главной цепи, равных  $114^\circ$ .

Цифры на кривых — значения энергии в ккал/моль



$120^\circ$ ) является резко невыгодной. Это объясняется прежде всего сильными взаимодействиями  $H_2 - O_5$  и  $R_1 - H_2$ . Положение минимума приближенно отвечает конформации ( $-30^\circ, 100^\circ$ ), что согласуется с экспериментом [3, 4] (см. таблицу). Дно ямы менее плоское, чем в случае полипропилена.

Полимеры с разветвленными привесками. Мы провели детальный расчет всех взаимодействий в молекулах поли-4-метил-

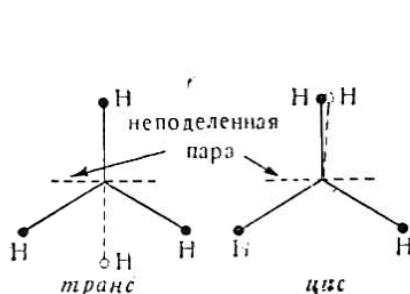


Рис. 3. Поворотные изомеры метилового спирта

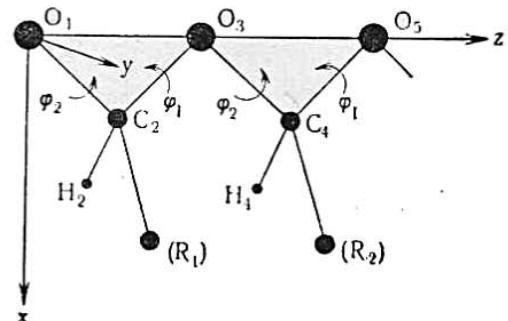


Рис. 4. Схематическое изображение изотактического полиальдегида

пентена-1 ( $-\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub> и поли-3-метилбутена-1 ( $-\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub> при тетраэдрических валентных углах в главной цепи и в привесках. При этом мы предполагали возможность вращения в привесках на углы  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_3$  (см. рис. 6, а и б).

Расчет показывает, что в обоих случаях существенным является взаимодействие  $H_1 - H_4$ . Аналогичное взаимодействие в полипропилене не играло такой роли вследствие вращения вокруг связи  $C_2 - R_1$  на угол  $\psi_1 \approx 10-20^\circ$ . В полимерах с ветвлением у второго атома привесков взаимодействия  $\tilde{H}_{31} - H_1$ ,  $\tilde{C}_{32} - H_1$ ,  $\tilde{C}_{32} - H_2$  разрешают только определенные области изменения углов  $\psi_1$  и  $\psi_3$ , в частности  $\psi_1 < -10^\circ$ . Это делает резко невыгодной конформацию ( $0^\circ, 120^\circ$ ).

Энергетическое рассмотрение всех взаимодействий показывает, что минимуму энергии поли-4-метилпентена-1 отвечают углы  $\psi_1 = -20^\circ$ ,  $\psi_3 = -10^\circ$ ,  $\varphi_1 = -15^\circ$ ,  $\varphi_2 = 110^\circ$  (ср. таблицу). В полимерах с вет-

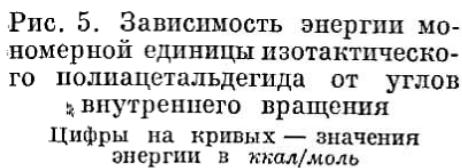


Рис. 5. Зависимость энергии мономерной единицы изотактического полиацетальдегида от углов внутреннего вращения  
Цифры на кривых — значения энергии в ккал/моль

влением у 1-го атома привеска существенны взаимодействия  $\tilde{H}'_2 - H_3$ ,  $\tilde{H}'_3 - H_1$  и  $\tilde{H}'_3 - H_2$ , определяющие допустимую область изменения углов внутреннего вращения в привесках  $\psi_1 < -10^\circ$ ,  $\psi_2 < 20^\circ$ ,  $\psi_3 < 10^\circ$ . Расчет показывает, что для поли-3-метилбутена-1 наиболее выгодной является конформация ( $-25^\circ, 100^\circ$ ) (ср. таблицу). Таким образом, в полимерах с разветвленными привесками кристаллические конформации мономерных единиц также определяются внутримолекулярными взаимодействиями; при этом существенную роль играет согласованность углов внутреннего вращения в привесках и в главной цепи.

Как показывает расчет, в полиальдегидах с разветвленными привесками в приближении изолированной молекулы изменения конформаций по сравнению с конформациями для полиацетальдегида не будет, так как взаимодействие  $\tilde{H}_2'' - O_3$  не запрещает  $\psi_1 = 0$ .

Параметры спиралей для изотактических макромолекул в кристалле

Полимер	Структура мономерных единиц	Углы внутреннего вращения		Тип спирали
		$\varphi_1$	$\varphi_2$	
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$	0°	120°	3 <sub>1</sub>
Поли- $\alpha$ -бутил	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	0°	120°	3 <sub>1</sub>
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$	0°	120°	3 <sub>1</sub>
Поли-5-метилгексен-1	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0°	120°	3 <sub>1</sub>
Поли-5-метилгептен-1	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0°	120°	3 <sub>1</sub>
Поли-3-фенилпропен-1	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0°	120°	3 <sub>1</sub>
Поли-3-метилбутен-1	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-24°	96°	4 <sub>1</sub>
Поли- <i>o</i> -метилстирол	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	0°	90°	4 <sub>1</sub>
Поли- $\alpha$ -ванилнафталин	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3$	0°	90°	4 <sub>1</sub>
Поливинилциклогексен	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_2$	-29°	97°	4 <sub>1</sub>
Поли-4-метилпентен-1	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-13°	110°	7 <sub>2</sub>
Поли-4-метилгексен-1	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}\right)$	-13°	110°	7 <sub>2</sub>
Полиацетальдегид	$-\text{O}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$	-45°	95°	4 <sub>1</sub>
Полипропионовый альдегид	$-\text{O}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45°	95°	4 <sub>1</sub>
Поли- <i>n</i> -масляный альдегид	$-\text{O}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45°	95°	4 <sub>1</sub>
Поли-изомасляный альдегид	$-\text{O}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-35°	97°	4 <sub>1</sub>
Поливалериановый альдегид	$-\text{O}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-35°	97°	4 <sub>1</sub>
Поли- <i>m</i> -метилстирол	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	—	—	11 <sub>3</sub>

Можно думать, что незначительная разница в углах внутреннего вращения различных полиальдегидов вызывается межмолекулярной упаковкой.

Конформации молекул изотактических полимеров в статистически свернутом состоянии. Как уже указывалось, в работах [5, 7, 12] был сделан вывод, что в статистически свернутых макромолекулах должен иметь место одномерный близкий порядок, соответствующий одномерному дальнему порядку в кристаллах, и что в нарушении порядка существенную роль играет поворотно-изомерный механизм.

Рассмотрим энергию всевозможных конформаций пар мономерных

единиц для случая полипропилена. Кристаллической структуре мономерных единиц полипропилена отвечают следующие конформации:

- 1)  $(0^\circ, 120^\circ)$   $(0^\circ, 120^\circ)$ ; 2)  $(-120^\circ, 0^\circ)$   $(-120^\circ, 0^\circ)$ ;
- 3)  $(-120^\circ, 0^\circ)$   $(0^\circ, 120^\circ)$ ; 4)  $(0^\circ, 120^\circ)$   $(-120^\circ, 0^\circ)$ .

Конформации 1) и 2) являются эквиэнергетическими. Их энергия составляет приблизительно 3,5 ккал/моль. Конформация 3) имеет несколько большую энергию 4,0 ккал/моль, так как в этом случае запрещено вращение вокруг связи  $C_4 - R_2$  в привеске.

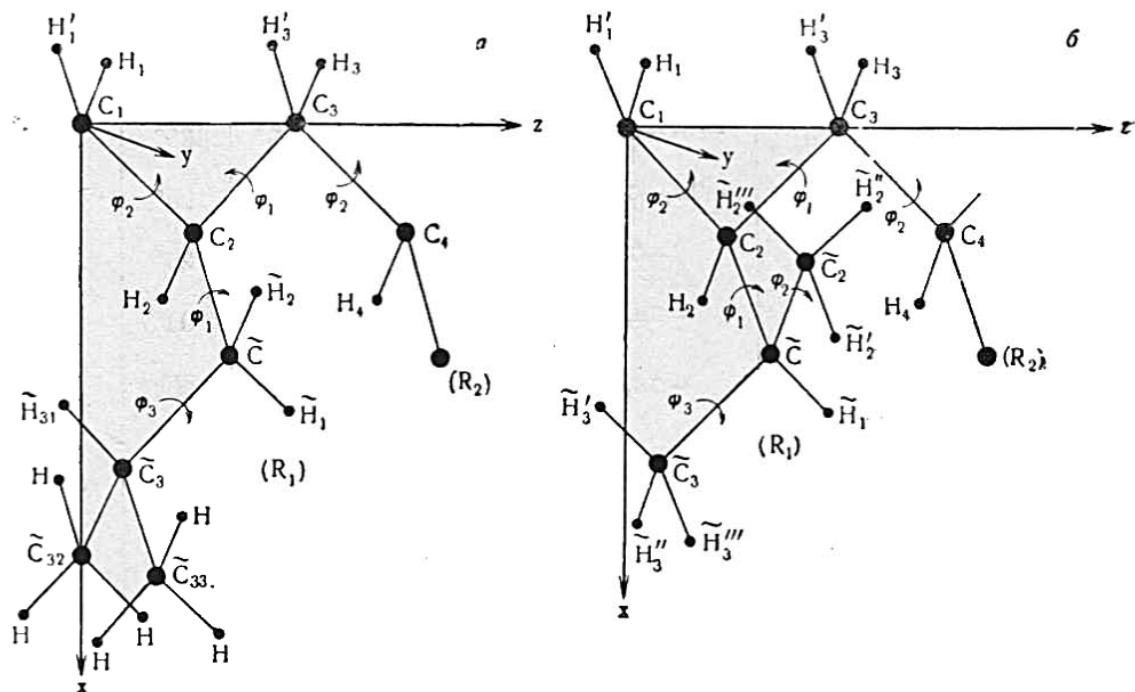


Рис. 6. Мономерное звено поли-4-метилпентена-1 (а) и поли-3-метилбутена-1 (б)

Расчет, проведенный как при тетраэдрическом, так и при раскрытом до  $114^\circ 30'$  валентном угле, показывает, что конформация  $(0^\circ, 120^\circ)$   $(-120^\circ, 0^\circ)$  является стерически резко невыгодной в силу взаимодействий 4-го порядка \*  $H_2 - H_6$  и  $H_{R_1} - H_{R_2}$ ; расстояние между этими атомами в приведенных единицах (отношение расстояния к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов) равно  $\tilde{r} = 0,31$  при тетраэдрическом валентном угле. Кроме того, существенным оказывается взаимодействие 3-го порядка  $H_2 - C_6$  ( $\tilde{r} = 0,61$ ). Поэтому в случае 4) следует исследовать несколько отличающиеся от кристаллических конформации.

Для взаимодействий 4-го порядка с учетом принципа скрещенных связей при валентном угле, раскрытом до  $114^\circ$ , возможными оказываются следующие близкие к 4) конформации  $(0^\circ, 95^\circ)$   $(-95^\circ, 0^\circ)$ ;  $(-5^\circ, 95^\circ)$   $(-95^\circ, 5^\circ)$ ;  $(-5^\circ, 95^\circ)$   $(-95^\circ, 0^\circ)$ ;  $(0^\circ, 90^\circ)$   $(-90^\circ, 0^\circ)$ . Учет взаимодействий 2-го порядка показывает, что энергетически наиболее выгодной является конформация  $(-5^\circ, 95^\circ)$   $(-95^\circ, 5^\circ)$ . Ей соответствует энергия порядка 6,5 ккал/моль.

Если раскрыть валентный угол до  $120^\circ$ , то для взаимодействий 4-го порядка разрешены конформации  $(-10^\circ, 100^\circ)$ ,  $(-100^\circ, 10^\circ)$ ;  $(-20^\circ, 100^\circ)$   $(-100^\circ, 20^\circ)$ , которые для взаимодействий 2-го порядка выгоднее, чем конформации  $(-5^\circ, 95^\circ)$ ,  $(-95^\circ, 5^\circ)$  (см. рис. 2, б). Проигрыш энергии на раскрытие 4-х валентных углов до  $120^\circ$  составляет 2,5 ккал/моль. Повидимому, это значение несколько занижено, так как при отклонении угла от равновесного положения на  $10^\circ 30'$  вряд ли можно пользоваться при-

\* Порядок взаимодействия определяется числом углов внутреннего вращения, от которых это взаимодействие зависит.

ближней формулой [17]. С учетом взаимодействий 2-го, 4-го порядка и принципа скрещенных связей наиболее выгодной является конформация ( $-10^\circ$ ,  $100^\circ$ ) ( $-100^\circ$ ,  $10^\circ$ ), энергия которой составляет приблизительно 6,0 ккал/моль. По-видимому, при осуществлении конформации типа 4) достигается компромисс между взаимодействиями 2-го и 4-го порядка принципом скрещенных связей и деформацией валентных углов. Энергия такой конформации имеет порядок 6–7 ккал/моль.

Средняя энергия, приходящаяся на стык между спиральными участками в статистически свернутой макромолекуле, равна [7, 12, 14]

$$\Delta U = \frac{1}{2} (U^{(3)} + U^{(4)} - U^{(1)} - U^{(2)}), \quad (3)$$

где  $U^{(\alpha)}$  ( $\alpha = 1, 2, 3, 4$ ) — энергия конформации  $\alpha$  пары мономерных единиц. Подставляя найденные значения, находим  $\Delta U$  1,5 ккал/моль. Соответственно среднее число мономерных единиц в регулярном спиральном участке цепи [7, 12, 14]

$$v = 1 + e^{\Delta U / kT} \quad (4)$$

оказывается равным  $v \approx 15$ .

Настоящий расчет показывает, что поворотная изомерия играет существенную роль в статистическом закручивании макромолекул, как это было предсказано Волькенштейном [10, 11]. В то же время поворотная изомеризация не является единственной причиной нарушения одномерного порядка. Как отмечалось во введении, сравнение с экспериментом поворотно-изомерной теории размеров и дипольных моментов изотактических макромолекул дало значения  $\Delta U = 600$  ккал/моль,  $v \approx 4$  [7, 12, 14]. Тот факт, что эти значения меньше непосредственно рассчитанных в настоящей работе, свидетельствует о том, что крутильные колебания звеньев у положений равновесия также вносят некоторый вклад в статистическое закручивание молекул. Действительно, как было показано в предыдущем разделе, дно потенциальных ям вблизи минимумов, отвечающих кристаллическим конформациям мономерных единиц, довольно плоское, и можно ожидать почти свободных колебаний звеньев в интервале углов  $\varphi_1, \varphi_2 \sim 20^\circ$  (см. рис. 2, а и б).

Мы благодарим М. В. Волькенштейна и О. Б. Птицына за интерес к работе и ценные указания.

### Выводы

1. Рассчитана энергия внутреннего вращения в мономерном звене полипропилена, полиацетальдегида и их замещенных с разветвленными привесками. Показано, что кристаллическая конформация определяется внутримолекулярными взаимодействиями. Потенциальные поверхности вблизи минимумов, отвечающих кристаллической конформации, довольно плоские в интервале углов до  $20^\circ$ . Установлена согласованность вращений в главной цепи и в привесках.

2. Получены следующие возможные конформации изотактического полипропилена в статистическом свернутом состоянии: ( $0^\circ, 120^\circ$ ) ( $0^\circ, 120^\circ$ ); ( $-120^\circ, 0^\circ$ ) ( $-120^\circ, 0^\circ$ ); ( $-120^\circ, 0^\circ$ ); ( $0^\circ, 120^\circ$ ); ( $-5^\circ, 95^\circ$ ) ( $-95^\circ, 5^\circ$ ). Показано, что статистическая закрученность макромолекул в растворе определяется в значительной степени поворотной изомеризацией.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
11 IX 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc., № 25, 95, 1958.
2. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
3. G. Natta, Atti Acc. Naz. Lincei. Rend. Sci., 28, 8, 1960.
4. G. Natta, Atti Acc. Naz. Lincei Rend. Sci., 28, 18, 1960.

5. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов. Ж. техн. физики, **27**, 2762, 1957; **34**, 298, 1959.
  6. G. Natta, R. Corradini, J. Polymer Sci., **34**, 29, 1959.
  7. Т. М. Бирштейн, Диссертация, ИВС АН СССР, 1960.
  8. G. Natta, R. Corradini, P. Ganis, Makromolek. Chem., **39**, 238, 1960.
  9. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., **9**, 1094, 1939.
  10. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, **78**, 879, 1951; Ж. физ. химии, **26**, 1072, 1952.
  11. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
  12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, **29**, 1048, 1959.
  13. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолекул. соед., **2**, 628, 1960.
  14. Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., **52**, 77, 1961.
  15. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн, Ж. структ. хим., **2**, 469, 1961.
  16. L. Bartell, J. Chem. Phys., **32**, 827, 1960.
  17. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, **137**, 116, 1961.
  18. T. Hill, J. Chem. Phys., **16**, 399, 938, 1948.
  19. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн, Ж. структ. хим., **2**, 346, 1961.
  20. G. Natta, R. Corradini, J. Polymer Sci., **39**, 29, 1959.
  21. E. Ivash, D. Dennison, J. Chem. Phys., **21**, 1804, 1953.
  22. H. A. Stuart, Die Struktur des freien Molekuls, 1952, B. 1, Springer Verlag.
- 

## CONFORMATION OF ISOTACTIC POLYMERS

*N. P. Borisova, T. M. Birshtein*

### S u m m a r y

The intramolecular interactions in isotactic polyvinyl molecules in the crystalline-state and in solution, as well as isotactic polyaldehydes in the crystalline state have been investigated with the aid of the earlier determined interaction potentials between non-bonded atoms. It has been shown that the crystalline conformations of the molecules are determined by the intramolecular interactions. The statistical coiling of the macromolecules in solution are determined to a considerable extent by their rotatory isomerization. Polypropylene molecules in solution should consist of right and left handed helices, somewhat distorted by twisting vibrations, and containing about 15 monomeric units. The mean energy of the junction between helices is 1.5 kcal/mole.

---