

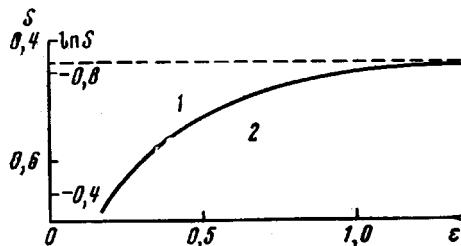
## ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Наджимутдинов, Х. У. Усманов, А. А. Сарымсаков, ВИНИТИ, Деп. № 3706—71 от 22.XI.1971.
  2. K. Bredereck, Tetrahedron Letters, 8, 695, 1967.
  3. Р. Г. Крылова, В. А. Арипханов, О. П. Голова, Высокомолек. соед., Б11, 163, 1969.
- 

УДК 541.64:532.7

### О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

В работе [1] методом Монте-Карло исследовали образование внутримолекулярной компактной структуры (внутримолекулярной конденсации) при росте энергии притяжения между звенями модельной цепи, контактирующими в пространстве. Мы показали, что для короткой цепи, обладающей вторичной структурой, т. е. содержащей неупорядоченные гибкие (клубкообразные) и упорядоченные жесткие (например, спиральные) участки, протяженность которых  $n$  и степень линейной упорядоченности  $\theta$  определяли параметрами Зимма — Брэгга  $S$  и  $\sigma$  [2], существует два типа компактных структур: структура 1 с практически нулевой степенью упорядоченности  $\theta \approx 0$  и кристаллоподобная структура 2 с высокой степенью линейной ( $\theta \approx 1$ ) и пространственной упорядоченности. Полученный результат аналогичен результату теории, развитой



Кривая равновесия фаз для структур 1 и 2. Пунктир — критическое значение  $S$

Флори [3] для анализа блочного состояния полимеров, характеризующихся слабой линейной кооперативностью ( $\sigma \approx 1$ ). Очевидно, что эффекты упаковки и упорядочения цепей должны играть сходную роль как при межмолекулярной (происходящей при увеличении плотности системы), так и при внутримолекулярной (происходящей при увеличении энергии притяжения  $\epsilon$ ) конденсации. Однако существующие аналитические теории внутримолекулярных переходов клубок — глобула не учитывают этих эффектов.

Мы построили аналитическую теорию внутримолекулярной компактной структуры цепей с сильной линейной кооперативностью ( $\sigma'' \leq 0,01$ ) с учетом эффектов упаковки. Свободная энергия макромолекулы в компактном состоянии при фиксированном значении  $\epsilon$  может быть с хорошим приближением представлена в виде:  $F = F_1(\theta, n) + F_2(\theta, n, \rho, \gamma)$ , где  $F_1$  — свободная энергия развернутой макромолекулы (при  $\epsilon=0$ ), зависящая от характеристик вторичной структуры  $\theta$  и  $n$ ;  $F_2$  — свободная энергия дальних взаимодействий, полученная методами [3—5], зависящая также от средней плотности системы  $\rho$  и параметра упорядоченности системы  $\gamma$ . При  $S < 1$  существует два минимума  $F$ , отвечающих устойчивым конденсированным состояниям макромолекулы: изотропной неупорядоченной структуре с  $\theta \approx 0$  (структуре 1) и плотноупакованному кристаллоподобному упорядоченному состоянию с  $\theta \approx 1$ ,  $\rho \approx 1$ ,  $\gamma \approx 1$  (структуре 2). На рисунке представлена кривая равновесия фаз для структур 1 и 2. Структура 2 образуется при увеличении  $\epsilon$ , только если константа равновесия между упорядоченной и неупорядоченной структурой в линейной цепи  $S$  пре-

вышает значение  $S_{kp}=4/9+0$  ( $\sigma$ ). В развернутой сильно кооперативной цепи при  $S<1$   $\theta\simeq 0$ . Таким образом, при внутримолекулярной конденсации макромолекул с сильной линейной кооперативностью возможно установление полной линейной упорядоченности (при условии  $S_{kp}<S<1$ ), не предсуществующей в развернутой цепи, в то время как полная упорядоченность в конденсированных некооперативных цепях возникает лишь в случае, когда в развернутых цепях существует ближний линейный порядок. Полученный вывод справедлив и для сильно кооперативных цепей в блочном состоянии.

*Т. М. Бирштейн, А. М. Ельяшевич, Л. А. Моргенштерн*

Поступило в редакцию  
23 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *T. M. Бирштейн, А. М. Ельяшевич, Л. А. Моргенштерн*, Высокомолек. соед., **B14**, 487, 1972.
2. *T. M. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
3. *P. Flory*, Proc. Roy. Soc., **A234**, 60, 1956.
4. *E. A. Di Marzio*, J. Chem. Phys., **35**, 658, 1961.
5. *A. Wulf, De Rocco*, J. Chem. Phys., **55**, 1, 1971.

УДК 541.64:547.315

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СТРОНЦИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИATORA

Ранее для инициирования анионной полимеризации гомогенные стронцийорганические инициаторы не применялись ввиду значительных трудностей при синтезе соединений стронция [1].

Нами обнаружено, что стронциевая соль димерного дианиона дифенилэтилена, получаемая подобно соответствующему барийорганическому инициатору [2] взаимодействием металлического стронция с 1,1-дифенилэтиленом, инициирует полимеризацию бутадиена, изопрена и стирола и их сополимеризацию как в эфирных, так и в углеводородных средах (таблица).

Рассмотрение полученных результатов показывает, что по своему стереорегулирующему действию в полимеризации диенов и по поведению в

#### Полимеризация и сополимеризация диеновых мономеров и стирола под действием стронцийорганического инициатора при 25°

Мономер	Раство- ритель	Выход поли- мера, %	Содержание звеньев, %				Содержа- ние сти- рола в со- полимере, мол. %
			цис-1,4	транс-1,4	1,2-	3,4-	
Бутадиен	Бензол	100	27	64	9	—	—
	ТГФ	50	16	47	37	—	—
Изопрен	Бензол	60	38	24	1	37	—
	ТГФ	25	23	22	4	51	—
Бутадиен (85 мол. %) + + стирол (15 мол. %)	Бензол	20	—	—	—	—	4,6