

УДК 539.199.541.65:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-ТОЛИЛМАЛЕИНИМИДА

*B. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова,  
П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова*

Конформационные свойства молекул N-замещенных полималеинимидов представляют особый интерес в свете изучения строения и гибкости цепных молекул лестничного и частично лестничного типа [1—3]. Наличие пятичленных имидных колец практически полностью затормаживает вращение вокруг половины валентных связей основной цепи молекулы полималеинимида, придавая ей строение полулеистничного полимера. В предыдущих работах [4—6] на примере полибутилмалеинимидов было показано, что такому строению соответствует повышенная жесткость макромолекуларной цепи, проявляющаяся как в увеличенных размерах макромолекул в растворе, так и в их большой положительной оптической анизотропии.

С целью выяснения вопроса о том, в какой мере эти свойства являются характерными для полималеинимидов с другими заместителями при азоте, в данной работе исследуются гидродинамические и оптические свойства растворов поли-*n*-толилмалеинимида (П-*n*-ТМИ).

Исследованные образцы и методика

Образец П-*n*-ТМИ был получен в результате твердофазной полимеризации под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ , а затем расфракционирован на восемь фракций методом дробного осаждения метанолом из 0,6%-ного раствора в хлороформе при 20°.

Проведены измерения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов диффузии  $D$  и седиментации  $[S]$  растворов семи фракций П-*n*-ТМИ в диметилформамиде (ДМФА) и двойного лучепреломления пяти фракций в бромоформе. Все измерения проводили при 21°.

Вязкость растворов измеряли в обычном вискозиметре Оствальда при градиенте скорости  $g \approx 1000 \text{ сек}^{-1}$ .

Коэффициенты диффузии растворов П-*n*-ТМИ в ДМФА определяли на поляризационном диффузометре [7]. Обработку экспериментальных данных проводили по методу площадей и максимальных ординат.

Скоростную седиментацию растворов проводили на ультрацентрифуге G-120 (Фирма МОМ, Венгрия) с поляризационно-интерферометрической приставкой [8, 9] при скорости вращения ротора 50 000 об/мин.

Измерения динамического двойного лучепреломления фракций П-*n*-ТМИ проводили в динамооптиметре с внутренним ротором [10] при ширине зазора 0,23 мм и длине оптического пути  $l = 3 \text{ см}$ .

## Полученные результаты

Зависимость приведенной вязкости  $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c = \eta_{\text{пр}} / c$  от концентрации  $c$ , полученная для различных фракций в диметилформамиде, представлена на рис. 1. Значения характеристических вязкостей  $[\eta]$ , полученные экстраполяцией прямых рис. 1 к нулевой концентрации, приведены в табл. 1.

Зависимость величины  $1/k = 1/4Dt$  ( $D$  — коэффициент диффузии) от времени диффузионного опыта для всех фракций в ДМФА при  $c = 0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$  представлена на рис. 2.

Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии  $D$  (определенная по наклонам прямых  $1/k = f(t)$ ) для всех фракций представлена на рис. 3. Зависимость  $D$  от  $c$  выражена весьма слабо, что обеспечивает надежную экстраполяцию прямых рис. 3 к значениям  $D_0$ , соответствующим предельному разбавлению ( $c \rightarrow 0$ ). Полученные таким образом значения приведены в табл. 1.

На рис. 4 приведена зависимость логарифма положения седиментационной границы  $x_m$  от времени центрифугирования для всех фракций П-*n*-ТМИ в ДМФА при  $c = 0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ .

Константы седиментации  $[S]$ , определенные по наклону прямых рис. 4, практически совпадают со значениями  $[S]_0$ , полученными экстраполяцией на нулевую концентрацию. Значения  $[S]_0$  приведены в табл. 1.

Молекулярные веса исследованных фракций (табл. 1) определены по формуле Сведберга

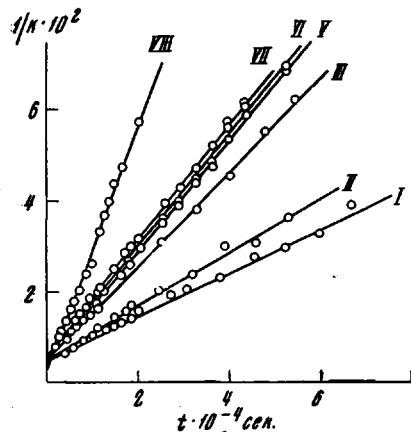


Рис. 2. Зависимость величины  $1/k$  от времени  $t$  для фракций П-*n*-ТМИ в диметилформамиде

$$M_{SD} = \frac{RT}{(1 - \bar{V}\rho)} \cdot \frac{[S]_0}{D_0}, \quad (1)$$

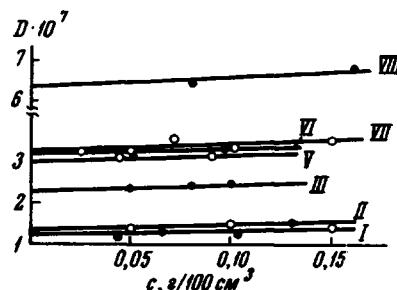


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии для фракций П-*n*-ТМИ в диметилформамиде

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура опыта по шкале Кельвина,  $\rho$  — плотность растворителя,  $\bar{V}$  — удельный парциальный объем, равный для П-*n*-ТМИ в ДМФА  $0,74 \text{ см}^3/\text{г}$ .

На рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости гидродинамических характеристик  $D_0$ ,  $[S]_0$  и  $[\eta]$  от молекулярного

веса  $M$ , которые могут быть описаны следующими выражениями:

$$[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-2} M^{0.7}, \quad D_0 = 3,47 \cdot 10^{-3} M^{-0.58}, \quad (2)$$

$$[S]_0 = 2,76 \cdot 10^{-14} M^{0.42}$$

В растворах П-*n*-ТМИ в бромоформе было обнаружено большое по величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление в потоке.

На рис. 6 представлена зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  растворов П-*n*-ТМИ в бромоформе от эффективного напряжения сдвига  $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$  для всех исследованных фракций и концентраций.

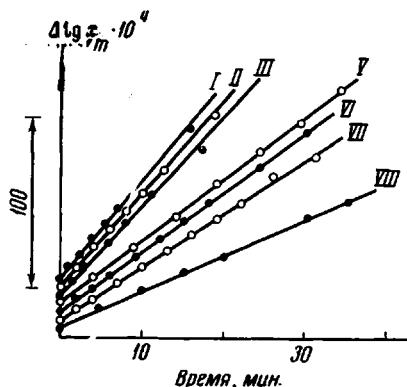


Рис. 4

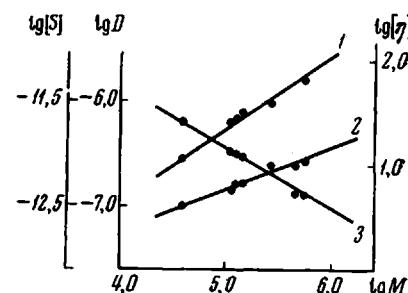


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $\Delta \lg x_m$  от времени для фракций П-*n*-ТМИ в диметилформамиде.  
Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  (1), коэффициентов седиментации  $[S]$  (2) и диффузии  $D$  (3) от молекулярного веса  $M$  (в двойном логарифмическом масштабе)

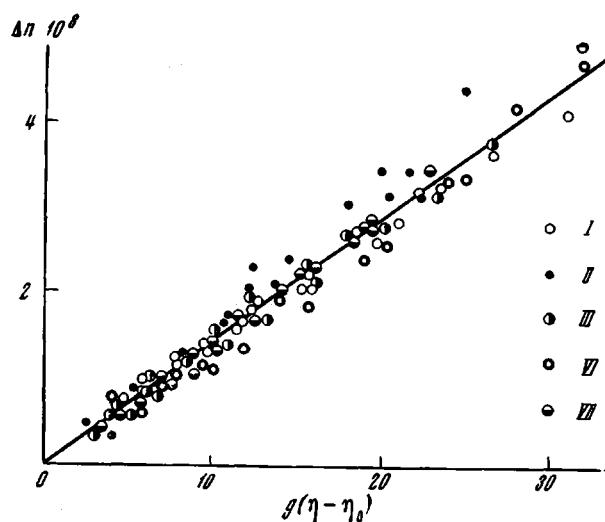


Рис. 6. Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для фракций П-*n*-ТМИ в бромоформе

В пределах погрешности опыта точки ложатся на одну прямую, что иллюстрирует отсутствие зависимости приведенной анизотропии  $\Delta n / \Delta \tau$  от концентрации и молекулярного веса и является характерным для гауссовых клубков [10].

В табл. 2 приведены значения величин  $[\eta] / [\eta]$ , полученные для разных фракций экстраполяцией приведенной анизотропии  $\Delta n / \Delta \tau$  к нулевой концентрации.

## Обсуждение результатов

Отклонение показателей степени при молекулярном весе от значения 0,5 в формулах системы (2) указывает на неидеальность растворов П-*n*-ТМИ в ДМФА.

Выполнение равенства  $b = (a + 1)$  [3], где  $a$  и  $b$  — показатели степени в уравнениях для вязкости и диффузии соответственно, свидетельствует о гидродинамической непротекаемости молекулярных клубков П-*n*-ТМИ.

Таблица 1  
Гидродинамические характеристики фракций П-*n*-ТМИ в диметилформамиде

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D_0 \cdot 10^7$	$[S]_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$A_0 \cdot 10^{10}$
I	0,63	1,25	8,5	5,6	2,63
II	0,45	1,35	7,9	4,8	2,43
III	0,38	2,25	7,5	2,7	3,17
V	0,31	3,00	5,3	1,4	3,23
VI	0,27	3,20	5,2	1,3	3,18
VII	0,25	3,30	4,6	1,1	3,03
VIII	0,11	6,40	3,1	0,4	3,15

Этот вывод согласуется с полученной величиной диффузионной постоянной  $A_0 = \eta_0 D_0 T^{-1} (M[\eta])^{1/2}$  (табл. 1), среднее значение которой равно  $(360 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  эрг, что близко к значению  $A_0$  для клубкообразных молекул с большим гидродинамическим взаимодействием [10].

С другой стороны, постоянство приведенной анизотропии растворов  $[\eta] / [n]$  в ряду фракций, отличающихся молекулярными весами (табл. 2)

Таблица 2  
Оптические характеристики фракций П-*n*-ТМИ  
в бромоформе

Фракция, №	$M \cdot 10^{-5}$	$[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$(a_i - a_\perp) \cdot 10^{25}$	$(a_\parallel - a_\perp) \cdot 10^3$
I	5,5	-14,3	-159	-10
II	4,8	-15,7	-175	-11
III	2,7	-14,2	-157	-10
VI	1,3	-13,5	-150	-9
VII	1,1	-14,6	-163	-10

означает, что отклонение от гауссовых свойств в гидродинамическом поведении (формулы системы (2)) вызвано эффектом исключенного объема, а не большой скелетной жесткостью молекулярных цепей и связанной с этим их частичной протекаемостью [1, 2].

Учитывая сказанное, для нахождения невозмущенных размеров молекул, соответствующих  $\theta$ -условиям, могут быть использованы зависимости  $D$  от  $M$  и  $[\eta]$  от  $M$  с применением построений, предложенных в работах [11–13].

Откладывая на оси  $kT / DM^{1/2}$  и  $[\eta] / M^{1/2}$  как функцию  $M^{1/2}$ , получаем прямые, отсекающие на оси абсцисс отрезки, равные  $P\eta_0\lambda(S/M_0)^{1/2}$  и  $\Phi\lambda^3(S/M_0)^{1/2}$  соответственно. Здесь  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена цепи,  $\lambda$  — проекция мономерного звена на направление цепи,  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте цепи по Куну [14] и  $P$  и  $\Phi$  — константы в теории поступательного трения и вязкости, равные  $P = 5,2$ ,  $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$ .

Указанные построения для фракций П-*n*-ТМИ в ДМФА представлены на рис. 7. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси абсцисс, оказываются рав-

ными  $3,5 \cdot 10^{-10}$  для диффузии и  $7,5 \cdot 10^{-2}$  для вязкости. Получаемые отсюда значения  $S$  зависят от величины  $\lambda$ , принятой при вычислении. Если в качестве вытянутой конформации молекулы в растворе принята плоская транс-цепь, то  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и соответственно  $S_D = 16$  из диффузии и  $S_n = 12,5$  из вязкости. Для конформации регулярно свернутой транс-цепи (см. ниже)  $\lambda = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и соответственно  $S_D = 25$  и  $S_n = 20$ .

Более надежными экспериментально являются значения  $S$ , полученные из измерений диффузии. Они совпадают с величинами  $S$ , найденными ранее для молекул полибутилмалеинимида [4–6], и, по крайней мере,

вдвое превосходят значения  $S$  для гибких цепных полимеров, не имеющих циклов в основной цепи [10].

Таким образом, замена алкильного радикала на толильный в боковых группах молекул поли- $N$ -замещенных малеинимидов практически не меняет гибкости их основных цепей.

Напротив, такое изменение строения молекулы приводит к весьма существенным изменениям ее оптических свойств — двойное лучепреломление и соответственно оптическая анизотропия цепи меняют знак с положительного на отрицательный (табл. 2).

Если принять во внимание малую величину инкремента показателя преломления в системе П- $n$ -ТМИ — бромоформ ( $n_k - n_s = 0,03$ ), то наблюдаемое двойное лучепреломление  $[\eta] / [\eta]$  следует приписать собственной анизотропии цепи. В этом случае сегментная анизотропия  $a_1 - a_2$  вычисляется по формуле Куна [14]

$$a_1 - a_2 = \frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \quad (3)$$

Полученные значения  $a_1 - a_2$  приведены в табл. 2. В последнем столбце таблицы приведена разность двух главных поляризуемостей мономерного звена цепи  $a_{\parallel} - a_{\perp}$ , вычисленная из соотношения  $a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_1 - a_2) / S$ , где принято  $S = 16$ . Среднее значение  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  по абсолютной величине совпадает с анизотропией мономерного звена полибутилмалеинимида [5], однако противоположно ей по знаку.

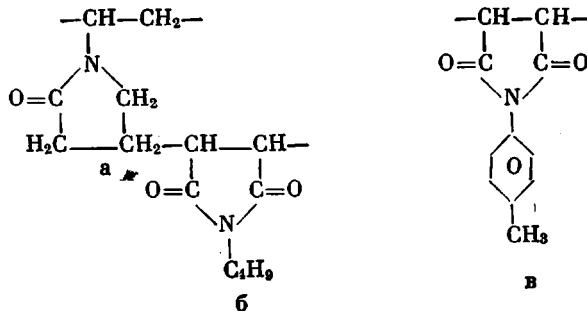
При обсуждении этого факта следует напомнить, что основной группой, ответственной за анизотропию мономерного звена полибутилмалеинимида, является плоское имидное кольцо, оптической поляризуемости которого в первом приближении можно приписать симметрию относительно оси, перпендикулярной плоскости кольца. Предполагая тензорную аддитивность анизотропии валентных связей [15] и используя значения анизотропии последних по Денбау [16], можно вычислить разность двух главных поляризуемостей имидного кольца. Эти вычисления дают  $\Delta a_{\text{имид}} \approx -50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Однако, как неоднократно указывалось [10, 17, 18], применение этого метода к расчету анизотропии полимерных цепей не может дать надежных количественных результатов, поскольку сам принцип аддитивности анизотропии отдельных связей для полимерных молекул не выполняется. Более надежным оказывается метод сравнения аналогичных структур [19] и гомологических рядов [13, 20].

В связи с этим целесообразно сравнить анизотропию молекул поливинилпирролидона и полизобутилмалеинимида.

Структуры мономерных звеньев поливинилпирролидона ( $a_1 - a_2 = -75 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) (а); полибутилмалеинимида

$(a_1 - a_2 = +160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, a_{\parallel} - a_{\perp} = +10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (б) и поли-*n*-толилмалеинимида ( $a_1 - a_2 = -160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, a_{\parallel} - a_{\perp} = -10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) (в) приведены ниже



В полимере пирролидонового ряда анизотропия цепи также в основном определяется разностью поляризуемостей пирролидонового кольца. Однако пирролидоновое кольцо, сходное по строению и анизотропии с имидным циклом, в отличие от последнего создает отрицательную анизотропию в осях основной цепи молекулы:  $a_1 - a_2 = -75 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3, a_{\parallel} - a_{\perp} = -10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [10]. Если при этом учесть положительную анизотропию  $+7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , вносимую в мономерное звено основной углеродной цепью (полиэтилен) [10], то анизотропия, вносимая пирролидоновым циклом, окажется равной  $-17 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Это значит, что плоскость пирролидонового кольца составляет угол, близкий к  $90^\circ$  с направлением основной цепи молекулы (и соответственно нормаль к кольцу лишь незначительно отклонена от основной цепи). Такое положение цикла, связанного с основной цепью лишь единичной связью, очевидно, соответствует минимуму стерических помех между циклами и является обычным для цепных молекул с циклической боковой группой [10]. В свете сказанного положительная анизотропия  $+10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , вносимая в мономерное звено цепи имидным циклом, означает, что плоскость последнего может быть лишь незначительно отклонена от направления основной цепи молекулы. Такое расположение имидного кольца соответствует строению полиимидов, у которых циклы в отличие от поливинилпирролидона входят в основную цепь.

Однако не всякая конфигурация полиимидной цепи может обеспечить достаточно малый угол между плоскостью цикла и основной цепью. Так, спираль З<sub>1</sub>, предложенная в работе [21], этому условию не удовлетворяет [4].

Плоская *транс*-конфигурация, рассмотренная ранее [4], совместима с положительным знаком двойного лучепреломления, наблюдаемого в полибутилмалеинимиде, однако соответствующий ей угол между плоскостью цикла и основной цепью слишком велик ( $35^\circ$ ) для количественного согласия с величиной наблюданной анизотропии.

Плоская *цис*-конфигурация обеспечивает параллельность плоскостей имидных циклов направлению основной цепи. Однако изучение на моделях показывает, что такая конфигурация при простом «изотактическом» или «синдиотактическом» расположении имидных циклов невозможна из-за стерических препятствий между атомами кислорода соседних четных (или нечетных) циклов.

Эти препятствия полностью отсутствуют при плоской *цис*-конфигурации основной цепи, если при этом имидные циклы расположены в строго чередующихся изотактическом и синдиотактическом порядках (например, четные циклы по одну сторону от плоскости цепи, нечетные — по другую), как указано на рис. 8.

При таком расположении плоскости циклов, составляя углы в  $60^\circ$  с плоскостью основной цепи, параллельны ее продольному направлению. Период

идентичности такой структуры включает четыре мономерных звена и составляет  $8 \text{ \AA}$ .

Другой моделью молекулы N-замещенного полималеинимида, удовлетворяющей его оптическим свойствам, является изотактическая транс-конфигурация, регулярно свернутая таким образом, что молекулярная цепь образует правильную спираль типа 6. Конформация такой цепи изображе-

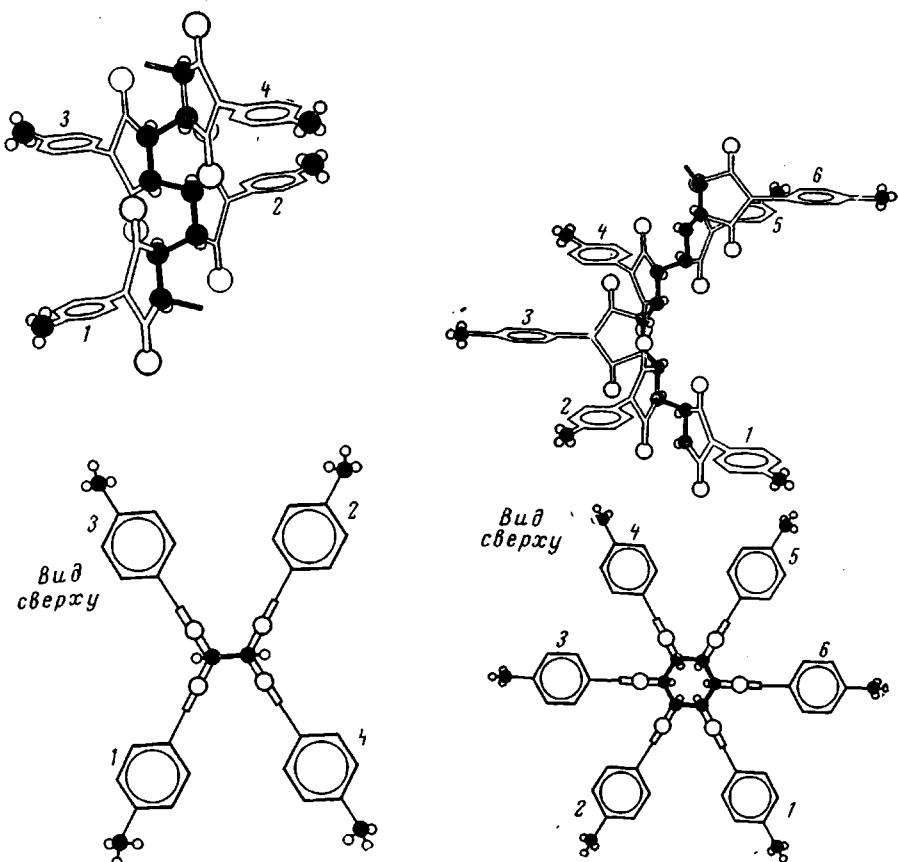


Рис. 8

Рис. 9

Рис. 8. Цис-изо-синдиотактическая конформация молекулы полималеинимида. Цифры 1—4 соответствуют порядковым номерам бензольных циклов

Рис. 9. Спиральная конформация полималеинимидной цепи. Цифры 1—6 соответствуют порядковым номерам бензольных циклов

на на рис. 9. Здесь плоскости соседних имидных циклов образуют углы  $60^\circ$ , оставаясь параллельными осями спирали, т. е. направлению основной цепи. Проекция мономерного звена на ось спирали при такой конформации равна  $\lambda = 2 \text{ \AA}$ , период идентичности  $12 \text{ \AA}$ . Изучение на моделях подтверждает возможность существования этой конформации без значительных напряжений и стерических помех.

Если принять анизотропию имидного цикла равной  $-17 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  (и пренебречь анизотропией, вносимой второй C—C-связью в мономере основной цепи и анизотропией изобутильной группы), то анизотропия мономера полизобутилмалеинимида при конформациях, указанных на

рис. 8 и 9, должна быть равна  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -\frac{1}{2} \cdot (-17) \cdot 10^{-25} = +8,5 \cdot 10^{-25}$

$\text{см}^3$ . Фактически эксперимент дает  $a_{\parallel} - a_{\perp} = +10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  при  $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$  и  $a_{\parallel} - a_{\perp} = +6,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  при  $\lambda = 2,0 \text{ \AA}$ . Согласие следует считать удовлетворительным, если учесть оценочный характер производимого расчета.

Ни одна из двух рассмотренных структур (рис. 8 и 9) по периоду идентичности (8 и 12  $\text{\AA}$ ) не соответствует величине 5  $\text{\AA}$ , найденной [21] для полибутилмалеинимида в твердом состоянии. Однако эти конформации предложены для объяснения оптических свойств молекул в растворе и не обязательно должны соответствовать периодам идентичности в кристаллическом полимере.

Переходя к сравнению оптических свойств полиизобутилмалеинимида и П-*n*-ТМИ, мы видим (табл. 2), что замена изобутильной группы на толильную изменяет знак оптической анизотропии молекулы с положительного на отрицательный. По данным табл. 2 это означает, что введение в боковую группу фенильного цикла изменяет анизотропию мономерного звена на  $-20 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  при  $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$  или на  $-13 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  при  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  (анизотропия изобутильной группы мала и может быть принята равной анизотропии метильной группы). Сравнение анизотропии полистирола и полиэтилена показывает, что введение фенильного цикла в боковую группу полиметиленовой цепи изменяет анизотропию ее мономерного звена на  $-27 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [10].

Сопоставляя этот результат с данными, полученными для П-*n*-ТМИ, можно прийти к заключению, что преимущественной ориентацией фенильных циклов в молекуле П-*n*-ТМИ является ориентация их плоскостей нормально к направлению основной цепи (рис. 8 и 9), однако их ориентационная упорядоченность в молекуле менее совершенна, чем для фенильных циклов в молекуле полистирола.

Последний вывод вполне соответствует тому факту, что в молекуле П-*n*-ТМИ фенильные циклы более удалены от основной цепи и, следовательно, менее заторможены в их вращении, чем в молекуле полистирола.

## Выводы

Проведено изучение седиментации, диффузии, вязкости и двойного лучепреломления в потоке в растворах ряда фракций поли-*n*-толилмалеинимида (П-*n*-ТМИ).

Данные по диффузии, седиментации и вязкости используются для определения невозмущенных размеров и скелетной жесткости цепных молекул исследованного полимера. Полученная длина сегмента Куна  $A$  и число мономерных звеньев в сегменте  $S$  близки к значениям  $A$  и  $S$ , найденным ранее для молекул полибутилмалеинимида (ПБМИ). Таким образом, замена алкильного радикала на фенильный в боковой группе молекулы не изменяет жесткости ее основной цепи. В то же время жесткость молекул как ПБМИ, так и П-*n*-ТМИ, по крайней мере, вдвое превосходит жесткость молекул обычных гибкоцепных полимеров в соответствии с полуустойчивой структурой полимиидных цепей.

Двойное лучепреломление в потоке растворов П-*n*-ТМИ отрицательно по знаку и для анизотропии сегмента Куна дает величину  $a_1 - a_2 = -160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Для количественного объяснения оптических свойств ПБМИ и П-*n*-ТМИ предложены две возможные конформации их молекул: 1) плоская цис-конформация основной цепи с чередующимся изо- и синдиотаксическим расположением имидных циклов и 2) регулярно свернутая транс-конформация. В обеих конформациях плоскости имидных циклов параллельны главной оси молекулы, что приводит к большой положительной анизотропии молекул ПБМИ ( $a_1 - a_2 = +160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ).

В молекулах П-*n*-ТМИ положительная анизотропия, вносимая имидным циклом, перекомпенсирована отрицательной анизотропией, вносимой фенильным циклом, плоскость которого ориентирована преимущественно нормалью к направлению основной цепи.

мально к оси молекулы. Однако ориентационная упорядоченность плоскостей фенильных циклов в молекуле П-*n*-ТМИ менее совершенна, чем в молекулах полистирола.

Ленинградский государственный университет  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штеникова, С. А. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., C23, 385, 1968.
3. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
4. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова, Т. В. Шереметева, Высокомолек. соед., А9, 1682, 1967.
5. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., А10, 903, 1968.
6. Т. В. Шереметева, Г. Н. Зарина, В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, J. Polymer Sci., C22, 185, 1968.
7. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
8. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А9, 1039, 1967.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
11. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
12. G. Cowie, S. Bawater, Polymer, 6, 197, 1965.
13. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Ниграй, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
14. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buschneg, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
15. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, изд-во «Москва», 1951.
16. K. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 939, 1940.
17. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 4, 59, 1962.
18. R. S. Stein, R. Z. Howell, J. Chem. Phys., 47, 2985, 1967.
19. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
20. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Докл. АН СССР, 62, 67, 1948.
21. R. Cubbon, Polymer, 6, 419, 1965.

---

#### HYDRODYNAMICAL AND OPTICAL BEHAVIOUR OF MACROMOLECULES OF POLY-*p*-TOLYLMALEIMIDE

V. N. Tsvetkov, N. N. Kupriyanova, G. V. Tarasova,  
P. N. Lavrenko, I. I. Migunova

#### Summary

It have been studied viscosity, diffusion, sedimentation and flow birefringence of poly-*p*-tolylmaleimide (PTMI) fractions. Rigidity of PTMI molecules at least twice exceeds the one of usual flexible polymers. Optical and hydrodynamical behaviour of PTMI molecules has been compared to one of polybutylmaleimide (PBMI). Two conformations of PTMI and PBMI molecules are proposed: 1) flat *cis*-conformation with alternating *iso*-syndio ordered imide cycles, 2) regularly tangled *trans*-conformation. Both conformations are in qualitative agreement with optical anisotropy of the molecules.

---