

УДК 541.64:53

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
ПОЛИ-N-2,4-ДИМЕТИЛФЕНИЛМАЛЕИНИМИДА В РАСТВОРЕ**

***В. Н. Цветков, Г. В. Тарасова, Е. Л. Виноградов,
Н. Н. Куприянова, В. М. Ямщикова, В. С. Сказка,
В. С. Иванов, В. К. Смирнова, И. И. Мигунова***

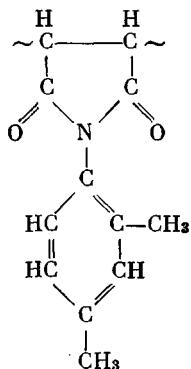
Обнаруженная в предыдущих исследованиях [1, 2] повышенная жесткость молекул полималеинимидов связана со спецификой их строения и, в первую очередь, с наличием пятичленных имидных циклов в основной цепи. В то же время не исключено, что на конформационные свойства полимидных молекул оказывает влияние и строение боковых групп, т. е. размеры и конфигурация заместителей при атоме азота.

Изучению последнего вопроса посвящена настоящая работа, в которой исследуются гидродинамические и оптические свойства молекул поли-N-малеинимида, отличающиеся от исследованных ранее [1, 2] химической природой боковых радикалов макромолекулярной цепи.

Исследованные образцы и методика

Исследуемый радиационный поли-N-2,4-диметилфенилмалеинимид (П-Н-2,4-ДМФМИ) был получен при действии γ -излучения Co^{60} на мономер (т. пл. 78°). Условия облучения: мощность дозы 0,6 $M\text{rad}/\text{час}$, поглощенная доза 1,2 $M\text{rad}$, 100°, атмосфера аргона [3]. Для удаления непрореагировавшего мономера продукты облучения обрабатывали этиловым спиртом.

Структурная формула мономерного звена



Полученный полимер был расфракционирован методом дробного осаждения метанолом из 0,6%-ного раствора в этилатете при 21°.

Измерение вязкости растворов П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате проводили в вискозиметре Оствальда при среднем градiente скорости потока $g \approx 1000 \text{ сек}^{-1}$.

Коэффициенты диффузии растворов П-Н-2,4-ДМФМИ определяли на поляризационном диффузометре. Обработку полученных данных проводили по методу площадей и максимальных ординат [4].

Седиментацию растворов изучали на воздушной ультрацентрифуге УЦА-1. Для наблюдения за седиментацией использовали поляризационно-интерферометрическую оптику [5, 6]. Скорость вращения ротора составляла 45 000 об/мин.

Динамооптические исследования проводили с использованием трехсантиметровых динамооптиметров с внутренними роторами [7] при зазорах 0,24 и 0,16 мм. Наряду с визуальной методикой измерения величины двойного лучепреломления Δn [8] применяли высокочувствительную методику фотоэлектрической регистрации светового потока [9]. Это позволило измерять малые эффекты $\Delta n \sim 10^{-10}$ в сильно разбавленных растворах при концентрациях полимера $c < 0,1 / [\eta]$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость). Показатель преломления П-Н-2,4-ДМФМИ был определен методом поляризационного интерферометра [4]. Все измерения проводили при 21°.

Полученные результаты

Исследованы вязкости одиннадцати фракций П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате. На рис. 1 изображены концентрационные зависимости приведенных вязкостей η_{sp}/c этих фракций. Значения характеристических вяз-

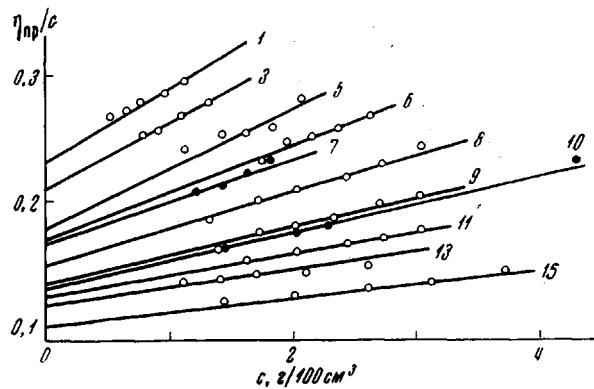


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости фракций П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате. Здесь и на рис. 2 и 3 цифры у прямых соответствуют номерам фракций

костей $[\eta]$, полученных экстраполяцией кривых рис. 1 к нулевой концентрации, помещены во втором столбце таблицы.

Зависимости $\frac{1}{K} = \frac{1}{4Dt}$ от времени t для ряда фракций П-Н-2,4-ДМФМИ при концентрации $c = 0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ представлены на рис. 2. Коэффициенты диффузии определялись по наклону прямых $\frac{1}{K} = f(t)$

На рис. 3 для ряда фракций П-Н-2,4-ДМФМИ представлены зависимости логарифма положения седиментационной границы x_m от времени цен-

Гидродинамические свойства молекул П-Н-2,4-ДМФМИ

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2/\text{сек}^2$	$[S]_b \cdot 10^{13}$, сек.	$M \cdot 10^{-5}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, $\text{ср}^2/\text{ср}\partial\theta$	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2/\text{сек}^2$	$[S]_b \cdot 10^{13}$, сек.	$M \cdot 10^{-5}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, $\text{ср}^2/\text{ср}\partial\theta$	
1	0,23	2,9	7,3	1,98	2,6	9	0,14	5,2	5,1	0,76	2,8	
2	—	3,9	7,2	1,44	—	10	0,13	6,2	4,6	0,58	3,0	
3	0,21	4,0	7,0	1,39	3,0	11	0,12	6,3	4,4	0,54	3,0	
4	—	4,3	7,1	1,30	—	12	—	6,4	4,3	0,53	—	
5	0,18	4,5	6,3	1,10	3,0	13	0,12	6,6	4,1	0,48	2,8	
6	0,17	4,8	6,3	1,03	3,1	14	0,11	7,4	3,7	0,40	3,0	
7	0,17	4,8	5,4	0,88	2,9	15	0,10	7,7	3,8	0,38	3,0	
8	0,15	5,0	5,3	0,84	2,9							

трифугирования t при концентрации растворов $c = 0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$. Для растворов фракций П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате эти зависимости представляют собой прямые линии, по наклонам которых обычным методом [10] определялись константы седиментации $[S]$. На примере двух высокомолекулярных фракций 1 и 3 было показано отсутствие концентрационной зависимости коэффициентов диффузии и констант седиментации в

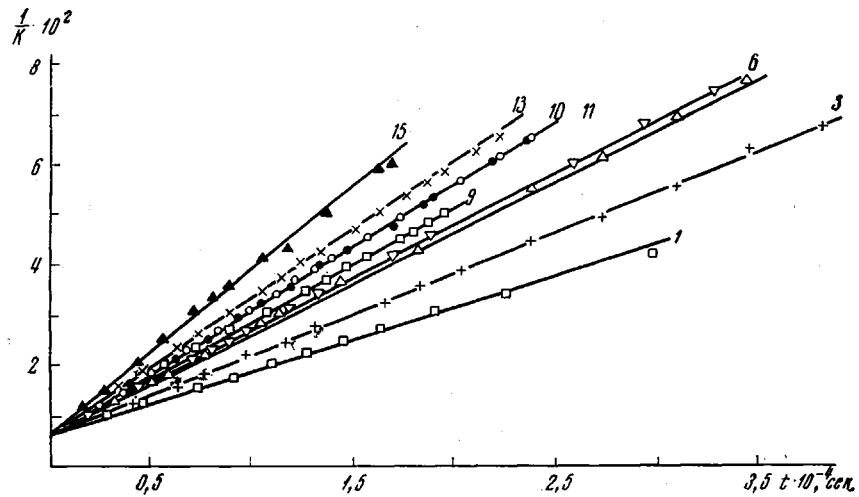


Рис. 2. Зависимость $1 / K$ от t для фракций П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате

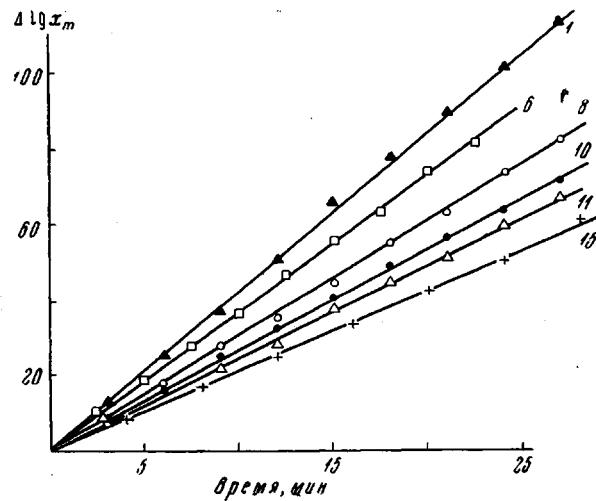


Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg x_m$ от времени для фракций П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате

пределах чувствительности эксперимента. (На рис. 4 изображена зависимость $1 / [S]$ от c для наиболее высокомолекулярной фракции.) Это позволяет в качестве экстраполяционных значений коэффициентов диффузии D_0 и констант седиментации $[S]_0$ использовать D и $[S]$, полученные при конечных концентрациях (концентрации не превышали $0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$).

Значения D_0 и $[S]_0$ помещены соответственно в 3 и 4 столбца таблицы.

Молекулярные веса исследованных фракций (таблица, столбец 5) были расчитаны по формуле Сведберга

$$M = \frac{RT}{1 - v\rho} \frac{[S]_0}{D_0}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура опыта, ρ — плотность растворителя, v — удельный парциальный объем, равный для П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилацетате $0,78 \text{ см}^3/\text{г}$.

Было исследовано также динамическое двойное лучепреломление растворов фракций 3, 6, 9, 13 и 15 П-Н-2,4-ДМФМИ в бромоформе и растворов фракции 3 в ряде растворителей: бромбензоле, тетрахлорэтане, хлороформе и бутилацетате.

На рис. 5 изображена зависимость величины двойного лучепреломления Δn растворов П-Н-2,4-ДМФМИ в бромоформе от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ (η_0 — вязкость растворителя). При этом для малых концентраций $c < 0,1 / [\eta]$ значения $\eta - \eta_0$ определяли по графикам зависимостей приведенной вязкости от концентрации $\eta - \eta_0 / \eta_0 c = f(c)$, а величины Δn измеряли с помощью фотоэлектрической аппаратуры. Такая процедура позволяет ограничиться весьма малыми количествами полимеров при изучении динамооптических свойств их разбавленных растворов. На рис. 6 представлены соответствующие величины для растворов фракции 3 П-Н-2,4-ДМФМИ.

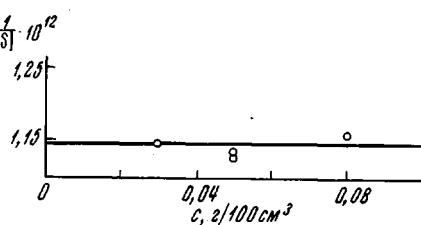


Рис. 4. Концентрационная зависимость константы седиментации для фракции 1 П-Н-2,4-ДМФМИ

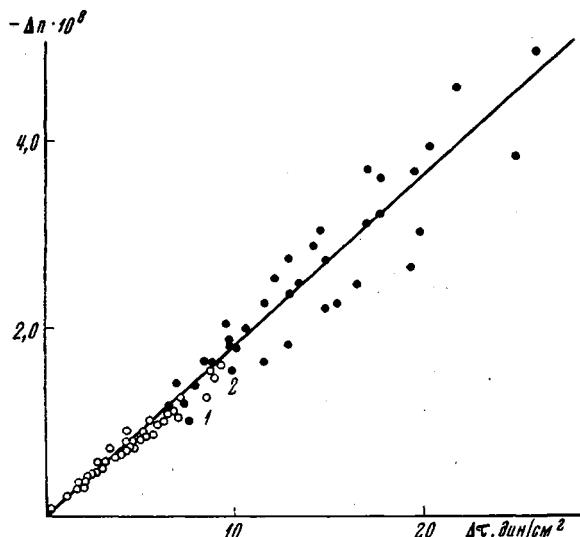


Рис. 5. Зависимость величины двойного лучепреломления растворов фракций П-Н-2,4-ДМФМИ в бромоформе от напряжения сдвига $\Delta\tau$:

1 — измерения на установке с фотоэлектрической регистрацией светового потока; 2 — измерения, полученные с помощью визуальной методики

При изучении динамического двойного лучепреломления растворов этой фракции в бромоформе (влияние эффекта формы не существенно) и в бутилацетате (эффект формы максимален) было установлено, что в об-

ласти исследованных концентраций можно пренебречь концентрационными зависимостями величины $\frac{\Delta n}{g c \eta_0}$ и принять $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g c \eta_0} = \frac{\Delta n_c}{g c \eta_0}$, где Δn_c —

величина двойного лучепреломления раствора конечной концентрации. Экспериментальные данные, представленные на рис. 6, получены с применением фотоэлектрической методики.

Обсуждение результатов

Гидродинамические данные. Зависимости гидродинамических характеристик макромолекул П-Н-2,4-ДМФМИ от молекулярного веса M изображены на рис. 7 в двойном логарифмическом масштабе и могут быть описаны следующими выражениями:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 5,3 \cdot 10^{-2} M^{0.5} \\ D_0 &= 1,52 \cdot 10^{-4} M^{0.5} \\ [S]_0 &= 1,89 \cdot 10^{-13} M^{0.5} \end{aligned} \quad (2)$$

Показатели степени при молекулярном весе в системе уравнений (2), равные 0,5, соответствуют идеальности растворов П-Н-2,4-ДМФМИ в бутилакетате.

Выполнение равенства $b = \frac{a+1}{3}$ (где a — показатель степени при молекулярном весе в уравнении для вязкости, а b — то же в уравнении для диффузии) свидетельствует о гидродинамической непротекаемости макромолекул П-Н-2,4-ДМФМИ.

В столбце 6 таблицы приведены значения диффузионной постоянной $A_0 = \eta_0 D_0 T^{-1} (M[\eta])^{\frac{1}{2}}$. Это значение $A_0 = 2,9 \cdot 10^{-10}$ эрг/град совпадает с величинами A_0 , полученными для поли-N-бутилмалеинимида ($A_0 = 2,9 \cdot 10^{-10}$ эрг/град) и поли N-n-толилмалеинимида ($A_0 = 3,0 \cdot 10^{-10}$ эрг/град) и близко к среднему экспериментальному значению этой величины для гауссовых клубков с сильным гидродинамическим взаимодействием [11].

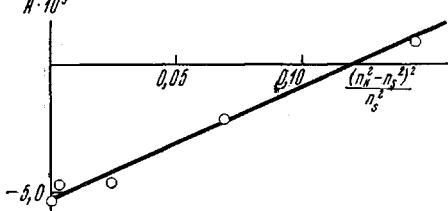


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость величины $A = (\Delta n_c / g c \eta_0)_{g \rightarrow 0} n_s / (n_s^2 + 2)^2$ от $(n_s^2 - n_c^2)^2 / n_s^2$ для фракции 3 П-Н-2,4-ДМФМИ; $c = 0,3\%$

Рис. 7. Зависимость $[\eta]$, D_0 и $[S]_0$ от M

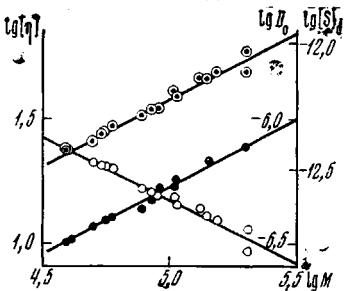


Рис. 7

Для количественной оценки гибкости молекул непосредственно могут быть использованы данные по поступательному трению (диффузии и седиментации) и характеристической вязкости молекул исследованных фракций, поскольку, как показывают формулы (2), измерения были проведены практически в θ -условиях.

Последнее обстоятельство наглядно иллюстрируют также графики рис. 8, где величины $[\eta]/M$ и $kT/D_0 \sqrt{M}$ представлены как функции M . Для обеих зависимостей точки ложатся на прямые, параллельные оси аб-

цисс. Отсекаемые ими отрезки на оси ординат соответственно равны для диффузии [12, 13] $K_f = P_0 \eta_0 \lambda (S/M_0)^{1/2}$ и для вязкости [14] $K_\eta = \Phi_0 \lambda^3 \cdot (S/M_0)^{3/2}$, где M_0 — молекулярный вес мономерного звена; λ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи; P — гидродинамическая постоянная, равная 5,2 [15]; S — число мономерных звеньев в сегменте Куна; Φ_0 — постоянная Флори ($\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{23}$).

Полученные экспериментальные значения равны $K_f = 2,7 \cdot 10^{-10}$ (из данных диффузии) и $K_\eta = 5,35 \cdot 10^{-2}$ (из данных по вязкости).

Отсюда $S_D = 17$ и $S_n = 11$ при $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$; $S_D = 26$ и $S_n = 17$ при $\lambda = 2,0 \text{ \AA}$. $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ соответствует конформации плоской транс-цепи [16]; $\lambda = 2,0 \text{ \AA}$ соответствует конформации спирали типа б₁ или плоской цис-конформации [2].

Величины S практически совпадают с соответствующими характеристиками жесткости поли-N-бутилмалеинимида [1] ($S_D = 19,6$; $S_n = 14,7$ при $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$) и поли-N-n-толилмалеинимида (П-N-n-TМИ) [2] ($S_D = 16$, $S_n = 12,5$ при $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$). Эти значения показывают, что жесткость молекулярных цепей исследованного П-N-2,4-ДМФМИ приблизительно вдвое превышает жесткость молекул линейных карбоцепных полимеров [11].

Присоединение к ароматическому циклу замещающей группы CH_3 в положении 2 у молекул П-N-2,4-ДМФМИ не меняет заметным образом гибкости их основной цепи по сравнению с гибкостью макромолекул П-N-n-TМИ.

Следует отметить расхождение величин S , полученных из данных по исследованию поступательного и вращательного трения для всех трех полилимидов. Впрочем, это различие может быть связано с использованием теоретического значения $P_0 = 5,2$, полученного в работе [15], в которой гидродинамическое взаимодействие в молекуле рассчитывалось по методу Кирквуда [17] с применением модели гибкого гауссова ожерелья.

В связи с этим полезно напомнить, что значение P_0 , полученное по методу Куна на гидродинамических моделях с круговыми сегментами [18], равно $P_0 = 7,35$. Вопрос о наиболее вероятном значении P_0 ввиду скудности экспериментальных данных по непосредственному определению P_0 нельзя считать решенным.

Динамооптические данные. Ввиду малости инкремента показателя преломления ($n_h - n_s$) в системах П-N-2,4-ДМФМИ — бромбензол ($n_h - n_s = 0,01$) и П-N-2,4-ДМФМИ — бромоформ ($n_h - n_s = 0,03$) наблюдаемое в этих растворителях большое отрицательное двойное лучепреломление определяется эффектом собственной анизотропии [11]. С увеличением инкремента показателя преломления ($n_h - n_s$) двойное лучепреломление уменьшается по абсолютной величине и при переходе к бутилацетату меняет знак (рис. 6). Наблюдаемая экспериментальная зависимость $\Delta n = f(n_h - n_s)$ объясняется влиянием эффекта формы. Теория этого явления приводит к соотношению [11]

$$\left(\frac{\Delta n}{g c n_0} \right)_{\substack{s \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = [n] = [n]_e + [n]_f + [n]_{fs} = \\ = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2) [\eta] + \frac{(n_h^2 - n_s^2)(n_s^2 + 2)^2}{n_s^3} \times$$

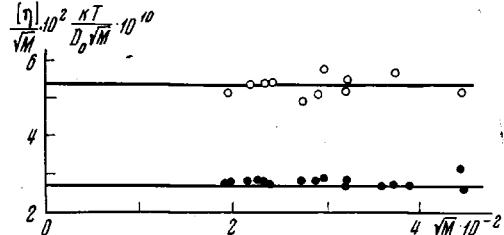


Рис. 8. Зависимость $kT/D_0\sqrt{M}$ и $[\eta]/\sqrt{M}$ от M для фракций П-N-2,4-ДМФМИ в бутилацетате

$$\times \left\{ \frac{0,058M\Phi}{\pi\rho_h^2 N_A^2 kT} + \frac{[\eta] M_0 S (L_2 - L_1)_s}{180\pi N_A kT \rho_h} \right\}, \quad (3)$$

где $[n]_s$, $[n]_f$, $[n]_{fs}$ — соответственно эффекты собственной анизотропии, макро- и микроформы; $(a_1 - a_2)$ — оптическая анизотропия статистического сегмента; ρ_h — плотность сухого полимера ($\rho_h = 1,3 \text{ г/см}^3$); $(L_2 - L_1)_s$ — фактор формы сегмента, принятый в расчетах равным 2π ; N_A — число Авогадро; k — постоянная Больцмана.

В полном соответствии с выражением (3) экспериментальная зависимость величины $\left(\frac{\Delta n_c}{gc\eta_0} \right)_{s \rightarrow 0} \frac{n_s}{(n_s^2 + 2)^2}$ от $\frac{(n_h^2 - n_s^2)^2}{n_s^2}$ и изображается прямой

линией (рис. 6). Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс $[\tan \alpha]$, равный $4,5 \cdot 10^{-8}$, определяется суммой эффектов микро- и макроформы

$$[\tan \alpha] = \frac{0,058\Phi M}{\pi\rho_h^2 N_A^2 kT} + \frac{[\eta] M_0 S (L_2 - L_1)_s}{180\pi N_A kT \rho_h} \quad (4)$$

Первое слагаемое в формуле (4) (вклад эффекта макроформы) равно $2,2 \cdot 10^{-8}$ и составляет лишь половину величины $[\tan \alpha]$. Таким образом, влияние эффекта микроформы весьма существенно, что связано с повышенной скелетной жесткостью полулестничных цепей П-N-2,4-ДМФМИ. По наклону прямой рис. 6 можно оценить число мономерных звеньев S в статистическом сегменте П-N-2,4-ДМФМИ. В таком оценочном расчете мы использовали среднее экспериментальное значение постоянной Флори $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$. Значение $[\eta]$ было принято равным $25 \text{ см}^3/\text{г}$ ($[\eta] = 28 \text{ см}^3/\text{г}$ для растворов фракции 3 в хорошем растворителе — бромоформе и $21 \text{ см}^3/\text{г}$ для растворов в бутилацетате, являющемся θ-растворителем для П-N-2,4-ДМФМИ).

Вычисленная на основе динамооптических данных величина $S = 13$ вполне удовлетворительно согласуется со значениями $S_n = 11-17$, полученными по данным вискозиметрии и несколько меньше значений $S_d = 16-25$, полученных при изучении поступательного трения макромолекул П-N-2,4-ДМФМИ в растворах.

С целью определения сегментной анизотропии молекул ($a_1 - a_2$) были исследованы динамооптические свойства растворов в бромоформе фракций 3, 6, 9, 13 и 15 (интервал молекулярных весов $M = (139-38) \cdot 10^3$). Как видно из рис. 5, экспериментальные точки, соответствующие различным фракциям и концентрациям, в пределах погрешности группируются около одной прямой, что характерно для гауссовых клубков [11]. По наклону прямой рис. 5 была определена приведенная оптическая анизотропия растворов $\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{\Delta n}{\Delta \tau}$ [19]. Далее с использованием формулы Куна [20] была

вычислена анизотропия статистического сегмента $(a_1 - a_2) = -200 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Отрицательная величина сегментной анизотропии означает, что анизотропные ароматические боковые радикалы в макромолекулах П-N-2,4-ДМФМИ своими плоскостями преимущественно ориентированы нормально к направлению основной цепи.

Интересно сравнить оптические свойства молекулы П-N-2,4-ДМФМИ со свойствами П-N-n-TMI [2]. Различие в химическом строении этих двух полимеров определяется лишь присоединением к ароматическому циклу группы CH_3 в положении 2 у П-N-2,4-ДМФМИ. Жесткость молекулярных цепей П-N-2,4-ДМФМИ и П-N-n-TMI практически одинакова. Поэтому при расчете анизотропии мономерного звена П-N-2,4-ДМФМИ ($a_{||} - a_{\perp}$) мы можем принять, как и в работе [2] $S = 16$. Полученная таким образом величина $(a_{||} - a_{\perp}) = -12,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ на 25% превышает анизотропию звена П-N-n-TMI. Поскольку введенная в положение 2 группа CH_3 изотропна, увеличение оптической анизотропии ($a_{||} - a_{\perp}$)

звеньев П-Н-2,4-ДМФМИ по сравнению с молекулами П-Н-*n*-ТМИ следует отнести за счет уменьшения вращательной подвижности боковых ароматических циклов в молекулах П-Н-2,4-ДМФМИ. Это изменение подвижности связано, по-видимому, со стерическими взаимодействиями введенных CH_3 -групп с соседними группами атомов.

Авторы выражают признательность С. Н. Пенькову за полезные методические указания.

Выводы

1. На основании изучения гидродинамических и динамооптических свойств растворов поли-Н-2,4-диметилфенилмалеинимида (П-Н-2,4-ДМФМИ) определена жесткость молекулярных цепей этого полимера, которая вдвое превосходит жесткость линейных карбоцепных макромолекул.

2. Числа мономерных единиц в статистических сегментах поли-Н-*n*-толилмалеинимида (П-Н-*n*-ТМИ) и П-Н-2,4-ДМФМИ оказываются практически совпадающими. Это означает, что введение второго метильного заместителя в ароматический цикл этого полимера не меняет заметным образом гибкости основной цепи его молекул.

3. Оптическая анизотропия мономерного звена П-Н-2,4-ДМФМИ на 25% превышает анизотропию звена П-Н-*n*-ТМИ. Этот факт можно объяснить увеличением заторможенности вращения боковых ароматических радикалов в макромолекулах П-Н-2,4-ДМФМИ вследствие стерических взаимодействий между метильными группами в положении 2 и соседними группами атомов.

4. В работе продемонстрированы преимущества фотоэлектрической методики при измерении малых величин двойного лучепреломления $\Delta n \sim 10^{-10}$ разбавленных растворов поли-Н-малеинимида ($c < 0,1 / [\eta]$).

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. К. Штеникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., A10, 903, 1963.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., A12, 1974, 1970.
3. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, Т. И. Сидорова, Высокомолек. соед., B11, 372, 1969.
4. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 1039, 1967.
7. В. Н. Цветков, А. И. Петрова, И. Я. Поддубный, Ж. физ. химии, 24, 994, 1950.
8. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 23, 690, 1952.
9. С. Н. Пеньков, В. З. Степаненко, Оптика и спектроскопия, 14, 156, 1963.
10. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
11. В. Н. Цветков, В. Н. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
12. G. Cowie, S. B. Water, Polymer, 6, 197, 1965.
13. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969.
14. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1964.
15. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
16. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова, Т. В. Шереметева, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967.
17. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 365, 1948.
18. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1954.
19. A. Peterlin, Bull. Sci. Youg., 1, 40, 1953; J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
20. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943; 28, 159, 1945; 29, 71, 1946.

**THE HYDRODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES
OF POLY-N-2,4-DIMETHYLPHENYLMALEINIMIDE MOLECULES
IN SOLUTION**

*V. N. Tsvetkov, G. V. Tarasova, E. L. Vinogradov,
N. N. Kupriyanova, V. M. Yamshikov, V. S. Skazka, V. S. Ivanov,
V. K. Smirnova, I. I. Migunova*

Summary

The following dependences of the hydrodynamic characteristics of poly-N-2,4-dimethylphenylmaleinimide (P-N-2,4-DMPMI) solutions in butyl acetate on the molecular weight were obtained

$$[\eta] = 5,3 \cdot 10^{-2} M^{0,5}; \quad D_0 = 1,52 \cdot 10^{-4} M^{0,5}; \quad [S]_0 = 1,89 \cdot 10^{-13} M^{0,5}$$

On the basis of studing the hydrodynamic and optical properties of P-N-2,4-DMPMI solutions the rigidity of the molecular chain of this polymer was determined, and it proved to be twice as rigid as linear carbon chain macromolecules. Since both poly-N-2,4-dimethylphenylmaleinimide and poly-N-tolylmaleinimide contain the same number of monomeric units in statistical segments, the conclusion was made that a second methyl group in the aromatic cycle doesn't greatly affect the rigidity of the main chain. A dynamic double refraction determination of segment anisotropy showed that P-N-2,4-DMPMI is 25% more anisotropic than poly-N-tolylmaleinimide.