

К ВОПРОСУ О ФОРМЕ МОЛЕКУЛ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова

1. Введение

Вопрос о конфигурации полимерных цепей производных целлюлозы в растворе является дискуссионным.

Изучение гидродинамических свойств молекул, а также определение их размеров методом светорассеяния показывают, что размеры цепей некоторых триэфиров (трибутират и трикаприлат) [1] и тринитрата целлюлозы [2—5] в хороших растворителях в 3—4 раза, а в плохих в 1,5—2 раза превышают размеры свободного вращения [6].

Этот результат вполне соответствует данным, полученным для ряда гибких поливиниловых цепей [7, 8], и послужил одним из оснований для заключения о том, что модель гибкой гауссовой цепи более соответствует форме молекулы целлюлозы, нежели модель жесткого стержня [1].

Однако из тех же и ряда других экспериментальных работ хорошо известно, что для фракций производных целлюлозы величина \bar{h}^2/M (\bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи; M — молекулярный вес) возрастает с увеличением M значительно резче, нежели для обычных линейных полимеров, достигая постоянного значения в области $M \sim 1-2 \cdot 10^6$. (Впрочем, вопрос о существовании такого постоянного предела вызывает дискуссию [5, 10].) Таким образом, даже в области молекулярных весов порядка нескольких сотен тысяч, молекулярные цепи эфиров целлюлозы обнаруживают резкое отклонение от свойств гауссова клубка.

Эти отклонения, по-видимому, в значительной мере вызваны истинной «скелетной» жесткостью цепи (т. е. не сводятся к обычным объемным эффектам), поскольку они наблюдаются также и в θ -растворителе (нитроцеллюлоза в нитробензоле [5]). Только большой скелетной жесткостью можно объяснить и аномальные геометрические и гидродинамические свойства молекул, обнаруженные недавно в растворах трикапроата целлюлозы [11].

В связи с вышеизложенным представлялось существенным сделать более определенные суждения о конфигурации макромолекул производных целлюлозы и в первую очередь получить сведения об асимметрии формы молекулярных клубков.

С этой целью в работе исследуется двойное лучепреломление в потоке растворов фракций этилцеллюлозы в области незначительных молекулярных весов, где эффекты жесткости и негауссовости молекулярных цепей выражены достаточно отчетливо.

2. Исследуемые образцы и методика

Технический образец этилцеллюлозы (со степенью замещения $\sim 2,55$, этоксильное число 48,9%) подвергался тщательной очистке, целью которой было не только удаление присутствующих коллоидных примесей (зольность), но и достижение максимальной однородности вещества по степени его этерификации.

Очистка производилась в ацетоновых растворах путем многократного пересаживания, центрифугирования и фильтрования через слой (толщина 10 см) активированного угля.

В результате этих операций из исходного образца было удалено до 20% вещества, являющегося плохо растворимой, низкозамещенной частью этилцеллюлозы.

Очищенный полимер фракционировали дробным осаждением петролейным эфиром из ацетоновых растворов (при их концентрации около 3 г/100 см³). Ход характеристических вязкостей полученных фракций в различных растворителях оказался соответствующим номерам фракций. Это обстоятельство указывает на то, что фракционирование шло по молекулярным весам (а не по степеням замещения), иллюстрируя достаточную химическую однородность изучаемого образца.

Концентрации растворов, использованных для вискозиметрических и динамооптических измерений, определяли по навеске и проверяли выпариванием.

Кроме того, концентрация раствора после работы в динамооптиметре проверялась по его вязкости.

Молекулярные веса M фракций были определены по характеристическим вязкостям их растворов в этилацетате по формуле [12]

$$[\eta] = 2,82 \cdot 10^{-5} M. \quad (1)$$

Для некоторых фракций, кроме того, молекулярные веса были измерены путем седиментационных и диффузионных опытов. Оба метода дали удовлетворительное согласие. Найденные значения $[\eta]$ и M приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристические вязкости фракций этилцеллюлозы в этилацетате и соответствующие им (по формуле (1)) молекулярные веса M

№ фракции	$[\eta]$ 100 см ³ /г	$M \cdot 10^{-3}$	№ фракции	$[\eta]$ 100 см ³ /г	$M \cdot 10^{-3}$
1	2,6	92,2	4	1,63	57,8
2	2,45	86,9	5	1,02	36,2
3	2,32	82,3			

При измерении двойного лучепреломления в потоке был использован динамооптиметр с внешним ротором [13] длиной 10 см и с шириной зазора 0,06 см. Измерения велись в области градиентов скорости от 100 до 2000 сек⁻¹. Компенсатором служила слюдяная пластинка 0,027 длины волны, снабженная полутеневым устройством.

Вязкости растворов определялись в обычном капиллярном вискозиметре (время течения этилацетата 110 сек.).

Динамооптические и вискозиметрические измерения проводились при 21°.

Были использованы три растворителя, отличающиеся показателями преломления n_s : тетрахлорметан ($n_k - n_s \approx 0$ (где $n_k = 1,47$ — показатель преломления этилцеллюлозы), этилацетат ($n_k - n_s = 0,1$) и бромформ ($n_k - n_s = -0,13$).

3. Полученные результаты

Для всех исследованных растворов двойное лучепреломление Δl пропорционально градиенту скорости g . В качестве примера, иллюстрирующего это, на рис. 1, а и б представлены графики зависимости $\Delta l = f(g)$ для 3-й фракции в тетрахлорметане и бромформе.

Угол ориентации во всех случаях практически не отличался от 45°,

в соответствии с незначительной величиной молекулярного веса исследуемых образцов.

Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/gc\eta_0$ (где c — концентрация раствора и η_0 — вязкость растворителя) для всех исследованных фракций представлена на рис. 2.

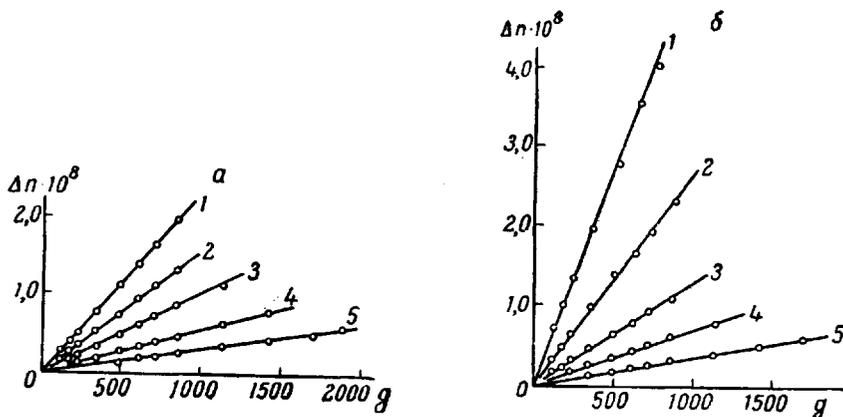


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для растворов 3-й фракции этилцеллюлозы ($M = 82,3 \cdot 10^3$): а — в тетрагидрометане, б — в бромформе

а: 1 — $c = 0,21$; 2 — $0,156$; 3 — $0,11$; 4 — $0,071$; 5 — $0,041\%$
 б: 1 — $c = 0,20$; 2 — $0,10$; 3 — $0,051$; 4 — $0,025$; 5 — $0,012\%$

Экстраполяция полученных прямых к $c \rightarrow 0$ дает значения характеристического двойного лучепреломления

$$[n] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right). \quad (2)$$

Найденные таким образом величины $[n]$ приведены в четвертом столбце табл. 2 и 3.

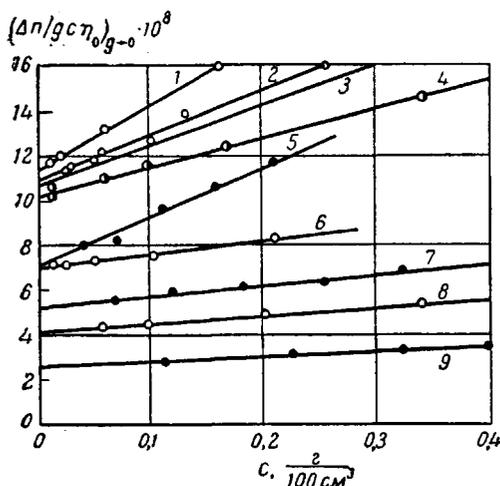


Рис. 2. Зависимость величины $(\Delta n/gc\eta_0)_{g \rightarrow 0}$ от концентрации c для растворов фракций этилцеллюлозы в различных растворителях

1 — $M = 92,2 \cdot 10^3$; 2 — $86,9 \cdot 10^3$; 3 — $82,3 \cdot 10^3$; 6 — $57,8 \cdot 10^3$; 8 — $36,2 \cdot 10^3$ в бромформе; 5 — $M = 82,3 \cdot 10^3$; 7 — $57,8 \cdot 10^3$; 9 — $36,2 \cdot 10^3$; в тетрагидрометане; 4 — $M = 82,3 \cdot 10^3$ в этилацетате

В пятом столбце тех же таблиц даны отношения $[n]/[\eta]$ для всех исследованных фракций.

Таблица 2

Некоторые характеристические величины для фракций этилцеллюлозы в бромформе и этилацетате

№ фракции	$[\eta] \cdot \frac{100 \text{ см}^3}{g}$	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^7$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^9$	$[n]_f \cdot 10^7$	$f(p) \cdot 10^{-1}$	p
В бромформе							
1	2,3	92,2	11,5	5,0	5,18	191	23
2	2,03	86,9	10,75	5,3	5,15	201	23,5
3	2,0	82,3	10,6	5,3	5,10	211	24
4	1,3	57,8	7,0	5,38	3,42	201	23,5
5	0,93	36,2	4,2	4,5	1,64	154	20
В этилацетате							
3	2,32	82,3	10,25	4,43	4,87	235	26

Таблица 3

Некоторые характеристические величины для фракций этилцеллюлозы и тетрахлорметане

№ фракции	$[\eta] \cdot \frac{100 \text{ см}^3}{g}$	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^7$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^9$	$\alpha(p) \cdot \theta_e \cdot 10^{24}$	$\theta_e \cdot 10^{25}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$
3	2,87	82,3	7,05	2,46	34,8	480	420
4	2,1	57,8	5,27	2,51	35,5	490	430
5	1,05	36,2	2,6	2,47	35,0	500	440

В системе этилцеллюлоза — тетрахлорметан, где отсутствует эффект формы ($n_k - n_s \approx 0$), величина $[n]/[\eta]$ служит мерой оптической анизотропии макромолекулы. Из общих соображений [14] она может быть заменена отношением приведенных величин (η_r — относительная вязкость раствора)

$$\frac{[n]^*}{[\eta]^*} = \frac{\Delta n}{g \eta_0 (\eta_r - 1)}, \quad (3)$$

вычисление которых не требует экспериментального определения концентраций растворов с.

В табл. 4 приведены найденные значения $[n]^*/[\eta]^*$. В пределах погрешности опыта они оказываются не зависящими от концентрации и для всех фракций практически совпадают с величиной $[n]/[\eta]$.

В системах этилцеллюлоза—этилацетат и этилцеллюлоза — бромформ следует ожидать появления эффекта формы. Характеристическая величина двойного лучепреломления формы $[n]_f$ для каждой фракции в данном растворителе (n_s) определяется из экспериментально найденной величины $[n]$ по формуле:

$$[n]_f = [n] - [n]_e, \quad (4)$$

где $[n]_e$ — эффект собственной анизотропии в данном растворителе.

Таблица 4

Зависимость между величиной двойного лучепреломления и вязкостью растворов этилцеллюлозы в тетрахлорметане

№ фракции	$c, g/100 \text{ см}^3$	$\frac{\Delta n}{g} \cdot 10^{18}$	$\eta_r - 1$	$\frac{\Delta n}{g \eta_0 (\eta_r - 1)} \cdot 10^{18}$
3	0,111	10,1	0,40	2,48
	0,071	5,5	0,23	2,52
	0,041	3,1	0,13	2,55
4	0,325	20,8	0,94	2,33
	0,255	15,2	0,698	2,30
	0,184	10,6	0,47	2,38
	0,12	6,8	0,29	2,48
	0,069	3,6	0,150	2,49
5	0,819	34,4	1,524	2,38
	0,398	12,8	0,59	2,27
	0,226	6,65	0,3	2,35
	0,113	3,0	0,140	2,21

$[n]_e$ вычисляется [15] из соотношения

$$[n]_e = \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_t \cdot [\eta] \cdot \frac{n_t}{n_s} \left(\frac{n_s^2 + 2}{n_t^2 + 2} \right)^2. \quad (5)$$

Символ t указывает, что растворителем является тетрахлорметан.

Значения $[n]_f$, полученные из экспериментальных данных, с использованием [4] и [5], приведены в шестом столбце табл. 2.

4. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные могут быть сопоставлены с выводами теории эффекта Максвелла в растворах полимеров.

Теория показывает [16], что характеристическая величина $[n]$ двойного лучепреломления, наблюдаемого в растворе макромолекул, является суммой двух эффектов, из которых первый $[n]_e$ обусловлен собственной анизотропией макромолекул, а второй $[n]_f$ есть эффект асимметрии их формы (см. (4)).

Теоретическое выражение для $[n]_e$ и $[n]_f$ зависит от модели, при помощи которой описываются оптические и гидродинамические свойства макромолекулы.

Так, если гидродинамические свойства моделируются гауссовым клубком, а оптические — эквивалентным эллипсоидом, теория [17] дает:

$$[n]_e = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{n_s} \cdot \frac{[\eta]}{kT} \cdot \Theta_e, \quad (6)$$

$$[n]_f = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{n_s} \cdot \frac{1}{kT} \cdot 0,397 \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{\pi \rho N_A \cdot n_s} \right)^2 \cdot \Phi \cdot M, \quad (7)$$

где ρ — плотность полимера, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, Φ — коэффициент Флори, Θ_e — разность главных поляризуемостей макромолекулы в растворе. Для гауссова клубка [18]

$$\Theta_e = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (8)$$

где $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность поляризуемостей сегмента молекулы.

Если модель эквивалентного эллипсоида используется для описания не только оптических, но и гидродинамических свойств молекулярного клубка, то вместо (6) и (7) соответственно имеем [16, 19]

$$[n]_e = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{n_s} \frac{[\eta]}{kT} \cdot x(p) \cdot \Theta_e, \quad (9)$$

$$[n]_f = \frac{M}{120\pi\rho^2RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \cdot f(p), \quad (10)$$

где R — газовая постоянная, $x(p)$ и $f(p)$ — функции отношения p осей молекулярного эллипсоида. Их графики приведены в цитируемых [19—20] работах.

Опыт показывает (табл. 3), что для фракций этилцеллюлозы в тетрахлорметане, т. е. в отсутствие эффекта формы (когда $[n] = [n]_e$), отношение $[n]_e/[\eta]$ не зависит от молекулярного веса. Подобная закономерность является обычной для всех исследованных до настоящего времени цепных молекул. В рамках теории гауссовых клубков она означает (по уравнению (6)), что собственная анизотропия Θ_e в исследованном интервале молекулярных весов не меняется с изменением M . С точки зрения теории эквивалентных эллипсоидов (уравнение (9)) этот экспериментальный

факт свидетельствует о постоянстве произведения $\Theta_e x(p)$ в ряду молекулярных весов.

Таким образом, определение собственной анизотропии молекул этилцеллюлозы само по себе не является достаточным для выбора между моделью гауссова клубка и эквивалентного эллипсоида.

Более определенные суждения могут быть сделаны при анализе данных по эффекту формы.

Как показывает сравнение данных табл. 2 и 3, величины $[n]/[\eta]$ для фракций в бромформе и этилацетате вдвое превышают $[n]/[\eta]$, полученные для тех же фракций в тетрахлорметане. Это обстоятельство указывает на значительный эффект формы в первых двух растворителях.

Однако в отличие от закономерности, обычной для гибких линейных полимеров [20—23], отношение $[n]/[\eta]$, при наличии эффекта формы, не увеличивается с ростом M , но остается постоянным в ряду молекулярных весов (табл. 2).

Такой ход зависимости $[n]/[\eta]$ для фракций этилцеллюлозы, очевидно, обусловлен жесткостью ее молекулярных цепей. Действительно, из уравнения (1) следует постоянство отношения $M/[\eta]$ в ряду молекулярных весов; отсюда по теории гауссовых клубков (уравнения (6) и (7)) вытекает постоянство $[n]/[\eta]$.

Для модели эквивалентных эллипсоидов (уравнения (9) и (10) с учетом (1)) величина $[n]/[\eta]$ будет изменяться с ростом M лишь в том случае, если при этом меняется $\Theta_e \cdot x(p)$ и $f(p)$, т. е. p . Опыт обнаруживает постоянство $[n]/[\eta]$ и $\Theta_e \cdot x(p)$. Это значит, что p не меняется с изменением M .

Характерной особенностью двойного лучепреломления формы, предсказываемой как теорией гауссовых клубков, так и теорией эллипсоидов, является параболическая зависимость величины $[n]_f$ от показателя преломления растворителя n_s уравнения ((7) и (10)).

Для этилцеллюлозы, как и для других полимеров, эта закономерность оправдывается на опыте. Иллюстрацией служит рис. 3, где изображена зависимость $[n] = f(n_s)$, полученная для 3-й фракции по измерениям в трех растворителях: этилацетате, тетрахлорметане и бромформе. Точки ложатся на кривую, удовлетворяющую уравнению (10), о чем свидетельствует совпадение величин $f(p)$, вычисленных при помощи (10) для третьей фракции в двух растворителях по экспериментальным значениям $[n]_f$ (см. табл. 2).

Второй, общей закономерностью двойного лучепреломления формы (независимо от выбора модели) является пропорциональность величины $[n]_f$ молекулярному весу образца M (уравнения (7) и (10)).

Для этилцеллюлозы эта закономерность также выполняется, как это видно из рис. 4, где представлены результаты, полученные для фракций в бромформе; точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат. В рамках модели эквивалентных эллипсоидов такая зависимость $[n]_f$ от M означает постоянство $f(p)$, т. е. p , в ряду молекулярных весов (уравнение (10)).

Решающим в выборе между двумя рассматриваемыми моделями является количественное сравнение экспериментально найденных величин $[n]_f$ с ожидаемыми по уравнениям (7) и (10).

Для раствора гауссовых клубков наклон прямой рис. 4 при помощи уравнения (7) позволяет вычислить коэффициент Φ . При этом получается значение $\Phi = 170 \cdot 10^{23}$, что более чем на порядок превышает величину,

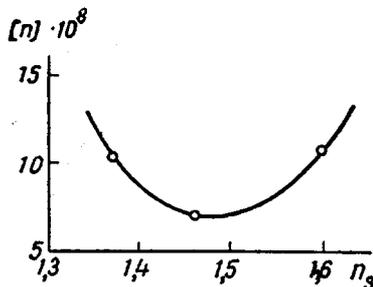


Рис. 3. Зависимость динамооптической постоянной растворов 3-й фракции этилцеллюлозы от показателя преломления растворителя

находимую обычно для линейных полимеров методом светорассеяния. Для жестких цепей производных целлюлозы коэффициент Φ , определяемый по светорассеянию, лежит еще ниже.

Таким образом, величина эффекта формы для этилцеллюлозы более чем в 10 раз превышает его значение, которое можно ожидать по модели гауссовых клубков.

Если воспользоваться моделью эллипсоида, то подстановка $[n]_f$ и M в уравнение (10) позволяет вычислить $f(p)$, а следовательно, и p для всех исследованных фракций. Полученные результаты приведены в последних

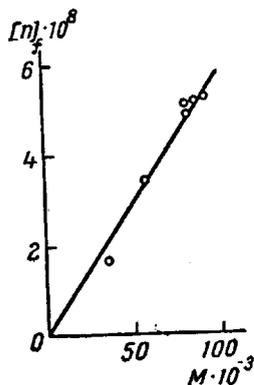


Рис. 4. Зависимость эффекта формы $[n]_f$ растворов фракции этилцеллюлозы в тетрахлорметане и этилацетате от молекулярного веса

двух столбцах табл. 2. Величина p в пределах погрешности опыта совпадает для всех фракций. При этом, однако, численное значение p в 10—12 раз превышает величину ($p_0 \approx 2$) геометрической асимметрии молекулы, принимаемую в теории гауссовых клубков [17, 24] и приводящую к разумным значениям эффекта формы для гибких полимерных цепей [22—23].

Таким образом, для количественного объяснения динамооптического эффекта, наблюдаемого в растворах этилцеллюлозы, приходится моделировать не только оптические, но также гидродинамические свойства ее молекул при помощи эквивалентного эллипсоида со значительной степенью вытянутости ($p \approx 23$).

Эта вытянутость формы гидродинамической модели является непосредственным выражением асимметрии истинной геометрической конфигурации молекулярных цепей производных целлюлозы, занимающих по форме положение, промежуточное между прямым стержнем и гауссовым клубком.

Можно было бы ожидать уменьшения p с ростом молекулярного веса фракций, в соответствии с приближением свойств цепей к свойствам гауссового клубка. Описанный здесь эксперимент этого не обнаруживает, что, по-видимому, объясняется недостаточной шириной изученного интервала молекулярных весов. В связи с этим несомненный интерес представляло бы расширение исследований на область более высоких молекулярных весов.

Данные, полученные при изучении растворов в тетрахлорметане, позволяют определить сегментную анизотропию молекулы Θ_e . Определяя величину $\Theta_e \cdot x(p)$ по уравнению (9) (табл. 3), используя найденные значения p (табл. 2) и график функции $x(p)$, приведенный ранее [19], находим значения Θ_e , помещенные в табл. 3.

Оптическая анизотропия практически не меняется с молекулярным весом, что согласуется с постоянством асимметрии формы молекул в ряду молекулярных весов.

Положительный знак анизотропии объясняется большей поляризуемостью углеводородных циклов в плоскости кольца, нежели в перпендикулярном направлении, а также незначительной анизотропией боковых афирных групп.

В последнем столбце табл. 3 приведены разности поляризуемостей сегмента $a_1 - a_2$, вычисленные по уравнению (8). Полученные значения по порядку величины близки к значениям $a_1 - a_2$, обычно находимым для гибких линейных полимеров, не содержащих больших анизотропных боковых групп [25]. Более точное количественное сравнение представляется преждевременным, поскольку сама возможность применения уравнения (8) к жестким цепям производных целлюлозы еще требует обсуждения.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность О. П. Козьминой за ценное руководство работой по химической обработке (очистке) и ха-

рактической характеристике исследуемых образцов, а Э. С. Писаренко за проведение их фракционирования.

Авторы благодарят также С. Я. Френкеля и С. И. Клемина за производство седиментационных и диффузионных опытов, необходимых при определении молекулярных весов.

Выводы

1. С целью получения количественных сведений о форме молекул производных целлюлозы в работе производится изучение двойного лучепреломления в потоке растворов этилцеллюлозы.

2. Исследованы фракции этилцеллюлозы в области молекулярных весов от $3 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ в различных растворителях (тетрахлорметан, бромформ и этилацетат).

3. В системе этилцеллюлоза — тетрачлорметан характеристическое двойное лучепреломление оказывается пропорциональным характеристической вязкости раствора. Это значит, что в исследованном интервале молекулярных весов, собственная (сегментная) анизотропия макромолекул этилцеллюлозы (так же как и в случае гибких гауссовых полимерных цепей) не зависит от молекулярного веса.

4. В системах этилцеллюлоза — бромформ и этилцеллюлоза — этилацетат наблюдается значительное двойное лучепреломление формы, величина которого пропорциональна молекулярному весу и квадрату инкремента показателя преломления, в полном соответствии с общей теорией явления.

5. Количественное сопоставление экспериментальных данных с выводами существующей теории показывает, что гидродинамические и оптические свойства макромолекул этилцеллюлозы не соответствуют модели гауссова клубка, но удовлетворительно могут быть описаны при помощи модели эквивалентного эллипсоида, асимметрия формы которого в несколько раз превышает ($p=23$) асимметрию «нормального» гауссова клубка.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 74, 2517, 1952.
2. A. M. Holtzer, H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 624, 1954.
3. M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
4. M. M. Hugué, D. A. Joring, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 36, 952, 1958.
5. A. Münster, H. Diener, Simposium in Wiesbaden, 1959, Sektion 2, Vortrag, II A2.
6. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
7. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 387, 1948.
8. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физ., 26, 351, 1954.
9. В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.
10. G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 29, 399, 1958.
11. W. R. Krigbaum, L. H. Sperling, Wiesbaden, Simposium, 1959, Vortrag, II A1.
12. Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.
13. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., 23, 690, 1952.
14. A. Peterlin, Bl. Acad. Lougosl, 1, 39, 1953.
15. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксп. и теорет. физ., 30, 656, 1956.
16. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
17. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1958.
18. W. Kühn, F. Grön, Koll.-Z., 101, 248, 1942.
19. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Высокомолек. соед., 2, 646, 1960.

20. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Ж. техн. физ., 29, 885, 1959.
21. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
22. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 29, 214, 1959.
23. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
24. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebnisse exac. Naturwiss., 25, 1, 1951.
25. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. Н. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.

ON THE SHAPE OF ETHYLCELLULOSE MOLECULES

V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova

S u m m a r y

Flow birefringence of ethylcellulose in tetrachloromethane, bromoform and ethyl acetate has been studied over the range of molecular weights $3 \cdot 10^4$ to $1 \cdot 10^5$. The internal (segmental) anisotropy of the macromolecules was determined. It has been found to be of positive sign and independent of the molecular weight.

Considerable shape birefringence was revealed, proportional to the molecular weight of the polymer and to the square increment of the refractive index.

A quantitative comparison of the experimental data with conclusions following from the existent theory shows that the hydrodynamic and optical properties of ethylcellulose do not correspond to Gaussian coils but may be satisfactorily described by means of the equivalent ellipsoid model, the shape asymmetry of which exceeds by several fold ($p=23$) that of the «normal» Gaussian coil.