

УДК 539.107 : 547.458.82

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАКРОМОЛЕКУЛ ТРИБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

*С. Я. Любина, С. И. Кленин, И. А. Стрелина,
А. В. Троицкая, В. И. Курлянкина, В. Н. Цветков*

В комплексе исследований механизмов, обусловливающих жесткость молекулярной цепи, существенное значение имеет изучение молекулярных свойств производных целлюлозы, молекулы которых обладают повышенной скелетной жесткостью [1].

Как известно [2–7], характеристическая вязкость $[\eta]$ ряда производных целлюлозы сильно меняется при изменении растворителя и температуры. Однако вопрос о физических причинах наблюдаемого явления остается дискуссионным.

Данная работа посвящена исследованию гидродинамических и оптических характеристик молекул трибутират целлюлозы в широком интервале молекулярных весов в различных растворителях с целью получения количественных данных о жесткости этих молекул.

Экспериментальная часть

Синтез трибутирата целлюлозы (ТБЦ) проводили с использованием ангидрида трифторуксусной кислоты по методу [8], который дает возможность получать эфиры целлюлозы высокого молекулярного веса.

Гидратцеллюлозную пленку (образец б) или хлопковый линтер (образец а) активировали при 0° в течение 40 мин. действием CF_3COOH (5 см^3 на 1 г целлюлозы), после чего вводили ацилирующую смесь масляной кислоты и $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_O$ (1 : 3,5) в количестве 1,8 г на 1 г целлюлозы. Реакцию проводили при 40° в течение 5 час. Степень замещения полученных образцов практически одинакова и равна $2,94 \pm 0,1$. Образцы трибутирата целлюлозы (ТБЦ) фракционировали методом дробного осаждения из раствора в ацетоне гексаном*. Некоторые фракции ТБЦ получали облучением растворов ТБЦ в метилэтилкетоне ультразвуком (время облучения изменили от 0,5 мин. до 9 час.). Фракции, полученные облучением ультразвуком, помечены звездочкой в табл. 1.

Вискосиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителей 55, 83 и 88 сек. для бромоформа, тетрахлорэтана (ТХЭ) и метилэтилкетона соответственно. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ фракций ТБЦ в различных растворителях приведены в табл. 1.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций ТБЦ в метилэтилкетоне и бромоформе измеряли на поляризационном диффузометре [9]. Использованные концентрации не превышали 0,02–0,04%. Полученные значения D при таких концентрациях не отличаются в пределах погрешности эксперимента от значений D_0 при $c \rightarrow 0$. Об этом же свидетельствует зависимость D от c для фракций. За в метилэтилкетоне, для которой величина D остается постоянной до $c \approx 0,1\%$, а при увеличении c до 0,2% величина D увеличивается только на 15–20%.

Коэффициенты седиментации S определяли на ультрацентрифуге УЦА-5 (СКБ-БФА), снабженной поляризационно-интерферометрической оптикой [10] при скорости вращения ротора 45 000 об./мин и температуре $20 \pm 0,1^\circ$. Обработку результатов наблюдений проводили по стандартной методике [11].

* Авторы выражают глубокую благодарность С. М. Саввону за предоставление нескольких фракций ТБЦ.

Таблица 1

**Гидродинамические характеристики фракций трибутиратов целлюлозы
в различных растворителях**

Фракция, №	Метилэтилкетон							TXЭ	Бромоформ		
	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$A_0 \cdot 10^{10}$	$k_s \cdot 10^{-2}$	$k_s/[\eta]$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$		$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$A_0 \cdot 10^{10}$
1a	1700	0,90	20,0	2,9	12,9	1,1	11,8	5,4	3,9	0,25	2,9
2a	1020	1,20	16,2	3,3	8,5	1,0	8,6	3,8	3,5	0,36	3,4
3a	780	1,50	15,5	3,6	7,1	0,9	7,5	3,0	2,8	0,42	3,4
4a *	740**	—	—	—	—	—	6,7	2,8	—	—	—
5a *	690	1,50	13,9	3,3	6,1	0,9	6,5	2,3	2,4	0,43	3,2
6a *	480	1,86	11,8	3,3	4,2	0,9	4,8	—	—	—	—
7б	410	2,00	10,8	3,0	—	—	3,5	—	—	—	—
8а	390**	—	—	—	—	—	3,8	1,9	1,8	—	—
9б	360**	—	—	—	—	—	3,7	1,7	1,5	—	—
10а *	370	2,10	10,4	3,1	2,8	0,8	3,5	1,6	1,4	0,68	3,5
11б	290	2,60	10,1	3,2	—	—	2,7	—	—	—	—
12б	210	3,00	8,3	3,2	2,0	0,8	2,5	1,3	1,2	0,83	3,3
13б	210	3,10	8,5	3,2	—	—	2,2	—	—	—	—
14б	190**	—	—	—	—	—	2,2	1,1	0,9	—	—
15б	170	3,40	7,9	3,2	1,6	0,8	2,0	—	—	—	—
16б	170	3,60	8,2	3,2	—	—	1,8	—	—	—	—
17а *	160**	—	—	—	—	—	1,9	—	—	—	—
18б	150	3,70	7,7	3,3	1,8	0,8	2,0	—	—	—	—
19б	140	3,90	7,2	3,3	—	—	1,8	—	—	—	—
20б	125	4,30	7,1	3,4	—	—	1,6	—	—	—	—
21а *	97**	—	—	—	—	—	1,4	—	0,6	—	—
22б	74	6,00	5,9	3,4	0,8	0,8	1,0	0,5	0,5	1,84	3,9
23б	63	6,60	5,5	3,5	—	—	1,0	—	—	—	—

* Фракции, полученные ультразвуковым облучением.

** Молекулярные веса, рассчитанные по формуле (2).

Таблица 2

Оптические характеристики фракций ТБЦ в различных растворителях

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$[\eta]:[\eta] \cdot 10^{10}$		
		TXЭ	метилэтилкетон	бромоформ
1а	1700	--2,9	12,5	—
2а	1020	--2,8	11,1	3,1
3а	780	--2,8	10,6	3,5
5б	690	--2,7	10,7	—
8а	360	—	10,9	3,3
10б	340	--2,8	—	—
12а	210	—	—	3,2
14а	190	—	9,8	—
17а *	160	--2,8	—	—
21а *	96	—	9,6	3,3
22б	74	--2,8	—	—

* Фракции получены ультразвуковым облучением.

Для десяти фракций ТБЦ в метилэтилкетоне исследовали концентрационную зависимость S в области c от 0,25 до 0,03% (рис. 1). Значения константы седиментации k_s , определенные по уравнению

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s c), \quad (1)$$

приведены в табл. 1. Из приведенных значений видно, что величина k_s возрастает с молекулярным весом (рис. 2, кривая I), при этом величина $k_s/[\eta]$ имеет значение 0,8–1, как и другие производные целлюлозы и меньше соответствующей величины

1,6–1,7 для гибких полимеров [12]. Видно, что величина $k_s/[n]$ слабо возрастает с возрастанием M , что может быть связано с увеличением гидродинамического взаимодействия между сегментами макромолекулы. Для других фракций ТБЦ значения S_0 определяли из значений S при данной концентрации с использованием экспериментально определенной зависимости k_s от $[\eta]$.

Качественная оценка МВР исследованных фракций указывает на их достаточную монодисперсность и, что наиболее существенно, на независимость полидисперсности фракций от способа их получения. По экспериментальным значениям S_0 и D_0 по формуле Сведберга (значение удельного парциального объема ТБЦ в метилэтилкетоне $\bar{v} = 0,85$) были определены M_{SD} , приведенные в табл. 1. Значения гидродинамического параметра A_0 , вычисленные по формуле $A_0 = \eta_0 D_0 (M[\eta])^{1/2} \cdot T^{-1}$ (η_0 — вязкость растворителя, T — абсолютная температура), приведены в табл. 1. Видно, что средние значения инварианта A_0 , как и следовало ожидать [13], в пределах погрешности эксперимента совпадают в метилэтилкетоне ($A_0 = 3,3 \cdot 10^{-10}$) и в бромоформе ($A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град) и не отличаются от среднего значения, полученного для многих других систем полимер — растворитель ($A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град).

Двойное лучепреломление растворов ТБЦ измеряли по стандартной схеме [13] при 21° в универсальном приборе с внешним ротором, высота ротора 90 мм, ширина зазора 0,6 мм. В исследованных растворителях зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g линейна. В исследованном интервале градиентов скорости величина Δn пропорциональна напряжению сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ (где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя). Постоянство удельной анизотропии $\Delta n/\Delta t$ при изменении концентрации с иллюстрирует рис. 3. Величины $[n]/[\eta] = \lim (\Delta n/\Delta t)$ при $g \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ приведены в табл. 2.

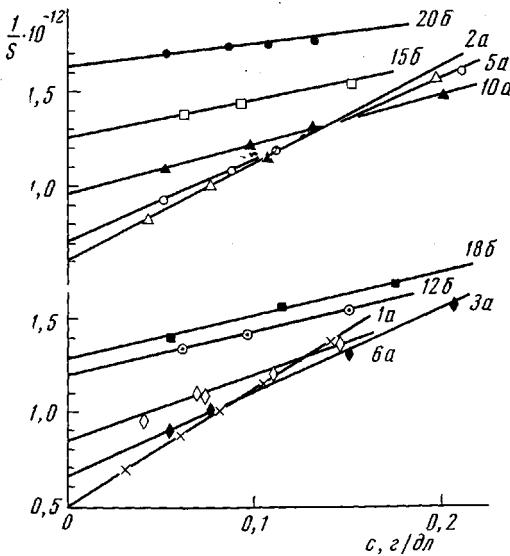


Рис. 1. Концентрационная зависимость обратной константы седиментации $1/S$ для фракций ТБЦ. Цифры у кривых — номера фракций

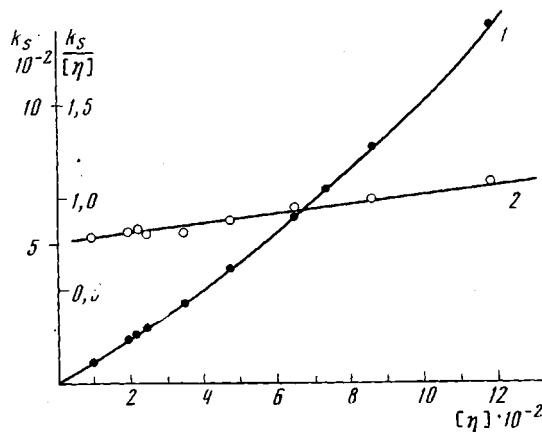


Рис. 2. Зависимость k_s (1) и $k_s / [\eta]$ (2) от $[\eta]$ для фракций ТБЦ в метилэтилкетоне

— вязкости раствора и растворителя). Постоянство удельной анизотропии $\Delta n/\Delta t$ при изменении концентрации с иллюстрирует рис. 3. Величины $[n]/[\eta] = \lim (\Delta n/\Delta t)$ при $g \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Гидродинамические свойства и невозмущенные размеры макромолекул. На рис. 4 представлена зависимость характеристической вязкости фракций ТБЦ в трех растворителях от молекулярного веса. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнениям для $[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{0.81}$ (2); $[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-4} M^{0.71}$ (3) и $[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{0.71}$ (4) в метилэтилкетоне, ТХЭ и бромоформе соответственно. На рис. 5 приведена зависимость D_0 и S_0 от M . Точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям: в метилэтилкетоне $D = 4,8 \cdot 10^{-4} M^{-0.6}$ (5); $S = 6,4 \cdot 10^{-15} M^{0.4}$ (6); в бромоформе $D = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0.8}$ (7).

Высокие значения экспонент a и b в уравнениях (2) — (7) типа Марка — Куна — Хаувинка для ТБЦ, в принципе, могут отражать как повы-

шенную жесткость молекул, так и термодинамическую неидеальность растворов. Однако в настоящее время в [1] имеется достаточное количество работ, указывающих на значительную жесткость различных производных целлюлозы.

Для получения количественных данных о жесткости молекул ТБЦ необходимо пользоваться теориями [1, 14, 15], разработанными для червеобразных (персистентных) полимерных цепей [16] и учитывающими фактор протекаемости молекул, связанный с повышенной скелетной жесткостью.

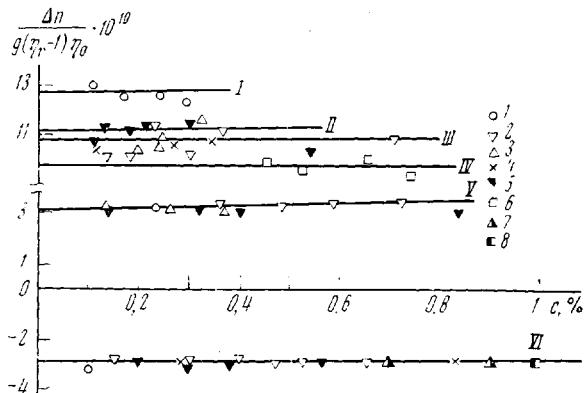


Рис. 3. Зависимость приведенной анизотропии $\Delta n / \Delta t$ от концентрации c для фракций 1а (1); 2а (2); 3а (3); 8а (4); 14а (5); 21а (6); 17а (7); 22б (8) в метилэтилкетоне (I—IV) и бромоформе (V) и ТХЭ (VI)

основных цепей. По теории Хирста — Штокмайера [14, 15] длину A сегмента Куна, характеризующего жесткость молекул, можно определить из экспериментальных данных по вязкости и диффузии.

На рис. 6 приведена зависимость $3\pi\eta_0 N_A DM / RT$ от $M^{1/2}$ в метилэтилкетоне и бромоформе. Согласно теории [1, 14, 15] поступательного трения полужестких макромолекул, зависимость $DM = f(M^{1/2})$ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{3\pi\eta_0 N_A DM}{RT} = 1,843 \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \left(\frac{M_0}{\lambda} \right) \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (8)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена; λ — проекция длины мономерного звена в направлении полностью вытянутой цепи; d — эффективный диаметр полимерной молекулы.

На основе вискозиметрических результатов выполнено построение зависимости $M / [\eta] = f(M^{1/2})$, изображенное на рис. 7. Прямолинейный ход (рис. 7, прямая 1) соответствует [1, 14, 15] уравнению

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{1}{\Phi_0} \left\{ \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{3/2} M^{1/2} + 0,93 \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right] \left(\frac{M_0}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{A} \right\}, \quad (9)$$

где $\Phi_0 = 2,2 \cdot 10^{23}$.

Для мономерного звена ТБЦ $M_0 = 744$, $\lambda = 10,3 \text{ \AA}$. Подставляя значения наклонов прямых 1 и 2 рис. 6 и 7 в уравнения (8) и (9), получаем, что длина статистического сегмента Куна для ТБЦ в метилэтилкетоне равна $A_D = (260 \pm 10) \text{ \AA}$ из диффузионных данных и $A_n = (260 \pm 10) \text{ \AA}$ из вискозиметрических данных. Этому соответствует число мономерных единиц в сегменте Куна $[S] = A / \lambda = 26$. Для ТБЦ в бромоформе $A_D = 120 \text{ \AA}$ и $A_n = 130 \text{ \AA}$, для ТБЦ в тетрахлорэтане $A_n = 130 \text{ \AA}$, а величина $[S]$ в этих растворителях равна 13.

Поперечные размеры молекул ТБЦ, определенные по уравнению (8) и кривым 1 и 2 рис. 6, равны 10 и 5 Å в метилэтилкетоне и бромоформе соответственно.

Как видно из приведенных выше данных значение A для ТБЦ довольно велико, что и приводит к большому значению экспонент в уравнениях (2) – (7). Обращает на себя внимание резкое изменение величины A при переходе от метилэтилкетона к бромоформу или ТХЭ. При этом экспоненты в уравнениях (2) – (4) меняются от 0,81 до 0,71, т. е. незначительно.

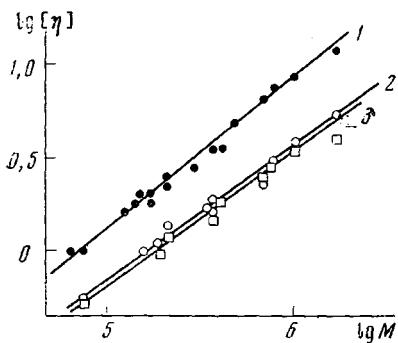


Рис. 4. Зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$ в метилэтилкетоне (1); ТХЭ (2) и бромоформе (3)

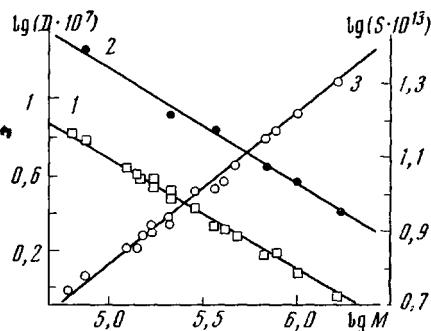


Рис. 5. Зависимость $\lg D$ (1, 2) и $\lg S$ (3) от $\lg M$ в метилэтилкетоне (1, 3) и бромоформе (2)

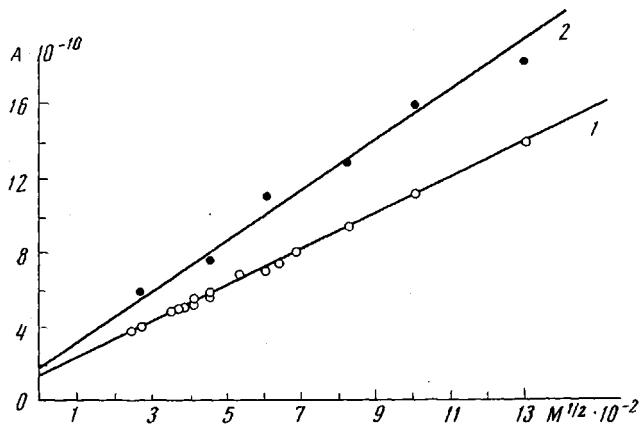


Рис. 6. Зависимость $D M^3 \pi \rho_0 N_A / RT(A)$ от $M^{1/2}$ в метилэтилкетоне (1) и бромоформе (2)

Следовательно, изменение A при варьировании растворителя вызвано изменением жесткости макромолекул ТБЦ.

Оптические свойства. Как известно [13], характеристическая величина двойного лучепреломления является суммой трех слагаемых: эффекта собственной анизотропии $[n]$, и эффектов макро- и микроформы $[n]_f$ и $[n]_{fs}$.

Собственную анизотропию молекул ТБЦ определяли по измерению двойного лучепреломления растворов фракций ТБЦ в ТХЭ, где инкремент показателя преломления $dn/dc \approx 0,01$. Из рис. 8 (кривая 3) видно, что в исследованном интервале молекулярных весов M удельная анизотропия не зависит от M , следовательно, оптические характеристики молекул ТБЦ соответствуют свойствам гауссовых цепей [13].

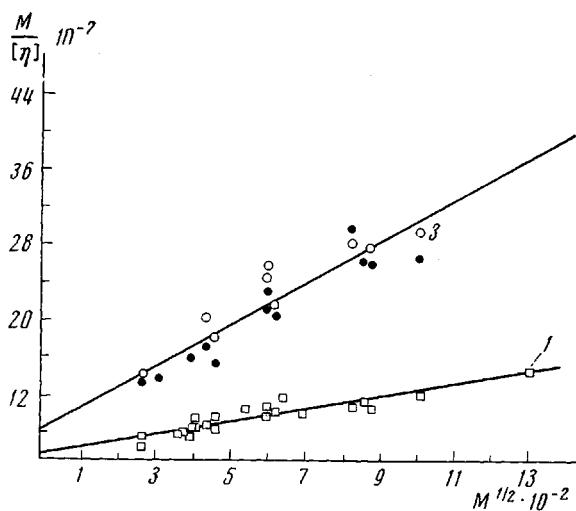


Рис. 7. Зависимость $M / [\eta]$ от $M^{1/2}$
1 — метилэтилкетон; 2 — тетрахлорэтан; 3 — бромформ

Разность главных поляризуемыхостей ($\alpha_1 - \alpha_2$) молекулярного сегмента вычисляли по формуле Куна

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_e = \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \frac{[n]}{[\eta]} \quad (10)$$

Полагая показатель преломления $n_s = 1,497$ для ТХЭ и используя экспериментальное значение $[n]/[\eta] = -2,8 \cdot 10^{-10}$, получили величину $(\alpha_1 - \alpha_2) = -34 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Принимая $[S] = 13$ (из гидродинамических данных), получили для анизотропии мономерного звена

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_e}{[S]} = -2,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

Сравнение анизотропии мономерного звена этилцеллюлозы [1] [$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = 15 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$] и молекулы трибутиратца целлюлозы показывает, что наличие трех боковых радикалов $R(-COCH_2CH_2CH_3)$, обладающих отрицательной анизотропией, перекрывает положительную анизотропию глюкозного звена.

Известно [1], что для производных целлюлозы величина $[n]$, мала по сравнению с $[n]_{fs}$. Расчет показывает, что для ТБЦ в метилэтилкетоне $[n]_f$ составляет $\approx 5\%$ от экспериментально определяемой величины $[n]$.

Анализ экспериментальных данных (отсутствие концентрационной зависимости $\Delta n / \Delta \tau$ (рис. 3, кривые 1 и 2)), слабая зависимость $[n]/[\eta]$ от M (рис. 8, кривые 1 и 2) показывают, что двойное лучепреломление формы является эффектом микроформы цепи.

Наблюдаемая анизотропия $[n]/[\eta]$ растворов ТБЦ в метилэтилкетоне и бромформе является суммой двух слагаемых

$$\begin{aligned} \frac{[n]}{[\eta]} &= \frac{[n]_e}{[\eta]} + \frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \\ &= \frac{45(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \end{aligned}$$

Рис. 8. Зависимость $[n]/[\eta]$ от M для фракций 1a (1); 2a (2); 3a (3); 5a* (4); 8a (5); 10a (6); 14a (7); 17a (8); 21a (9); 22a (10);
I — метилэтилкетон; II — бромформ; III — тетрахлорэтан.

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — полная разность поляризумостей сегмента.

$$\alpha_1 - \alpha_2 = [S] \left[(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) + \frac{M_0 \rho (\partial n / \partial c)^2 (L_2 - L_1)}{4\pi^2 N_A} \right] \quad (12)$$

Здесь ρ — плотность полимера, $(L_2 - L_1)$ — коэффициент асимметрии формы сегмента.

Метилэтилкетон. Подставляя в выражение (11) экспериментальное значение $[n]/[\eta] = 9 \cdot 10^{-10}$, получили $\alpha_1 - \alpha_2 = 120 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. По формуле (12) вычислили величину $[S]$, используя экспериментально определенные значения $\rho = 1, 2$; $\partial n / \partial c = 0,078$ и $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = -2,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Совпадение значения $[S] = 26$, найденного из гидродинамических данных, со значением $[S] = 26$, вычисленным из оптических данных по формуле (12), получили полагая $L_2 - L_1 = \pi$. Такое значение $(L_2 - L_1)$ нередко используют [1] для полимеров, обладающих массивными боковыми группами.

Бромоформ. Подставляя в формулу (11) экспериментальное значение $[n] = 3,3 \cdot 10^{-10}$, получили $\alpha_1 - \alpha_2 = 35 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Подстановка значений $\rho = 1, 2$; $M_0 = 744$; $\partial n / \partial c = 0,11$; $L_2 - L_1 = \pi$; $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = -2,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $[S] = 13$ приводит к значению $(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{теор}} = 150 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Тот факт, что экспериментально определенное значение разности поляризумостей сегмента значительно меньше вычисленного, указывает на наличие специфического взаимодействия молекул ТБЦ с молекулами растворителя.

Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные показывают резкое изменение гидродинамических и оптических свойств молекул ТБЦ при переходе от метилэтилкетона к бромоформу или тетрахлорэтану, обусловленное специфическим взаимодействием молекул ТБЦ с растворителем. Несмотря на ряд высказанных предположений [3, 4, 17] о характере специфического взаимодействия, природа этого явления пока неясна и требует дальнейших исследований.

Выводы

1. В широком диапазоне молекулярных весов измерены вязкость, седиментация, диффузия и двойное лучепреломление в потоке фракций трибутират целлюлозы (ТБЦ) в метилэтилкетоне, тетрахлорэтане и бромоформе.

2. Получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$, константу седиментации S , коэффициент диффузии D с молекулярным весом M .

3. Показано, что молекулы ТБЦ обладают повышенной жесткостью, как и другие производные целлюлозы.

4. Показано, что в исследованной области молекулярных весов конформация молекул ТБЦ соответствует конформации гауссова клубка.

5. Длина сегмента Куна A резко меняется при переходе от метилэтилкетона ($A = 260 \text{ \AA}$) к бромоформу ($A = 130 \text{ \AA}$), что указывает на наличие специфического взаимодействия молекул ТБЦ с растворителем.

6. На специфическое взаимодействие растворителя с молекулами ТБЦ указывает также величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ в бромоформе, которая имеет заниженное значение по сравнению с $(\alpha_1 - \alpha_2)$, рассчитанным из современных теоретических представлений.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1675, 1969.
2. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2517, 1952.
3. P. J. Flory, O. K. Spurr, D. K. Carpenter, J. Polymer Sci., 27, 231, 1958.
4. W. R. Krigbaum, L. H. Sperling, J. Phys. Chem., 64, 99, 1960.
5. W. Brown, D. Henley, Makromolek. Chem., 64, 49, 1963; 75, 179, 1964; 79, 68, 1964.

6. P. J. Flory, Makromolek. Chem., 98, 128, 1966.
 7. W. Banks, C. T. Greenwood, J. Sloss, Makromolek. Chem., 140, 109, 119, 1970.
 8. A. K. Хрипунов, О. П. Козьмина, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Ж. прикл. химии, 43, 2581, 1970.
 9. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
 10. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
 11. T. Svedberg, K. D. Petersen, The ultracentrifuge, Oxford, 1940.
 12. M. Wales, K. van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
 13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
 14. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1429, 1962.
 15. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 506, 1964.
 16. O. Kratky, G. Porod, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.
 17. N. Jathind, V. S. R. Rao, J. Polymer Sci., 8, A-2, 2033, 1970.
-

HYDRODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF CELLULOSE TRIBUTYRATE MOLECULES IN VARIOUS SOLVENTS

*S. Ya. Lyubina, S. I. Klenin, I. A. Strelina,
A. V. Troitskaya, V. I. Kuryankina, V. N. Tsvetkov*

Summary

The sedimentation constants s , diffusion coefficient D , intrinsic viscosity $[\eta]$ and optical anisotropy of cellulose tributyrate (CTB) fractions in various solvents have been studied in a wide molecular weight M range. The following values have been obtained: $[\eta] = 1.2 \times 10^{-4} M^{0.81}$ (methyl ethyl ketone), $[\eta] = 1.9 \times 10^{-4} M^{0.71}$ (tetrachloroethane), $[\eta] = 1.8 \times 10^{-4} M^{0.71}$ (bromoform), $D = 4.8 \times 10^{-4} M^{-0.6}$, $S = 6.4 \times 10^{-15} M^{0.4}$ (methyl ethyl ketone), $D = 1.6 \times 10^{-4} M^{0.6}$ (bromoform). The CTB molecules, just as other cellulose derivatives, show higher stiffness. The Kuhn segment length A changes sharply when passing from methyl ethyl ketone ($A = 260 \text{ \AA}$) to bromoform ($A = 130 \text{ \AA}$), which points to the presence of specific interaction of CTB molecules with solvent. The experimental data on the optical anisotropy of CTB fractions also testify in favor of a change in stiffness of CTB molecules when passing from one solvent to another.