

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1981

УДК 541.64:547.458.82:535.557

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЗАМЕЩЕННОГО НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ПОСТУПАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ, ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ И ВИСКОЗИМЕРИИ

Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б.,
Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н.

Исследованы двойное лучепреломление в потоке, диффузия и характеристическая вязкость в растворах 14 фракций высокозамещенного нитрата целлюлозы с процентным содержанием азота 13,2%. Обнаруженные экспериментальные зависимости приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ и характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ от молекулярной массы нитрата целлюлозы интерпретируются в рамках теории Нода-Хирста для кинетически гибких цепей с учетом полидисперсности по молекулярным массам. Полученные динамооптические и гидродинамические данные используют для определения равновесной и кинетической жесткости, анизотропии мономерного звена и полидисперсности фракций нитрата целлюлозы. Показано присутствие эффекта микроформы при исследовании двойного лучепреломления в потоке в пяти растворителях, отличающихся показателями преломления.

В работах [1, 2] методами молекулярной гидродинамики и оптики определены оптические и дипольные характеристики и равновесная жесткость молекул низкозамещенного образца нитрата целлюлозы (НЦ) с процентным содержанием азота 10,7%.

Представляется существенным изучение влияния степени замещения нитратов целлюлозы на молекулярные характеристики и величину равновесной и кинетической жесткости их молекул.

С этой целью в настоящей работе исследован методами двойного лучепреломления в потоке (ДЛП), диффузии и вискозиметрии высокозамещенный образец нитрата целлюлозы.

Образец НЦ, полученный на основе хлопковой целлюлозы по схеме, описанной в работе [3], фракционирован методом дробного осаждения тексаном из растворов в ацетоне на ряд фракций.

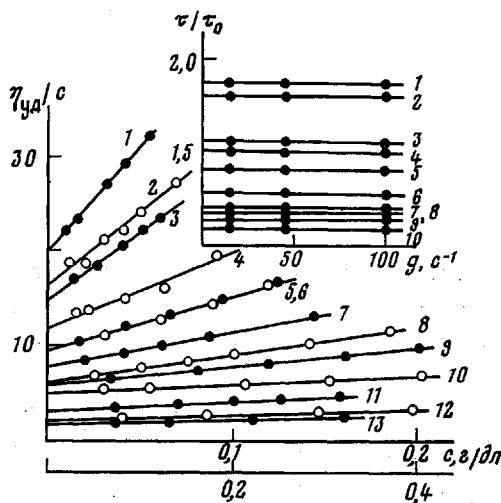
Характеристические вязкости НЦ в циклогексаноне и этилацетате $[\eta]=\lim_{c \rightarrow 0}[(\eta-\eta_0)/\eta_0 c]$ (η и η_0 — вязкости раствора и растворителя, c — концентрация) измеряли в капиллярных вискозиметрах Оствальда при 20°. Использовали вискозиметры с временем течения циклогексанона $t=65,1$ с и средним градиентом скорости $\bar{g}=500$ с⁻¹, а также со временем течения этилацетата $t=120$ с и средним градиентом $\bar{g}=1200$ с⁻¹. Градиентную зависимость вязкости растворов НЦ в циклогексаноне исследовали в навитом вискозиметре типа Эйгнера [4] со временем течения $t_1=199,8$ с, $t_2=108,3$ с, $t_3=104,6$ с при градиентах скорости $g_1=100$ с⁻¹, $g_2=45$ с⁻¹, $g_3=15$ с⁻¹ соответственно.

Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли на поляризационном диффузометре [5] при 26° в кювете длиной 50 мм по ходу луча (вязкость этилацетата при 26° $\eta_0=(0,428 \pm 0,008)$ спуз).

Инкременты показателя преломления, определенные по площади диффузионных кривых, составляли $dn/dc=0,10 \pm 0,01$ (этилацетат) и $dn/dc=0,04 \pm 0,02$ (циклогексанон). ДЛП измеряли фотоэлектрическим методом [6, 4] в титановом динамооптиметре с внутренним ротором при длине светового луча 30 мм и с зазорами $\Delta R_1=0,2$ и $\Delta R_2=0,55$ мм.

На рис. 1 представлены результаты вискозиметрических исследований всех фракций НЦ в этилацетате (для наиболее высокомолекулярной фракции отсутствовала заметная градиентная зависимость). Экспериментальные значения характеристических вязкостей в этилацетате и циклогексаноне представлены для всех фракций в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведено процентное содержание азота по фракциям, определенное со средней погрешностью 2% по элементному микроанализу методом Кельдаля. Отличия экспериментальных значений для различных фракций от их среднего значения $\bar{N}=13,4\%$ (табл. 1) лежат в пределах погрешности определения величины N , поэтому в дальнейшем при количественном обсуждении экспериментальных данных принято для всех фракций $\bar{N}=13,4\%$. Этому со-

Рис. 1. Зависимость величины η_{sp}/c от концентрации c для фракций НЦ в этилацетате (здесь и на рис. 3, 5, 7, 8 номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1. Для фракций 1–10 верхний масштаб концентраций c , для фракций 11–13 – нижний) и зависимость относительной вязкости τ/τ_0 от градиента скорости для фракции 1 в циклогексаноне ($c=0,04$ (1); 0,038 (2); 0,028 (3); 0,025 (4); 0,021 (5); 0,015 (6); 0,011 (7); 0,01 (8); 0,007 (9); 0,005 г/дл (10))



отвечает степень замещения 2,7 и молекулярная масса мономерного звена $M_0=282$.

Для определения ММ фракций было использовано уравнение (1) Шульца [7], связывающее характеристическую вязкость $[\eta]_{13,8}$ со степенью полимеризации $P=M/M_0$ для нитратов с содержанием азота 13,8%.

$$P=0,95[\eta]_{13,8} \quad \text{при } P < 1000 \quad (1)$$

$$\lg P=1,32 \lg [\eta]_{13,8}-1,0 \quad \text{при } P > 1000$$

С этой целью экспериментальные значения характеристических вязкостей в этилацетате $[\eta]_{\bar{N}=13,4}$ пересчитывали по формуле (2) [7] на величины $[\eta]_{13,8}$

$$[\eta]_{\bar{N}}=[\eta]_{13,8}[1-\kappa(13,8-N)], \quad (2)$$

где $\kappa=0,32+5,0 \cdot 10^{-5} [\eta]_{13,8}$.

Полученные таким образом характеристические вязкости $[\eta]_{13,8}$ и ММ представлены в табл. 1. Там же приведены весовые содержания фракций в мг P_i . ММР исходного образца в интегральной $W(M)$ и дифференциальной dW/dM формах (рис. 2) было рассчитано [4] с использованием значений M и P_i (табл. 1), исходя из предположения, что полидисперсность исходного образца обусловлена различием только по ММ. По интегральной кривой ММР определены средние значения молекулярных масс $\bar{M}_n=2,36 \cdot 10^5$ (среднечисленная ММ); $\bar{M}_w=3,8 \cdot 10^5$ (средневесовая ММ); $M_z=5,1 \cdot 10^3$ (z – средняя ММ) и параметры полидисперсности $M_w/M_n=1,6$ и $M_z/M_w=1,3$ для исходного полимера.

Результаты диффузионных исследований представлены на рис. 3, где показаны зависимости коэффициентов дисперсии диффузионных кривых $\sigma^2=2Dt$ от времени t . По наклонам прямых определяли коэффициенты диф-

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций НЦ в этилацетате при 20°

Фракция, №	P_i , мг	$[\eta]$, дл/г	N, %	$[\eta]_{13.8}$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/град
1	102,9	20,0	13,42	22,8	770	0,95	3,5
2	153,4	16,2	13,35	18,7	590	1,05	3,3
3	252,2	15,6	13,34	18,2	570	1,1	3,4
4	216,0	11,9	13,60	14,0	380	1,4	3,5
5	173,3	9,5	13,56	11,3	304	1,6	3,5
6	132,8	9,5	13,36	11,3	304	1,8	3,5
7	119,7	7,6	13,50	9,1	245	2,05	3,8
8	115,2	6,0	13,69	7,2	194	2,13	3,4
9	101,5	5,6	13,92	6,8	180	2,4	3,6
10	80,4	4,8	12,87	5,9	160	2,8	3,9
11	87,5	3,1	13,02	3,7	100	3,4	3,5
12	51,2	2,0	12,34	2,5	70	4,4	3,5
13	45,5	1,6	12,28	1,9	50	5,1	3,4
14	19,4	1,3	—	1,5	40	5,6	3,2

Таблица 2

Динамооптические характеристики фракций НЦ в циклогексаноне при 20°

Фракция №	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, дл/г	$([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$, см·с ² ·г ⁻¹	$(\Delta n/\Delta \tau) \cdot 10^{10}$, см·с ² ·г ⁻¹	$[\chi/g] \cdot 10^4$, с	G
1	770	16,5	-43,0	-43,0	53,0	0,26
2	590	14,6	-42,5	-43,0	26,0	0,33
3	570	13,5	-43,0	-43,0	22,0	0,32
4	380	10,2	-43,9	-42,8	12,0	0,34
5	304	8,5	-42,3	-42,5	8,2	0,35
6	304	7,4	-42,6	-42,5	6,5	0,32
7	245	7,4	-42,6	-41,0	5,9	0,36
8	194	5,9	-40,6	-40,7	4,0	0,39
9	180	5,2	-39,1	-40,6	3,5	0,41
10	160	4,1	-37,8	-37,6	2,0	0,33
11	100	3,0	-34,5	-34,2	1,3	0,49
12	70	1,7	-29,5	-27,0	0,65	0,59
13	50	1,5	-26,6	-27,0	0,4	0,55
14	40	1,6	-32,0	-32,5	0,6	0,71

фузии $D(c)$ при соответствующих концентрациях. Опыт показал, что величины $D(c)$, измеренные в интервале концентраций $c=0,03-0,1\%$ практически не зависят от c и могут быть приняты равными их предельным значениям при $c \rightarrow 0$. Полученные значения D представлены в табл. 1. По данным табл. 1 для каждой фракции по уравнению $A_0 = \eta_0 D(M[\eta])^{1/2} T^{-1}$ рассчитана гидродинамическая постоянная A_0 , среднее значение которой $A_0 = (3,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-10}$ эрг/град не отличается от такового для ряда других эфиров целлюлозы [2, 8, 9]. Это оправдывает определение ММ фракций по характеристическим вязкостям указанным способом.

Для количественной оценки равновесной жесткости молекулярной цепи НЦ применяли теорию поступательного трения червеобразных цепей [10, 11], согласно которым для цепи длиною $L > 2,27$ Å выполняется следующее соотношение:

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1,84}{3\pi N_A \eta_0} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{M_0}{3\pi N_A \eta_0 \lambda} \left[\ln \frac{A}{d} - \gamma \right], \quad (3)$$

где R — газовая постоянная; N_A — число Авогадро; d — гидродинамический диаметр цепи; A — длина сегмента Кунца; $\lambda = 5,15$ Å — длина проекции мо-

номерного звена на направление цепи; γ — численный коэффициент, равный 1,05 [10] или 1,43 [11].

Экспериментальные точки зависимости DM/RT от M^{η_2} (рис. 4) ложатся на прямую, наклон которой, согласно уравнению (3), приводит к длине сегмента Куна $A=(300 \pm 50)$ Å при $\lambda=5,15$ Å, а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует диаметру червеобразной цепи $d=(22 \pm 7)$ Å [10] и $d=(15 \pm 5)$ Å [11]. Значение $A=300$ Å, полученное для исследованных высокозамещенных молекул НЦ ($\bar{N}=13,4\%$) в этилацетате значительно

Рис. 2. Интегральное $W(M)$ (1) и дифференциальное dW/dM (2) распределение по ММ для исходного нефракционированного образца НЦ

Рис. 3. Зависимость $2\sigma^2$ от времени t для фракций НЦ в этилацетате

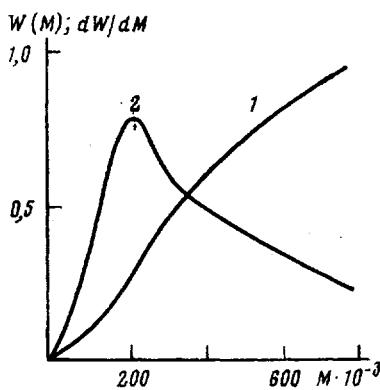


Рис. 2

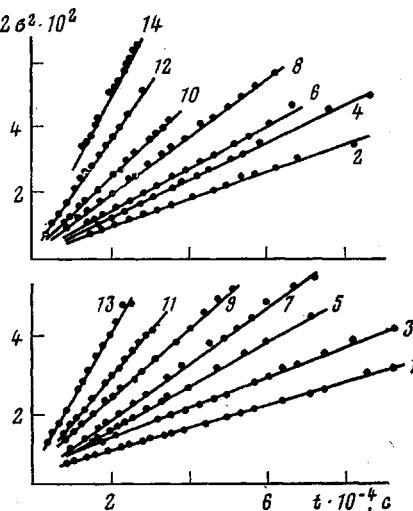


Рис. 3

превышает величину $A=160$ Å, определенную тем же методом [2] для низкозамещенных фракций НЦ ($\bar{N}=10,7\%$) в метилэтилкетоне, что может свидетельствовать об увеличении равновесной жесткости молекул НЦ с повышением их степени замещения.

ДЛП в растворах фракций НЦ исследовали в циклогексаноне, что практически исключало влияние эффекта формы в наблюдаемом двойном лучепреломлении. В растворах фракций НЦ избыточное двойное лучепреломление оказалось значительным по величине, отрицательным по знаку и в исследованной области градиентов скорости g и концентраций c пропорционально g и c (рис. 5). На рис. 5 представлена концентрационная зависимость величин $\Delta n/gc\eta_0$ для всех фракций. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат рис. 5, соответствуют характеристическим значениям ДЛП $[n]=\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \Delta n/gc\eta_0$. Значения приведенного двойного лучепреломле-

ния $[n]/[\eta]$ и приведенной оптической анизотропии $(\Delta n)/g(\eta-\eta_0)=-\Delta n/\Delta t$ для всех фракций представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, величины $[n]/[\eta]$ возрастают с ММ ($[n]/[\eta]$ изменяется в 1,6 раза при 20-кратном увеличении ММ), что является характерным свойством всех жесткоцепных полимеров. В области больших ММ, где оптические свойства молекул НЦ подчиняются гауссовой статистике, значения $[n]/[\eta]$ достигают надежного предела $[n]/[\eta]=-44 \cdot 10^{-10}$ см $\text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В соответствии с этим применяется формула Куна [4] для приведенного двойного лучепреломления, справедливая в гауссовой области

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kTn_s} (n_s^2 + 2)^2 \Delta a S \quad (4)$$

Здесь Δa — оптическая анизотропия мономерного звена; S — число моно-

мерных звеньев в сегменте Куна; n_s — показатель преломления растворителя; k — постоянная Больцмана.

Применение формулы (4) приводит к величине сегментной оптической анизотропии молекул НЦ в циклогексаноне $\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta a S = -550 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что соответствует значению $(\alpha_1 - \alpha_2)$, полученному в работе [12] при той же степени нитрации, и на порядок превышает величину $(\alpha_1 - \alpha_2) = -62 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [1], определенную для низкозамещенного образца НЦ в том же растворителе. Это значит, что отрицательная оптическая анизотропия молекулярных цепей НЦ в значительной степени определяется степенью

Рис. 4. Зависимость DM/RT от $M^{1/2}$ для фракций НЦ в этилацетате

Рис. 5. Зависимость величины $(\Delta n)/(\eta_0 c)$ от концентрации c для фракций НЦ в циклогексаноне

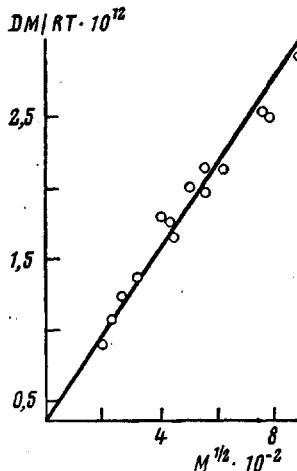


Рис. 4

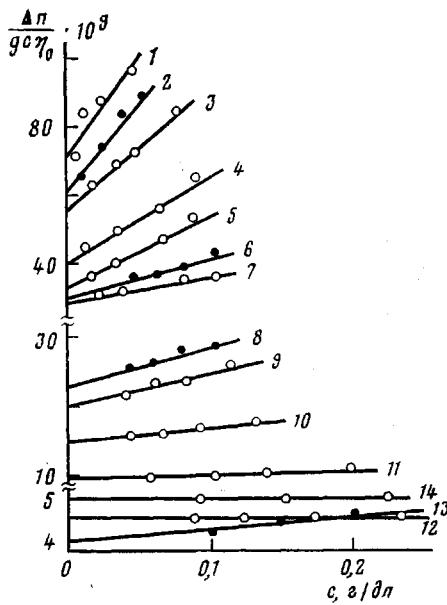


Рис. 5

замещения и резко возрастает по абсолютной величине при увеличении содержания анизотропных боковых нитрогрупп.

Используя значение параметра равновесной жесткости $S=A/\lambda_0=60$, определенное из гидродинамических данных при $\lambda=5,15 \text{ \AA}$, получаем анизотропию мономерного звена исследованных молекул НЦ в циклогексаноне $\Delta a=(\alpha_1 - \alpha_2)/S=-9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

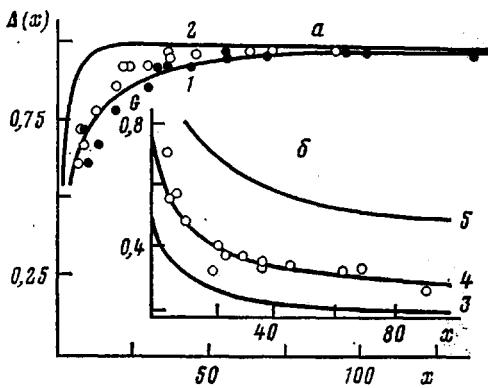
На рис. 6 точками представлены экспериментальные зависимости относительной величины $\Delta(x)=([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от параметра $x=2M/M_0S$ при $M_0=282$ и $S=40$ и 60 . Сплошными кривыми 1 и 2 изображены теоретические зависимости для кинетически гибкой цепи с учетом локальной жесткости [13] и кинетически жесткой червеобразной цепи [14] соответственно. Общий характер экспериментальной зависимости, представленной на рис. 6, резко отличается от теоретической кривой 2 Цветкова [14] и лучше согласуется с теоретической кривой 1 Нода — Хирста [13], для которой характерны пологий ход зависимости в области малых x и медленное приближение к пределу в области больших x . Это означает, что ДЛП в растворах молекулы НЦ связано с проявлением кинетической гибкости их цепей.

Наилучшее соответствие экспериментальных точек и теоретической кривой 1 в области средних и больших x достигается при $S=40$ (черные кружки). Однако в области меньших x экспериментальные точки резко выпадают вниз и лучше удовлетворяют значению $S=60$ (белые кружки).

Таким образом, определяемая длина сегмента Куна $A = (250 \pm 50) \text{ \AA}$ является качественной оценкой равновесной жесткости, что не противоречит результатам гидродинамических исследований.

Применение фотоэлектрической регистрации и большая величина $\Delta n/g$ позволили проводить измерения углов ориентации α в области весьма низких концентраций c , где зависимость α от c незначительна. На рис. 7 приведена зависимость $\chi = (45 - \alpha)$ для растворов всех фракций. По начальным наклонам кривых $\chi = f(g)$ определены значения $(\chi/g)_{g \rightarrow 0} = \lim_{g \rightarrow 0} [(\pi/4 - \alpha)/g]$. На рис. 8 представлены концентрационные зависимости $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$, экстраполяция которых к $c \rightarrow 0$ дает значения характеристи-

Рис. 6. Зависимость относительной величины $\Delta(x) = ([n] / [\eta]) / ([n] / [\eta])_\infty$ (а) и коэффициента G (б) от параметра x для фракций НЦ в циклогексаноне: а — по теориям Нода — Хирста (1) [13] и Цветкова (2) [14], черные кружки соответствуют экспериментальным значениям $\Delta(x)$ при $S=40$, белые — при $S=60$; б — по теории Нода — Хирста [13] для монодисперсного образца (3); кривые 4, 5 корректированы с учетом полидисперсности [15, 16] для $M_w/M_n=1,2$ и $M_w/M_n=1,6$ соответственно



ческих углов $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)$, представленные для всех фракций в табл. 2. Полученные величины $[\chi/g]$ сопоставлены со значениями $[\eta]$

в циклогексаноне и ММ по уравнению

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (5)$$

Определенные таким образом значения коэффициента G , зависящего от конформационных и гидродинамических свойств исследованных фракций НЦ, приведены в табл. 2 и представлены точками на рис. 6 в зависимости от параметра x при $S=60$. Кривая 3 на рис. 6 представляет теоретическую зависимость Нода — Хирста [13] для кинетических гибких цепей, согласно которой коэффициент G уменьшается от 0,5 до 0,1 с увеличением компактности молекулярной структуры.

Общий характер экспериментальной зависимости соответствует теоретической кривой 3, с увеличением ММ в 20 раз величина G убывает в 2,7 раза. Однако по абсолютной величине экспериментальные значения G несколько превосходят теоретические. Основной причиной этого, по-видимому, является полидисперсность по ММ исследованных фракций, которую не учитывали в теории Нода — Хирста.

Для полимолекулярного образца соотношение (5) следует заменить [15, 16] на следующее уравнение:

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = G_w \cdot \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (6)$$

где $G_w = (P/W)G$, P — фактор полидисперсности, который зависит от показателя степени в уравнении Марка — Куна $[\eta] = KM^b$, от ширины и типа ММР исследуемого образца.

Для распределения типа Шульца — Зимма P/W выражается следую-

щим уравнением [15, 16]:

$$\frac{P}{W} = \frac{n!(n+2b+1)!}{(n+1)[(n+b)!]^2} \quad (7)$$

где $n=1/(W-1)$; $W=M_w/M_n$.

Согласно работам [7, 17], для НЦ в широкой области ММ $b=1$ (уравнение (1)). В предположении, что для исследованных фракций НЦ характерны ММР типа Шульца – Зимма, вычислены значения $G_w=(P/W)G$ при вариации параметра Шульца W . Корректированные таким образом

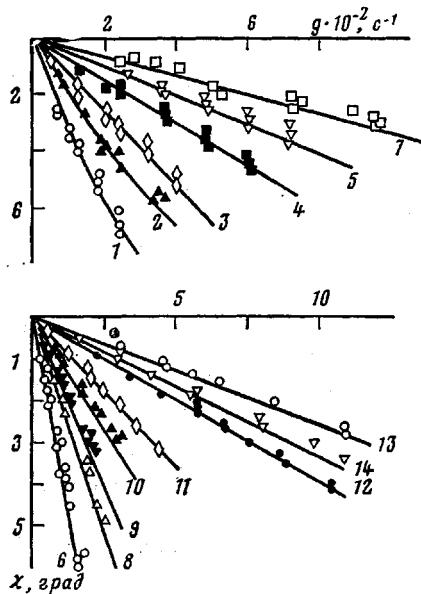


Рис. 7. Зависимость $\chi=(45-\alpha)$ от градиента скорости потока g для фракций НЦ в циклогексаноне

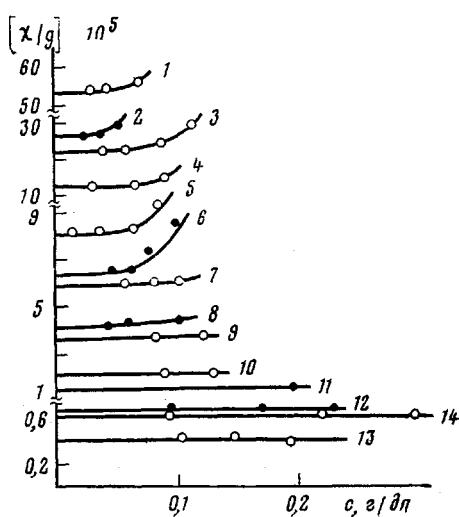


Рис. 8. Зависимость величины (χ/g) от концентрации растворов с для фракций НЦ в циклогексаноне

с учетом полидисперсности зависимости G_w от x по Нода – Хирсту представлены на рис. 6 кривыми 4 и 5. Экспериментальные точки соответствуют кривой 4 (рис. 6), для которой параметр Шульца $W=1, 2$, что существенно меньше полимолекулярности нефракционированного образца $W=1,6$ (кривая 5). Незначительная величина параметра $W=1,2$ свидетельствует о хорошем качестве проведенного фракционирования.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по величинам $[\chi/g]$ и их зависимости от ММ для НЦ могут быть интерпретированы в рамках существующих теорий, учитывающих как локальную жесткость цепи [13], так и полидисперсность по ММ [15, 16].

Результаты исследования ДЛП нефракционированного образца НЦ в пяти растворителях представлены в табл. 3. Здесь приведены экспериментальные значения приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]_{\text{эксп}}$ и соответствующие им по формуле (4) анизотропии сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{эксп}}$ и мономерного звена $\Delta a_{\text{эксп}}$. При вычислении $\Delta a_{\text{эксп}}$ использовали значение параметра равновесной жесткости $S=60$, полученное из гидродинамических данных.

Различия величин $[n]/[\eta]_{\text{эксп}}$, получаемые для НЦ в растворителях, отличающихся показателями преломления n_s , можно приписать влиянию эффекта микроформы [4], что качественно иллюстрирует теоретическая зависимость по формуле

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]}{[\eta]_t} + \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{180 \pi R T n_s^3 \rho} M_0 S 2 \pi \quad (8)$$

Таблица 3

Динамооптические характеристики нефракционированного образца
НЦ в растворах

Растворитель	$([\eta]/[\eta]_{\text{эксп}}) \cdot 10^{10}$, $\text{см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{эксп}} \cdot 10^{25}$, см^3	$\Delta \alpha_{\text{эксп}} \cdot 10^{25}$, см^3	n_s
Ацетон	-8,4	-114	-1,9	1,357
Этилацетат	-10,4	-138	-2,3	1,372
Бутилацетат	-23,0	-300	-5,0	1,390
Амилацетат	-24,8	-324	-5,4	1,402
Циклогексанон	-43,4	-540	-9,0	1,450

Удовлетворительное согласие экспериментальных данных с теоретической зависимостью по уравнению (8) осуществляется при $S=40$, показателе преломления НЦ в растворе $n_s=1,49$ и величине собственного эффекта $[\eta]/[\eta] = -48 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Ограниченнная растворимость нитрата целлюлозы затрудняет исследование ДЛП с широкой вариацией показателя преломления растворителя n_s и, тем самым, лимитирует возможности использования эффекта микроформы для количественного определения собственной анизотропии и жесткости молекулярной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

- Погодина Н. В., Тарабукина Е. Б., Старченко Л. В., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Динамооптические и электрооптические свойства молекул нитроцеллюлозы в растворах. — Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2219.
- Погодина С. В., Поживило К. С., Евлампиева Н. П., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Гидродинамические и электрооптические свойства и молекулярные характеристики нитрата целлюлозы в растворах. — Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1252.
- Thinius K., Thummel W. B. Beitrag zur polymeranalogen Umsetzung der Cellulose zu Cellulosenitrat. — Macromolec. Chem., 1966, v. 99, p. 117.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Цветков В. Н. Изучение диффузии в жидкостях при помощи поляризационного интерферометра. — Ж. эксперим. и теорет. физики, 1951, т. 21, вып. 6, с. 701.
- Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Фотоэлектрическая компенсация при измерении двойного лучепреломления в потоке. — Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
- Marx-Figini M., Schulz G. V. Die viskosimetrische Molekulargewichts bestimmung von Cellulosen und Cellulosenitraten unter Standardbedingungen. — Macromolec. Chem., 1962, v. 54, p. 102.
- Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Куценко Л. И., Цветков В. Н. Гидродинамические характеристики фенилкарбонилата целлюлозы в растворе в широкой области молекулярных весов. — Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 326.
- Meyerhoff G. Neuere Bestimmungen des Molekulargewichtes und der molekularen Konstanten von Cellulosenitraten in Lösung. — J. Polymer Sci., 1958, v. 29, p. 399.
- Yamakawa H., Fujii M. Translation friction coefficient of wormlike chain. — Macromolecules, 1973, v. 6, p. 407. Intrinsic viscosity of wormlike chain. Determination of the shift factor. — Macromolecules, 1974, v. 7, p. 128.
- Hearst J. E., Stockmayer W. H. Sedimentation constants of broken chains and wormlike coils. — J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1425.
- Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Межерицкая Н. А., Болотникова Л. С. Динамическое двойное лучепреломление растворов нитропцеллюлозы. — В кн.: Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 74.
- Noda I., Hearst J. E. Polymer dynamics. The shear dependent properties of linear polymers including intrinsic viscosity, flow dichroism and birefringence, relaxation and normal stress. — J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2542.
- Цветков В. Н. К теории двойного лучепреломления в потоке в растворах жесткоцепенных полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2066.
- Peterlin A. Mean dimensions of macromolecular coil in laminar flow. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 224.
- Daum U. Flow birefringence and polydispersity. — J. Polymer. Sci. A-2, № 6, p. 141.
- Polymer Handbook / Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Wiley. New York — London: 1975.

Институт физики Ленинградского
государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
21.IV.1980

**MOLECULAR CHARACTERISTICS OF HIGH-SUBSTITUTED CELLULOSE
NITRATE IN SOLUTIONS ACCORDING THE DATA
OF TRANSLATIONAL DIFFUSION, FLOW BIREFRINGENCE
AND VISCOMETRY**

*Pogodina N. V., Pozhivilko K. S., Mel'nikov A. B.,
Didenko S. A., Martchenko G. N., Tsvetkov V. N.*

S u m m a r y

The flow birefringence, diffusion and intrinsic viscosity in solutions of 14 fractions of high-substituted cellulose nitrate with nitrogen content being equal to 13.2% have been studied. The experimental dependences of reduced birefringence $[n]/[\eta]$ and characteristic angles of orientation $[\chi/g]$ on molecular mass of cellulose nitrate are discussed in terms of Node-Hirst theory for kinetically flexible chains taking the polymolecularity into account. The obtained dynamo-optical and hydrodynamic data are used for the determination of equilibrium and kinetic rigidity, anisotropy of a monomer unit and polymolecularity of cellulose nitrate fractions. The micro-shape effect was found by studing of flow birefringence in five solvents with different refraction indexes.
