

УДК 541.64:539.199:547.458.82

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ НИТРАТОВ  
ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ  
ДИФФУЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА  
И ВИСКОЗИМЕРИИ**

Погодина Н. В., Бушин С. В., Мельников А. Б.,  
Лысенко Е. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н.,  
Шипина О. Т., Цветков В. Н.

Для фракций двух образцов нитроэфиров целлюлозы, полученных на основе обычной и коротковолокнистой льняной целлюлозы, изучены характеристическая вязкость, поступательная диффузия и скоростная седиментация в этилацетате. Приведены интегральные кривые ММР и характеристики полидисперсности для переосажденных образцов. Анализ конформационных свойств и структурных характеристик молекул выполнен на основе моделей вытянутого прямого стержня и персистентного цилиндра. Длина сегмента Куна составляет  $(380 \pm 50)$  Å, гидродинамический поперечник молекул  $(17 \pm 5)$  Å. Сравнение с нитроэфиром близкой степени замещения, полученным из хлопка, приводит к заключению о большей ширине ММР исследованных образцов при сходстве гидродинамических и конформационных характеристик молекул обоих типов.

Исследования молекулярных свойств нитратов хлопковой целлюлозы (НХЦ) обнаружили существенную зависимость равновесной жесткости, оптических и полярных характеристик молекул НХЦ от степени их замещения [1].

В настоящей работе исследуются гидродинамические свойства молекул нитратов льняной целлюлозы (НЛЦ) с целью выяснения влияния природного происхождения исходной целлюлозы (хлопок или лен) на конформационные характеристики молекул ее нитроэфиров.

Образцы НЛЦ получены с использованием очищенных и отбеленных волокон льна, обработанных 0,1 м. раствором  $\text{NaBH}_4$ , 5 вес.%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , и стандартных серно-азотных нитрующих смесей [2].

Исследовали два образца, полученные на основе обычной (НЛЦ-1) и коротковолокнистой (НЛЦ-2) льняной целлюлозы. Образцы НЛЦ обнаружили ограниченную растворимость в широком наборе органических растворителей. Суспензию НЛЦ в ацетоне при содержании полимера  $0,25 \cdot 10^{-2}$  г·см $^{-3}$  центрифугировали при скорости вращения 3000 об/мин в течение 1 ч. Раствор НЛЦ, полученный декантацией после центрифугирования, подвергали фракционированию при  $20^\circ$  методом дробного осаждения гексаном. Полученные фракции выделяли центрифугированием при тех же условиях с последующей декантацией, промывкой и высушиванием под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса. В результате два образца НЛЦ были расфракционированы с выходом 85% на 9 фракций НЛЦ-1 и на 16 фракций НЛЦ-2.

Содержание азота в каждой фракции [N] (табл. 1) определяли на CHN-анализаторе, модель 185 фирмы «Hewlett – Packard», используяющим модифицированную схему Дюма для сжигания. Средние по фракциям значения [N] близки для обоих образцов:  $[N_1] = 12,95\%$  для НЛЦ-1 и  $[N_2] = 12,7\%$  для НЛЦ-2, что соответствует ММ мономерного звена  $M_{01} = 278$  и  $M_{02} = 274$ .

Гидродинамические свойства молекул НЛЦ исследовали в этилацетате квалификации ч. при 298 К (плотность  $\rho_0 = 0,894$  г·см $^{-3}$ ,  $\eta_0 = (0,430 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$  г·см $^{-1}\cdot\text{с}$ , показатель преломления  $n = 1,3699$  при длине волны света 5460 Å). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в капиллярных вискозиметрах Оствальда и Эйгнера [3] в интервале градиентов скорости  $g = (1299 - 60)$  с $^{-1}$ . Поправка на градиентную зависимость  $[\eta]$  не превышала для наиболее высокомолекулярной фракции 3%. Полученные значения  $[\eta]$  с учетом градиентной зависимости, а также значения константы Хагганса  $k'$  представлены для всех фракций в табл. 1.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  и скоростной седиментации  $s$  из-

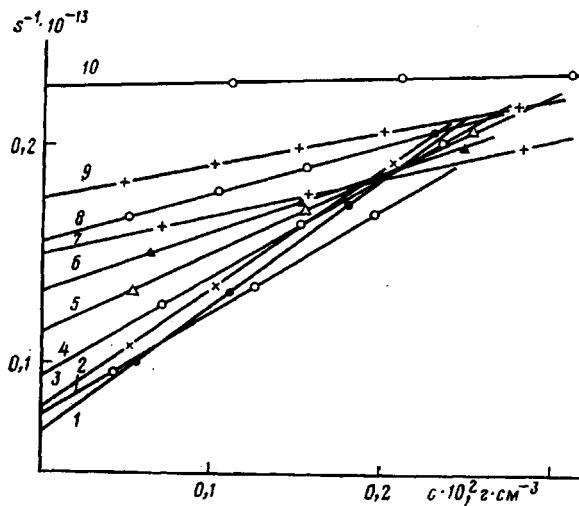


Рис. 1

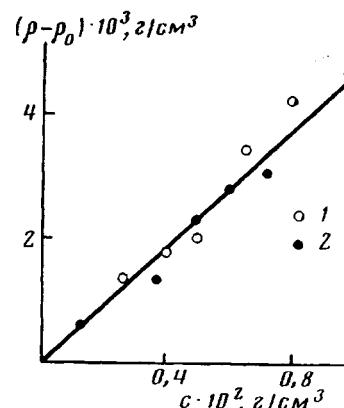


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов седиментации  $s$  для фракций НЛЦ в этилацетате. Номера у прямых соответствуют следующим фракциям в табл. 1: 1 – 1(1), 2 – 1(4), 3 – 2(4), 4 – 1(5), 5 – 1(6), 6 – 2(10), 7 – 1(8), 8 – 2(11), 9 – 2(13), 10 – 1(9)

Рис. 2. Зависимости разности плотности раствора и растворителя ( $\rho - \rho_0$ ) от концентрации нефракционированных образцов НЛЦ-1 (1) и НЛЦ-2 (2) в этилацетате при  $25^\circ$

Таблица 1

Гидродинамические характеристики образцов и фракций НЛЦ-1 и НЛЦ-2 в этилацетате при  $298\text{ K}$ 

Фракция, №	$P_i \cdot 10^2$ , г	[N], %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$k'$	$D_0 \cdot 10^7$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$s \cdot 10^{13}$ , с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$k_s \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\gamma$	$A_0 \cdot 10^{16}$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{град}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1/2}}$
Образец НЛЦ-1										
1	0,2127	12,5	18,0	0,52	0,62	14,5	1242	8,5	0,47	3,06
2	0,1058	13,2	23,5	–	0,76	13,7	957	8,0	0,34	3,15
3	0,2874	13,2	16,4	0,53	0,75	12,5	885	6,9	0,38	2,77
4	0,0626	12,9	16,0	0,76	0,94	13,2	746	6,3	0,38	3,18
5	0,2934	13,0	12,3	0,40	1,19	10,5	468,5	4,8	0,39	3,14
6	0,2578	13,2	8,0	0,65	1,90	8,7	243	3,2	0,40	3,48
7	0,1084	12,7	5,0	0,72	2,4	7,5	166	2,1	0,42	3,32
8	0,2986	12,9	3,3	0,41	3,5	6,7	102	1,2	0,36	3,58
9	0,2928	11,7	0,70	0,22	9,4	4,4	24,8	0,14	0,20	3,58
НЛЦ-1 *	–	13,0	10,5	0,68	1,45	10,4	384	2,9	0,26	3,39
Образец НЛЦ-2										
1	0,2394	12,58	22,5	0,53	0,5	16,1	1726	9,2	0,41	2,5
2	0,1196	13,04	20,0	0,46	0,6	14,3	1277	8,2	0,41	2,6
3	0,1645	12,5	13,4	0,52	1,04	12,5	638	6,0	0,45	3,13
4	0,0628	–	13,0	–	1,37	12,5	485	7,3	0,56	3,72
5	0,0534	13,0	11,8	0,38	1,46	10,4	378	–	–	3,53
6	0,0784	12,2	7,8	–	1,8	9,8	289	2,7	0,35	3,47
7	0,0475	–	7,0	0,37	1,84	–	284 **	–	–	–
8	0,0536	12,8	8,0	0,44	2,0	9,2	244	2,7	0,34	3,67
9	0,0761	12,3	5,7	0,45	2,2	8,7	210	–	–	3,43
10	0,1077	13,7	4,5	0,36	2,7	7,6	150	2,5	0,56	3,48
11	0,0527	12,8	3,34	0,30	3,4	6,4	100	1,4	0,39	3,47
12	0,0391	–	3,0	0,20	6,1	–	80 **	–	–	–
13	0,0344	12,6	1,8	0,41	5,0	5,7	60,6	1,0	0,56	3,51
14	0,1274	12,3	1,4	–	6,25	–	36,2 **	–	–	–
15	0,0988	12,4	0,96	–	6,46	4,3	35,4	–	–	3,08
16	0,0916	9,6	0,22	–	16,8	1,8	5,7	–	–	2,66
НЛЦ-2 *	–	–	11,2	0,77	1,45	11,4	370	3,98	0,36	3,90

\* Нефракционированный переосажденный образец.

\*\* ММ получены с использованием среднего экспериментального значения  $A_0$ .

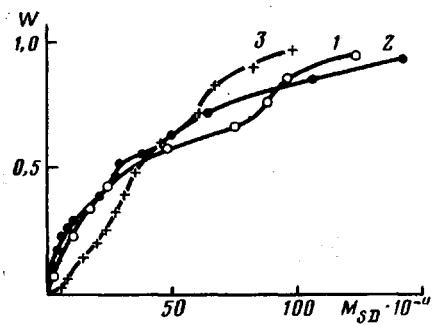


Рис. 3

Рис. 3. Весовые ММР переосажденных НЦ в интегральной форме по данным фракционного осаждения: НЛЦ-1 (1), НЛЦ-2 (2), НХЦ по данным работ [1, 12] (3)

Рис. 4. Зависимости  $[\eta]$  (1),  $D$  (2) и  $s_0$  (3) от  $z$  для фракций НЛЦ-1 (светлые точки), НЛЦ-2 (темные точки) и НХЦ по данным работы [12] (крестики)

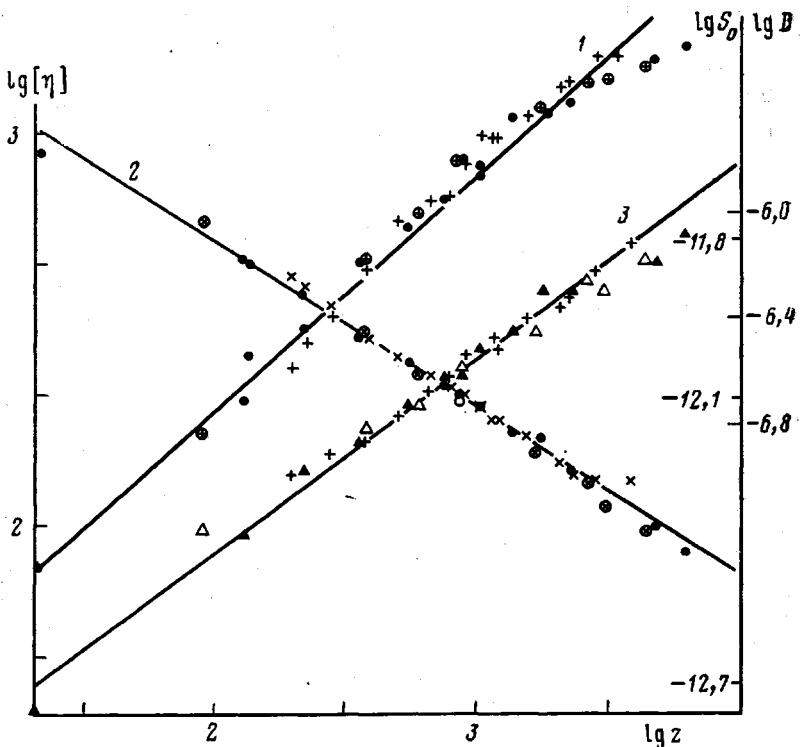


Рис. 4

меряли с использованием поляризационно-интерферометрической оптической системы [4, 5]. Применили стеклянную диффузионную кювету длиной 5 см по ходу светового луча и односекторную седиментационную ячейку с алюминиевым вкладышем высотой 12 мм. Скорость вращения ротора ультрапентрифуги (типа 3170/В фирмы МОМ, Венгрия) составляла 40 000 об/мин. Продолжительность седиментационных опытов 90 мин. Обработку диффузионных и седиментационных интерферограмм проводили стандартным методом [3]. Коэффициенты диффузии и седиментации при бесконечном разбавлении  $D_0$  и  $s_0$  определяли экстраполяцией  $D$  и  $s$  к нулевой концентрации раствора  $c \rightarrow 0$ . В области малых концентраций полимера  $c = (0,03-0,3) \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> концентрационная зависимость коэффициента диффузии  $D(c)$  практически отсутствует. Концентрационные зависимости коэффициента седиментации  $s=s(c)$ , представленные для ряда фракций на рис. 1, отвечали линейному уравнению  $s^{-1} = s_0^{-1}(1+k_s c)$ .

Полученные значения  $D_0$ ,  $s_0$ ,  $k_s$  и  $\bar{\eta}=k_s/[\eta]$  представлены в табл. 1. Средние значения коэффициентов  $\bar{\eta}=0,36 \pm 0,06$  для НЛЦ-1 и  $\bar{\eta}=0,44 \pm 0,07$  для НЛЦ-2 характерны для жесткоцепных полимеров и значительно меньше величины, обычной для гибкоцепных макромолекул [6, 7].

Парциальный удельный объем молекул НЛЦ  $\bar{v}=\left(1-\frac{\rho-\rho_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{\rho_0}$  ( $\rho_0$  и  $\rho$  — плотность растворителя и раствора при данной концентрации) опре-

деляли пикнометрически в пикнометре объемом 11,5 см<sup>3</sup>, он составлял для обоих образцов  $\bar{v} = (0,603 \pm 0,005)$  см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> (рис. 2). Значения ММ, вычисленные по уравнению Сведберга,

$$M_{sD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho_0} \frac{s_0}{D_0} \quad (1)$$

и значения гидродинамического инварианта  $A_0$  [3], рассчитанные по уравнению

$$A_0 = \eta_0 D_0 \left( \frac{M[\eta]}{100} \right)^{1/3} T^{-1}, \quad (2)$$

приведены для фракций и исходных образцов в табл. 1. Среднее по фракциям значение  $A_0 = (3,21 \pm 0,22) \cdot 10^{-16}$  Дж·град<sup>-1</sup>·кмоль<sup>-1/3</sup> для НЛЦ-1 и  $A_0 = (3,30 \pm 0,36) \cdot 10^{-16}$  Дж·град<sup>-1</sup>·кмоль<sup>-1/3</sup> для НЛЦ-2 согласуются со средней экспериментальной величиной  $A_0 = (3,32 \pm 0,32) \cdot 10^{-16}$  Дж·град<sup>-1</sup>·кмоль<sup>-1/3</sup> [8] для полисахаридов различной структуры в органических растворителях.

С использованием значений  $M_{sD}$  и весовых долей каждой фракции  $w_i = P_i / \sum P_i$  ( $P_i$  – вес фракции  $i$ ) рассчитали по формуле (3) [9] весовое ММР  $W(M)$  исходных образцов (рис. 3)

$$W(M) = \sum_{i=1}^{k-1} w_i + \frac{1}{2} w_k \quad (3)$$

Незначительные выбросы в интегральных кривых распределения рис. 3 определяются, по нашему мнению, конкретными условиями проводимого фракционирования и не могут являться серьезным свидетельством полимодальности распределения. Средние значения  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$ , определенные как отношение соответствующих моментов весового распределения [10], а также параметры полидисперсности  $M_z/M_w$  и  $M_w/M_n$  представлены для НЛЦ-1 и НЛЦ-2 в табл. 2. Данные табл. 2 и рис. 3 свидетельствуют о значительной полимолекулярности образцов НЛЦ в сравнении с исследованными ранее НХЦ [1], что противоречит выводам ряда работ [11].

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости  $[\eta]$ ,  $s_0$  и  $D_0$  от степени полимеризации  $z$ , которые для  $D$  и  $s_0$  в области значений  $z$  от 21 до 6300, а для  $[\eta]$  в области  $z$  до 3160 для обоих гомологических рядов НЛЦ могут быть аппроксимированы уравнениями

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1,46 \cdot z^{0,90} \text{ (см}^3\text{·г}^{-1}\text{)} \\ D &= 1,43 \cdot 10^{-5} \cdot z^{-0,63} \text{ (см}^2\text{·с}^{-1}\text{)} \\ s_0 &= 7,33 \cdot 10^{-14} \cdot z^{0,37} \text{ (с)} \end{aligned} \quad (4)$$

Полученные уравнения коррелируют с аналогичными зависимостями для образцов НХЦ с близким содержанием азота [1, 12]. Высокие значения показателей степени в уравнениях (4) свидетельствуют о заметной роли эффектов протекания в растворах молекул НЛЦ и характерны для большинства полисахаридов [13].

Оценка равновесной жесткости молекул НЛЦ-1 и НЛЦ-2 по данным измерений поступательной диффузии  $D$  проведена на основе уравнения

Таблица 2

Параметры полидисперсности образцов НЦ по данным фракционного осаждения

Образец	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	[N], %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
НЛЦ-1 *	10,5	12,9	108	490	844	4,54	1,72
НЛЦ-2 *	11,2	12,7	56	489	1014	6,75	2,07
НХЦ [1, 12]	10,0	13,4	256	427	582	1,67	1,35

\* Переосажденные образцы.

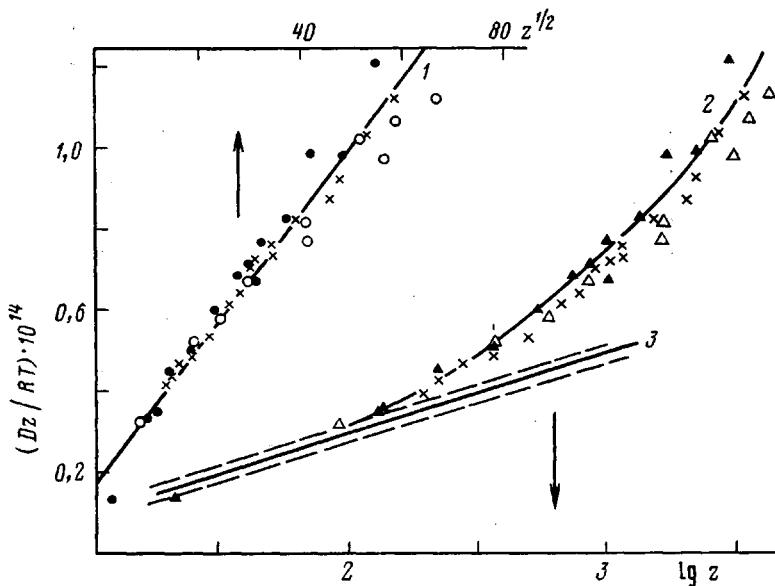


Рис. 5. Зависимости  $Dz/RT$  от  $z^{1/2}$  (1) и от  $\lg z$  (2) для фракций НЛЦ-1 (светлые точки), НЛЦ-2 (темные точки) и НХЦ по данным работ [1, 12] (крестики). 3 – касательная к кривой 2 при малых  $z$

(5) теории поступательного трения червеобразной цепи с протеканием [14, 15]

$$\frac{Dz}{RT} = (P\eta_0 N_A)^{-1} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} + (3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \left( \ln \frac{A}{d} - Q \right) \text{ при } L/A \geq 2,3, \quad (5)$$

где  $A$  – длина сегмента Куна;  $d$  – гидродинамический диаметр молекулы;  $\lambda=5,15 \text{ \AA}$  – длина проекции мономерного звена целлюлозной цепи на основное направление;  $\eta_0=0,430 \cdot 10^{-2} \text{ г}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}$  – вязкость растворителя при 298 К;  $N_A$  – число Авогадро;  $R$  – газовая постоянная;  $P$  и  $Q$  – теоретические константы [14, 15]. Из наклона зависимости  $D_z/RT$  от  $z^{1/2}$  (рис. 5, прямая 1) находим  $(P\eta_0 N_A)^{-1}(A\lambda)^{-1/2}=0,1677 \cdot 10^{-15}$ , а из отрезка, отсекаемого продолжением прямой 1 от оси ординат,  $(3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \left( \ln \frac{A}{d} - Q \right) = 1,6 \cdot 10^{-15}$ . Это приводит к величинам сегмента Куна  $A_d=(380 \pm 50) \text{ \AA}$  ( $P=5,11$  [14, 15]) и гидродинамического диаметра молекулы  $d_d=(17 \pm 5) \text{ \AA}$  ( $Q=1,056$  [15]) и  $12 \pm 3 \text{ \AA}$  ( $Q=1,43$  [14]).

Наличие низкомолекулярных фракций для НЛЦ-1 и НЛЦ-2 в отличие от НХЦ [1, 12] позволило использовать для анализа конформационных свойств молекул НЛЦ по диффузионным данным модель длинного прямого стержня [16], для которого справедливо уравнение

$$\frac{Dz}{RT} = (3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \left( \ln z - \ln \frac{d}{A} + 0,38 \right) \quad (6)$$

На рис. 5 представлена зависимость  $Dz/RT$  от  $\ln z$  (кривая 2). Наклон касательной, проведенной через точки в низкомолекулярной области (рис. 5, прямая 3)  $\Delta \left( \frac{Dz}{RT} \right) / \Delta \ln z = 0,178 \cdot 10^{-14}$ , рассчитан согласно уравнению (6) при использовании значения  $\lambda=5,15 \text{ \AA}$ . Свободный член линейной зависимости  $Dz/RT$  от  $\ln z$   $(3\pi\eta_0 N_A \lambda)^{-1} \left( \ln \frac{A}{d} - 0,38 \right) = (0,58 \pm 0,18) \cdot 10^{-15}$ , найденный по положению прямой 3 на рис. 5, приводит к величине гидродинамического диаметра молекулы  $d_d=16 \pm 5 \text{ \AA}$ .

Зависимость  $z/M_0[\eta]$  от  $z^{1/2}$  нелинейна (рис. 6, кривая 1), что говорит как об отклонении размеров молекул НЛЦ от размеров гауссова клубка, так и о повышенных эффектах протекания. Для жесткоцепных полиме-

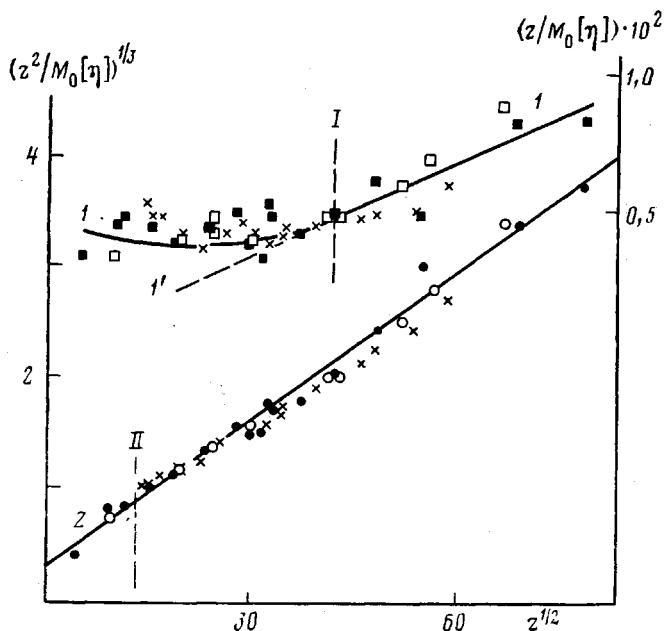


Рис. 6. Зависимости  $z/M_0[\eta]$  (I) и  $(z^2/M_0[\eta])^{1/3}$  (2) от  $z^{1/2}$  для фракций НЛЦ-1 (светлые точки), НЛЦ-2 (темные точки) и НХГ по данным работ [1, 12]. Прямая I-I' — линейная аппроксимация зависимости  $z/M_0[\eta]$  от  $z^{1/2}$  в области  $z^{1/2} \geq 42$

ров переход к линейному участку зависимости, описываемому уравнением (7) теории характеристической вязкости слабопротекаемого гауссова клубка [17–19]

$$z/M_0[\eta] = \Phi^{-1} \left\{ (A\lambda)^{-3/2} z^{1/2} + K (A\lambda^2)^{-1} \left( \ln \frac{A}{d} - Q \right) \right\} \quad \text{при } L/A \gg 1 \quad (7)$$

( $\Phi$ ,  $K$  и  $Q$  — теоретические константы) происходит при значениях  $L/A$ , составляющих несколько десятков сегментов [18]. Для НЛЦ при  $A/d = 22,4$  область линейной зависимости, соответствующей уравнению (7), составляет  $L/A \geq 70$  [18] и 24 [20] (рис. 6 вертикальная прямая I). По наклону прямой I-I' (рис. 6) в области  $z^{1/2} \geq 42$  ( $L/A \geq 24$ ) находим, согласно уравнению (7), значение  $A_n = (197 \pm 100) \text{ \AA}$  ( $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  [19]).

В этом случае целесообразно построение зависимости  $(z^2/M_0[\eta])^{1/3}$  от  $z^{1/2}$  [21]

$$(z^2/M_0[\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3} (A\lambda)^{-1/2} z^{1/2} + \frac{R}{3\pi\eta_0 N_A A_0 \lambda} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \quad (8)$$

при  $L/A \geq 2,3$

Из наклона прямой 2 на рис. 6 в области  $L/A \geq 2,3$  (вертикальная прямая II), равного  $\Phi^{-1/3} (A\lambda)^{-1/2} = 0,046$ , при использовании теоретического значения  $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  найдена величина  $A_n = (250 \pm 30) \text{ \AA}$ . По величине отрезка, отсекаемого прямой 2 от оси ординат, равного  $\frac{R}{3\pi\eta_0 N_A A_0 \lambda} \times \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) = 0,3$ , находим величину гидродинамического диаметра молекулы  $d_n = (17 \pm 4) \text{ \AA}$  с использованием среднего по фракциям НЛЦ-1 и НЛЦ-2 значения  $(A_0)_{\text{ср}} = 3,3 \cdot 10^{-16} \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1/3}$ . Расхождение величин  $A_D$  и  $A_n$  качественно согласуется с расхождением экспериментально найденного и теоретического значений гидродинамического инварианта  $A_0$  и связано со взаимной несогласованностью теоретических значений гидродинамических констант  $R$  и  $\Phi$ .

Таким образом, хотя точки на экспериментальных зависимостях рис. 4–6 располагаются со значительным разбросом (что, может быть,

связано со спецификой исследуемой полимерной системы), полученные значения равновесной жесткости и гидродинамического диаметра цепи коррелируют с соответствующими молекулярными параметрами НХЦ с близкой степенью замещения [1, 3, 12, 13].

Из изложенного следует, что молекулы пироксилинов близкой степени замещения  $2,6 \pm 0,1$ , полученные из хлопка и льна, проявляют сходные гидродинамические и конформационные свойства, типичные для жесткоцепных полимеров с высокой равновесной жесткостью цепи  $A \approx \approx 400 \text{ \AA}$ . В то же время исследованные НЛЦ характеризуются более широким ММР, при котором образец содержит в значительной степени как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные фракции. В какой степени полученные параметры полидисперсности нитроэфиров могут характеризовать ММР исходных льняных и хлопковых целлюлоз, определяется степенью деструкции последних при их нитровании указанными методами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Евлампиева Н. П. Химия древесины, 1984, № 6, с. 3.
2. Свиридов А. Ф., Перчин А. И., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 881.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
4. Цветков В. Н. Журн. эксперим. и теор. физики, 1951, т. 21, № 6, с. 70.
5. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
6. Wales M., Van Holde K. E. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 73, p. 81.
7. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
8. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1698.
9. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М.: Мир, 1971.
10. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 100.
11. Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклз Н., Сегал Л. М.: Мир, 1974, с. 335.
12. Павлов Г. М., Козлов А. Н., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 284.
13. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.-L.-Sydney, 1966, Ch. VI, p. 27.
14. Hearst J. E., Stockmayer W. J. Chem. Phys., v. 37, № 7, p. 1425.
15. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
16. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
17. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 6, p. 1506.
18. Цветков В. Н., Лезов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с. 494.
19. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
20. Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А., Смирнов К. П., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1899.
21. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.

Научно-исследовательский институт физики  
при Ленинградском государственном  
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
6.VII.1985

#### CONFORMATIONAL PROPERTIES OF FLAX CELLULOSE NITRATES MOLECULES FROM THE DATA OF DIFFUSION-SEDIMENTATION ANALYSIS AND VISCOMETRY

Pogodina N. V., Bushin S. V., Mel'nikov A. B., Lysenko Ye. B.,  
Kolobova T. A., Marchenko G. N., Shipinka O. T., Tsvetkov V. N.

#### Summary

Intrinsic viscosity, translational diffusion and velocity sedimentation in ethyl acetate have been studied for two fractions of nitroesters of usual and short-fiber flax cellulose. The integral MMD curves and polymolecular characteristics are presented. Conformational properties and structural characteristics are analysed basing on the models of the direct rod and persistent cylinder. The length of the Kuhn segment is equal to  $(380 \pm 50) \text{ \AA}$ , the molecule hydrodynamic size across is equal to  $(17 \pm 5) \text{ \AA}$ . The comparison with nitroester of the close degree of substitution obtained from cotton cellulose shows the resemblance of hydrodynamic and conformational characteristics and the wider MMD of flax samples.