

УДК 541.64.535.32:547.82

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1995 г. П. Н. Лавренко, И. А. Стрелина, С. Я. Магарик, Л. И. Куценко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 20.12.94 г.

Исследовано ДЛП в потоке в растворах цианэтилоксипропилцеллюлозы и цианэтилоксиэтилцеллюлозы в ряде растворителей с различными показателями преломления. Для цианэтилоксипропилцеллюлозы в этилацетате в области ММ от 28×10^3 до 580×10^3 установлена зависимость оптического коэффициента сдвига от ММ. Обсуждается роль эффектов макро- и микроформы. Высокая собственная оптическая анизотропия элементарного звена молекулы цианэтилоксипропилцеллюлозы ($11 \times 10^{-25} \text{ см}^3$) объясняется особенностями структуры и анизотропией замещающих групп.

ВВЕДЕНИЕ

Цианэтилирование целлюлозы приводит [1, 2] к сильному возрастанию равновесной жесткости макромолекулы и оптической анизотропии единицы длины цепи. Подобное увеличение жесткости, согласно данным гидродинамических измерений и метода светорассеяния [3, 4], происходит при цианэтилировании оксипропилцеллюлозы (ОПЦ). В настоящей работе методом ДЛП в потоке исследовали разбавленные растворы цианэтилоксипропилцеллюлозы (ЦЭОПЦ) и цианэтилоксиэтилцеллюлозы (ЦЭОЭЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов использовали образец оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) с элементарным звеном $C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[OCH_2CH(CH_3)_2OH]_x$ при среднем мольном замещении $x_H = 2$ (x – степень замещения гидроксильных групп в звене, u и x_H – число оксиэтиленовых групп в привитой цепи и в одном элементарном звене соответственно) и образец ОПЦ со звеном $C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[OCH_2CH(CH_3)_2OH]_x$ при среднем значении $x_H = 3$. Процессы цианэтилирования и фракционирования образцов описаны в работе [3], в которой определены также степень полимеризации z и инкремент показателя преломления dn/dc . Средняя по фракциям степень замещения цианэтильными группами ($-OCH_2CH_2CN$) составляла 2.4 ± 0.3 для ЦЭОПЦ и 1.8 для ЦЭОЭЦ. Номера фракций ЦЭОПЦ те же, что и в работе [3].

В качестве растворителей использовали этилацетат (ЭА) квалификации ч. д. а., циклогексанон (ЦГН), ДМАА и N-метилпирролидон (МП). Их

вязкость η_s и показатель преломления n_s , измеренные при 21°C , даны ниже.

Растворитель	ЭА	ЦГН	ДМАА	МП
$\eta_s \times 10^2, \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$	0.44	2.08	1.08	1.72
n_s	1.373	1.4515	1.4371	1.470

Характеристическую вязкость рассчитывали согласно уравнению

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_s)/\eta_s c,$$

где η и η_s – вязкости раствора и растворителя соответственно, c – концентрация раствора. Для измерения вязкости использовали капиллярный вискозиметр Оствальда (время истечения ЭА 103 с) в условиях, когда зависимостью вязкости от скорости сдвига можно было пренебречь. Среднее значение константы Хаггинса получилось равным 0.53 (ЭА, 21°C).

Двойное лучепреломление Δn и углы ориентации α в потоке в растворах ЦЭОПЦ и ЦЭОЭЦ измеряли визуальным методом [5]. Компенсатором служила слюдяная пластина с разностью фаз 0.0778π . Использовали титановый термостабилизируемый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 8.08 и зазором 0.059 см. Измерения проводили в диапазоне концентраций полимера $c = 0.04 - 0.6 \text{ г}/\text{дл}$ при градиентах скорости потока $g = 150 - 3400 \text{ с}^{-1}$. Величина Δn была положительной и возрастала пропорционально g (рис. 1). Величина Δn , отнесенная к сдвиговому напряжению $\Delta t = g(\eta - \eta_s)$, не изменялась при изменении c . Для каждой фракции зависимость $\Delta n/(g(\eta - \eta_s))$ от c аппроксимировалась (в пределах экспериментального разброса точек) прямой линией, параллельной оси абсцисс (рис. 2) и отсекающей на оси

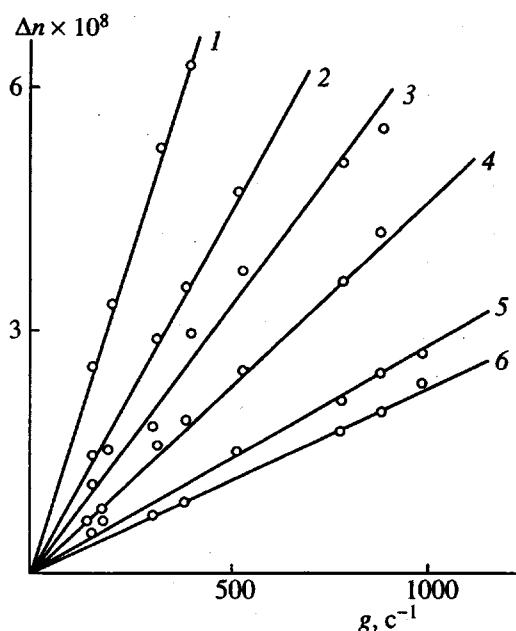


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g для ЦЭОПЦ (фракция 1) в ЭА при 21°C. Концентрация раствора $c = 0.200$ (1), 0.134 (2), 0.102 (3), 0.076 (4), 0.049 (5) и 0.040 г/дл (6).

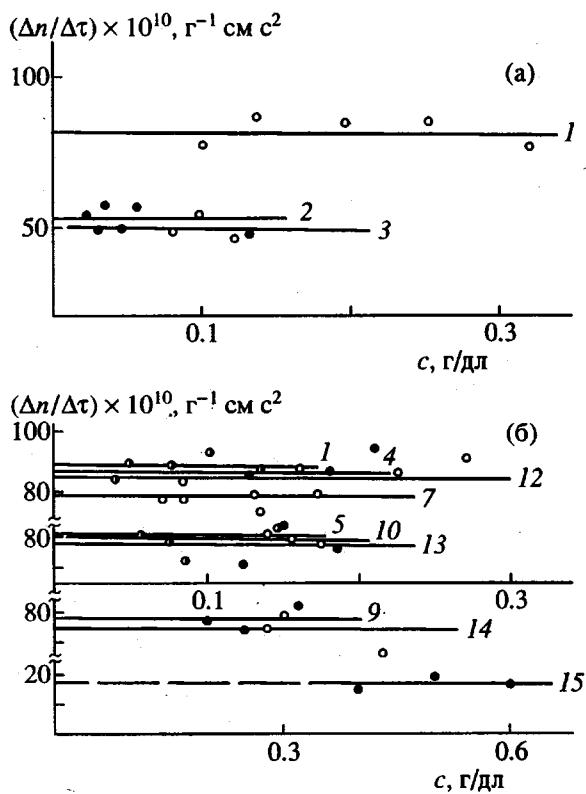


Рис. 2. Зависимость $\Delta n/(g(\eta - \eta_s))$ от c для фракции 3 ЦЭОПЦ (а) в ЭА (1), ЦГН (2) и ДМАА (3), а также других фракций ЦЭОПЦ в ЭА (6). Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1.

ординат величину оптического коэффициента сдвига

$$\Delta n/\Delta t = \lim_{c \rightarrow 0} \Delta n / (g(\eta - \eta_s))$$

ДЛП оксиэтилцеллюлозы в МП и ЦЭОЭЦ в ЦГН измеряли в хромированном динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3.0 и зазором 0.0173 см. Зависимости Δn от Δt представлены на рис. 3. Экспериментальные точки, полученные при различных концентрациях раствора, укладываются на единые кривые, иллюстрируя отсутствие концентрационной зависимости $\Delta n/\Delta t$ для ОЭЦ и ЦЭОЭЦ.

На рис. 4 показано изменение угла ориентации α макромолекул в потоке с увеличением g для нескольких фракций ЦЭОПЦ. Из начальной линейной части кривых $\alpha(g)$ определены наклоны при предельно малых скоростях сдвига

$$(\chi/g) = \lim_{g \rightarrow 0} (\pi/4 - \alpha)/g$$

Здесь $(\pi/4 - \alpha)$ – угол, отсчитываемый от направления преимущественной ориентации макромолекул (оптической оси раствора). Характеристическая ориентация $[\chi/g]$ определена экстраполяцией (χ/g) к бесконечному разбавлению (рис. 5). Полученные значения $\Delta n/\Delta t$ и $[\chi/g]$ собраны в табл. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углы ориентации

Характеристическая ориентация $[\chi/g]$ молекул ЦЭОПЦ почти не изменяется при более чем четырехкратном понижении вязкости растворителя (табл. 2), что указывает на значительную роль эффекта деформации в наблюдаемом ДЛП [5].

Кинематической ориентации макромолекул в потоке противодействует броуновская подвижность, характеризуемая коэффициентом вращательной диффузии D_r . Поэтому сравнение значений $[\chi/g]$ и параметра $M[\eta]\eta_s/RT$ (R – газовая постоянная, M – молекулярная масса, $[\eta]$ – в дл/г) позволяет рассчитать коэффициент G в уравнении, которое связывает эти величины:

$$[\chi/g] = 1/(12D_r) = GM[\eta]\eta_s/RT \quad (1)$$

Полученные значения G (табл. 2) в несколько раз превышают величину 0.5, предсказываемую теорией [6] для протекаемых молекул с сильным гидродинамическим взаимодействием.

Указанное превышение может быть следствием значительной полидисперсности фракций ЦЭОПЦ, ММР которых близкоб к распределению Шульца–Зимма [7]. Для полидисперсных систем коэффициент G в выражении (1) заменяют [8, 9] на $G_w = \gamma G$. Поправочный множитель γ определяется параметром полидисперсности M_w/M_n , ти-

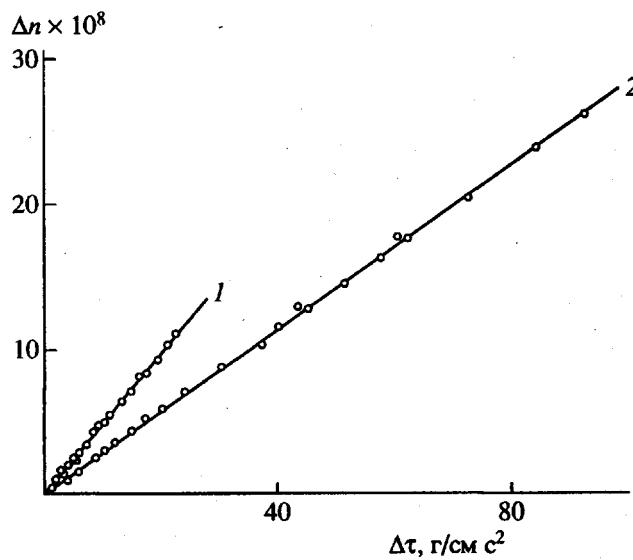


Рис. 3. Зависимость Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau \equiv g(\eta - \eta_s)$ для ЦЭОЭЦ в ЦГН (1) и для ОЭЦ в МП (2) при 21°C и концентрации растворов от 0.05 до 0.3 г/дл.

пом ММР и показателем степени a в уравнении Марка-Куна. Для распределения Шульца-Зимма [9]

$$\gamma = n!(n+2a+1)!/(n+1)[(n+a)!]^2, \quad (2)$$

где $n = 1/[(M_w/M_n) - 1]$.

Подставляя в выражение (2) $a = 0.89$ [3] и различные n (от 10 до 1.1), получим γ от 1.3 до 3. Введение такой поправки приближает приведенные в табл. 2 величины G к значениям, характерным для эфиров целлюлозы умеренной полидисперсности [1, 10]. Тем самым подтверждается сделанный ранее вывод [7] о значительной полидисперсности фракций ЦЭОПЦ.

Оптические свойства

Значения оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ приведены в табл. 1. Видно, что с понижением ММ величина $\Delta n/\Delta\tau$ уменьшается, как это характерно для жесткоцепных полимеров. Для ЦЭОПЦ в ЭА $dn/dc \neq 0$, и оптический коэффициент сдвига обусловлен поэтому как внутренней анизотропией поляризуемости молекулы, так и анизотропией формы [5]

$$\Delta n/\Delta\tau = (\Delta n/\Delta\tau)_s + (\Delta n/\Delta\tau)_{fs} + (\Delta n/\Delta\tau)_f \quad (3)$$

Здесь индексами s, f, fs обозначены вклады собственной оптической анизотропии цепи (s), макро- (f) и микроформы (fs).

Эффект макроформы. Данный эффект является следствием не сферической формы молекулы, средний показатель преломления которой отличается от показателя преломления окружаю-

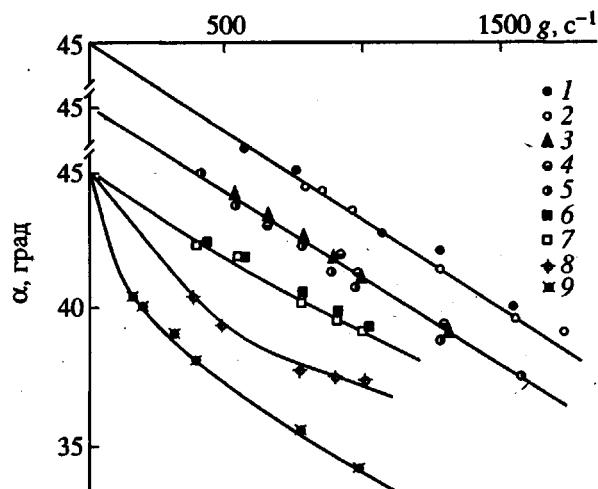


Рис. 4. Зависимость угла ориентации ДЛП α от градиента скорости потока g в растворе ЦЭОПЦ. 1, 2 – фракция 3 в ЦГН, 3–5 – фракция 3 в ДМАА, 6–9 – фракция 1 в ЭА. Концентрация раствора $c = 0.057$ (1), 0.125 (2), 0.080 (3), 0.098 (4), 0.120 (5), 0.049 (6), 0.076 (7), 0.102 (8) и 0.20 г/дл (9).

щей среды n_s . Он ослабевает с ростом концентрации раствора. Поэтому отсутствие зависимости $\Delta n/\Delta\tau$ от c для ЦЭОПЦ в ЭА (рис. 2) свидетельствует о его малой роли. Эффект можно оценить по следующей формуле [5]:

$$(\Delta n/\Delta\tau)_f = (0.23\Phi/\pi N_A RT) \times \\ \times [(n_s^2 + 2)^2/n_s] (dn/dc)^2 M / [\eta], \quad (4)$$

где Φ – коэффициент Флори, N_A – число Авогадро. Эта оценка показывает, что для ЦЭОПЦ в

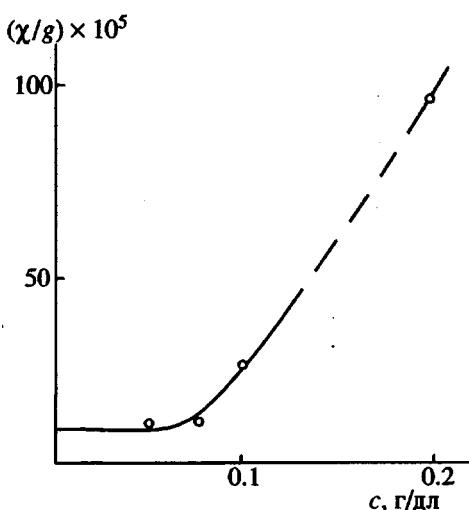


Рис. 5. Начальная ориентация (χ/g) в зависимости от концентрации раствора ЦЭОПЦ (фракция 1) в ЭА при 21°C.

Таблица 1. Динамооптические свойства фракций ЦЭОПЦ в этилацетате при 21°C

Фракция, №	[η], мл/г	z	(Δn/Δτ) × 10 ¹⁰ , г ⁻¹ см с ²
1	815	1110	89 ± 5
3	470	650	80 ± 4
4	425	615	87 ± 5
5	425	560	81 ± 3
7	350	435	79 ± 3
9	265	330	78 ± 3
10	225	295	80 ± 1
12	375	506	85 ± 5
13	210	280*	78 ± 4
14	200	265*	72 ± 6
15	50	56*	17 ± 1

* Рассчитана по уравнению $[\eta] = 1.4z^{0.89}$ [3].

ЭА вклад эффекта макроформы в $\Delta n/\Delta \tau$ не превышает 1% (как для многих жесткоцепных полимеров [5]) и может не приниматься во внимание.

Эффект микроформы. Эффект обусловлен асимметрией формы сегмента. Он, как известно, не зависит от концентрации ММ и исчезает, как и эффект макроформы, в случае $dn/dc = 0$. Из табл. 2 следует, что эффект должен отсутствовать в ЦГН (dn/dc близок к нулю), но быть заметным в ЭА. Действительно, $\Delta n/\Delta \tau$ в ЭА больше, чем в ЦГН. Конформационные характеристики ЦЭОПЦ в ЦГН и ЭА близки (как это видно из дан-

ных табл. 2). Поэтому разницу в значениях $\Delta n/\Delta \tau$ в ЭА и ЦГН следует приписать эффекту микроформы: $(\Delta n/\Delta \tau)_{fs} = 29 \times 10^{-10}$ г⁻¹ см с².

Согласно теории [5], величина $(\Delta n/\Delta \tau)_{fs}$ связана с асимметрией формы сегмента выражением

$$(\Delta n/\Delta \tau)_{fs} = B(dn/dc)^2 (M_0 s / \pi N_A \bar{V}) \epsilon, \quad (5)$$

где $B = (4\pi/45kT)(n_s^2 + 2)^2/n_s$ – оптическая постоянная, s – число элементарных звеньев в сегменте, $M_0 s$ – масса сегмента, \bar{V} – парциальный удельный объем полимера, ϵ – фактор асимметрии формы. Последний может быть связан с отношением осей p эквивалентного эллипсоида, моделирующего геометрические и оптические свойства сегмента [5]. Подставляя в уравнение (5) B и dn/dc из табл. 2, $\bar{V} = 0.795$ мл/г и $M_0 s = 41 \times 10^3$ [3], получим $\epsilon = 0.21$. Такому значению ϵ соответствует $p \approx 2$, что втрое меньше, чем $P \approx 0.3(A/d) = 6$ – асимметрия геометрической формы персистентной цепи длиной A , оцененная для ЦЭОПЦ по гидродинамическим данным [3].

Подобный вывод справедлив и для ОЭЦ. В воде для образца ОЭЦ с $[\eta] = 10$ дL/г, согласно работе [11], $\Delta n/\Delta \tau = 58 \times 10^{-10}$ г⁻¹ см с². Известно также, что для ОЭЦ в воде $\bar{V} = 0.701$ мл/г, $(dn/dc)_{546} = 0.139$ мл/г, $M_0 s = 7890$, $A/d = 19$ [12]. Подставляя в выражение (4) указанные величины, а также $\Phi = 2.5 \times 10^{23}$ моль⁻¹ и $M/[\eta] = 518$, получаем $(\Delta n/\Delta \tau)_{fs} = 1.4 \times 10^{-10}$ г⁻¹ см с². Видно, что эффект макроформы мал. Собственная анизотропия цепи $(\Delta n/\Delta \tau)_s = 29 \times 10^{-10}$ определена в соот-

Таблица 2. Динамооптические свойства ЦЭОПЦ в различных растворителях при 21°C

Растворитель	Номер фракции	[η], мл/г	$\left(\frac{dn}{dc} \right)_{546}$, мл/г	$B \times 10^{-13}$	$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right) \times 10^{10}$, г ⁻¹ см с ²	$\left[\frac{\chi}{g} \right] \times 10^5$, рад с	G
ЦГН	3	620	-0.004	8.00	51 ± 3	11.3	0.62
ДМАА	3	500	0.02	7.92	49 ± 3	11.3	1.5
ЭА	3	470	0.082	7.57	80 ± 4	10.3	3.5
ЭА	1	815	0.082	7.57	89 ± 5	10.5	1.2

Таблица 3. Оптические характеристики эфиров целлюлозы $[C_6H_{10}O_2(OH)]_{3-x}R_x]_n$ по данным ДЛП при 21°C

Эфир	R	Растворитель	$\left(\frac{dn}{dc} \right)_{546}$	$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right) \times 10^{10}$, г ⁻¹ см с ²	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	$\Delta a \times 10^{25}$, см ³	A, Å
ОЭЦ	$-(OCH_2CH_2)_y(OH)$	МП	0.01	29	400	-	170 [12]
ЦЭОЭЦ	$-OCH_2CH_2-OCH_2CH_2CN$	ЦГН	0.003	50	660	-	-
ОПЦ*	$-[OCH_2CH(CH_3)]_y(OH)$	TXЭ**	-0.045	35	500	11	200 [13]
ЦЭОПЦ	$-OCH_2CH(CH_3)-OCH_2CH_2CN$	ЦГН	-0.004	60	900	11	430

* $xy = 3.4$, данные работы [13].

** Тетрахлорэтан.

вествующем растворителе, т.е. при малом dn/dc (табл. 3). Из уравнения (3) следует величина эффекта микроформы для ОЭЦ в воде: $(\Delta n/\Delta t)_{fs} = 27.6 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$. Подставляя в соотношение (5) $(\Delta n/\Delta t)_{fs}$, приведенные выше значения других величин и $B = 7.35 \times 10^{13}$, получаем $\epsilon = 0.32$. Соответственно, асимметрии формы моделирующего эллипсоида $p = 2.7$, что в 2.2 раза меньше асимметрии формы сегмента ОЭЦ $P \approx 6$.

Тот факт, что $p < P$, есть следствие грубости принятой твердотельной модели сегмента. Он отмечен и для других эфиров целлюлозы с массивными боковыми заместителями [14, 15]. В то же время для ЦЭОПЦ различие между p и P заметнее, чем для ОЭЦ. Это можно объяснить большей проницаемостью макромолекулы ЦЭОПЦ для растворителя. Более длинные боковые цепи молекулы ЦЭОПЦ делают ее внутреннюю структуру более рыхлой по сравнению с молекулой ОЭЦ, имеющей относительно короткие боковые цепи. Как следствие, сегмент ОЭЦ лучше соответствует модели сплошного эллипсоида.

Внутренняя анизотропия. Согласно сказанному выше и выражению (3), значения $(\Delta n/\Delta t)_s$ в ЭА для фракций ЦЭОПЦ различной ММ рассчитаны по формуле $(\Delta n/\Delta t)_s = (\Delta n/\Delta t) - 29 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$. Величина $(\Delta n/\Delta t)_s$ положительна для всех фракций, за исключением наиболее низкомолекулярной фракции 15, молекулы которой по длине не превышают сегмента Куна (рис. 6). Качественно это может быть связано с предсказываемым теорией [16, 17] изменением знака ДЛП для коротких цепей конечной толщины (кривая 2). По мере уменьшения длины цепи в указанной области z конформация молекулы ЦЭОПЦ гребнеобразного типа приближается к звездообразной с соответствующим изменением асимметрии геометрической формы и оптической анизотропии макромолекулы.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами различных теорий ДЛП [6, 16, 18, 19] показало, что зависимость $(\Delta n/\Delta t)_s$ от степени полимеризации (рис. 6) наилучшим образом согласуется с теоретической кривой Нода–Хирста [6]. Это значит, что модель кинетически гибкой червеобразной цепи (с учетом локальной жесткости) наиболее адекватно описывает свойства молекулы ЦЭОПЦ. При этом наилучшее совпадение точек и теоретической кривой (1 на рис. 6) достигается при предельном значении $[(\Delta n/\Delta t)_s]_{\infty} = 68 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$ в гауссовой области длины молекул ($M \rightarrow \infty$). В этой области оптический коэффициент сдвига определяется сегментной оптической анизотропией [20]

$$(\Delta n/\Delta t)_s = B(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (6)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность поляризумостей сегмента вдоль и поперек его геометрической оси.

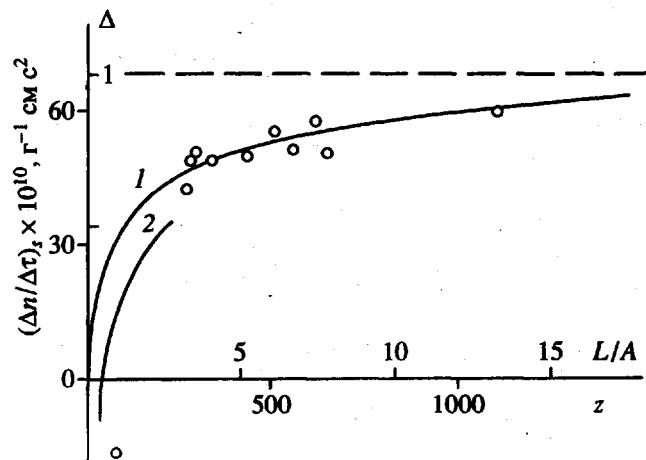


Рис. 6. Зависимость оптического коэффициента сдвига $(\Delta n/\Delta t)_s = (\Delta n/\Delta t) - (\Delta n/\Delta t)_{fs}$ от z для ЦЭОПЦ в ЭА (точки). Кривые – теоретическая зависимость величины $\Delta = (\Delta n/\Delta t)/(\Delta n/\Delta t)_{\infty}$ от числа сегментов L/A для червеобразных цепей с относительным диаметром $d/A = 0$ (1) и 0.5 (2), согласно работам [6, 16].

Подставляя в уравнение (6) $[(\Delta n/\Delta t)_s]_{\infty}$, получим сегментную анизотропию молекулы ЦЭОПЦ $\alpha_1 - \alpha_2 = 900 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и анизотропию элементарного звена $\Delta\alpha = (\alpha_1 - \alpha_2)/s = 11 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Цианэтилирование ОПЦ и ОЭЦ приводит, таким образом, к значительному возрастанию (в ~1.7 раза) оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ и соответственно сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$. Это возрастание, как видно из табл. 3, связано с резким увеличением длины сегмента A , тогда как анизотропия поляризуемости элементарного звена $\Delta\alpha$ при цианэтилировании практически сохраняется.

Учитывая, что оптическая анизотропия самой целлюлозной цепи мала [11], обратим внимание на то, что значение $\Delta\alpha$ для ЦЭОЭЦ и ЦЭОПЦ почти вдвое ниже, чем для молекулы цианэтилцеллюлозы [1], несмотря на большую анизотропию бокового радикала (в собственных осях) для первых двух эфиров. Это соответствует большей удаленности цианэтильных групп от оси молекулы и означает, что продольно-осевая упорядоченность боковых групп (или наиболее анизотропных участков) в молекулах ЦЭОПЦ и ЦЭОЭЦ в несколько раз ниже, чем в цианэтилцеллюлозе. Данные конформационные и оптические особенности молекулы ЦЭОПЦ и ЦЭОЭЦ могут быть связаны с условиями существования мезофазы в концентрированном растворе и расплаве, которые весьма различны для обсуждаемых цианэтилированных производных целлюлозы [4, 21, 22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Andreeva L.N., Mashoshin A.I., Okatova O.V., Mikriukova O.I., Kutsenko L.I. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 8. P. 823.
2. Цветков Н.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 4. С. 483.
3. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Стрелина И.А., Кущенко Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1326.
4. Mays J.W. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3179.
5. Цветков В.Н. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966. С. 446.
6. Noda I., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2342.
7. Лавренко П.Н., Мельников А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1339.
8. Peterlin A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 1. P. 224.
9. Dauw U. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 1. P. 141.
10. Погодина Н.В., Лавренко П.Н., Поживилко К.С., Мельников А.Б., Колобова Т.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 332.
11. Любина С.Я., Кленин С.И., Стрелина И.А., Троицкая А.В., Хрипунов А.К., Уринов Э.У. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 244.
12. Brown W. // Arkiv Kemi. 1961. В. 18. № 3. S. 227.
13. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Шибаев В.П., Екаева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 333.
14. Цветков В.Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 9. С. 1674.
15. Любина С.Я., Кленин С.И., Стрелина И.А., Троицкая А.В., Курлянкина В.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 691.
16. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
17. Светлов Ю.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 526.
18. Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.Е. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 3. С. 621.
19. Shimada J., Yamakawa H. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 583.
20. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. chim. Acta. 1943. В. 26. № 5. S. 1394.
21. Кущенко Л.И., Петропавловский Г.А., Болотников Л.С., Евсеев А.К., Панов Ю.Н., Григорьев А.И., Андреева Н.А., Прокофьева М.В., Френкель С.Я. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 1990. С. 76.
22. Sato T., Tsujii Y., Kita Y., Fukuda T., Miyamoto T. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4691.

**Flow Birefringence and Optical Anisotropy of the Molecules
of Cyanoethylated Cellulose Ethers**

P. N. Lavrenko, I. A. Strelina, S. Ya. Magarik, and L. I. Kutsenko

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The flow birefringence of cyanoethyl hydroxypropyl cellulose (CEHPC) and cyanoethyl hydroxyethyl cellulose (CEHEC) was studied in a number of solvents with differing indexes of refraction. Dependence of the optical shear coefficient of CEHPC in ethylacetate on the molecular mass of polymer was determined in the range from 28×10^3 to 580×10^3 . The role of the micro- and macroform effects is discussed. The high intrinsic optical anisotropy ($11 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$) of the chain unit of a CEHPC molecule is attributed to some structural features and anisotropy of the substituent groups.