

УДК 541.64:539.2:532.73:547.458.82

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И РАЗМЕРЫ АССОЦИАТИВНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЦИАНЭТИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

© 2004 г. Н. А. Калинина, И. Г. Силинская, А. М. Бочек, А. П. Филиппов,
Л. И. Кущенко, Е. Б. Картникова, Л. М. Калюжная

Институт высокомолекулярных соединений

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

Поступила в редакцию 20.05.2003 г.

Принята в печать 06.10.2003 г.

Методом статического рассеяния поляризованного света с использованием теории Дебая–Бики–Штейна количественно описаны особенности надмолекулярной организации умеренно концентрированных растворов метил- и цианэтилметилцеллюзы в дегелевой области. Параметры, характеризующие флуктуационную микронеоднородность и статистические размеры ассоциативных образований, а также размеры ориентированных областей и упорядоченность системы, зависят от количества введенных гидрофобных сильно полярных цианэтильных групп в макроцепи метилцеллюзы. С увеличением их количества наблюдается тенденция к росту флуктуационной микронеоднородности растворов и уменьшению корреляционных размеров ассоциатов. Эти структурные особенности вызваны суперпозицией двух процессов, происходящих в системе: уменьшением ММ полимера в результате деструкции при этерификации и ухудшением термодинамического сродства полимера с растворителем вследствие возрастающей гидрофобности макромолекул смешанного эфира. Проведено сравнение ориентационного надмолекулярного порядка и процессов гидрофобной ассоциации в растворах цианэтилметилцеллюзы со структурной организацией умеренно концентрированных водных растворов пропилметилцеллюзы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы повышенный интерес вызывают самоассоциированные полимерные системы на основе природных полимеров, которые являются экологически безвредными и биодеградируемыми. Например, водорастворимые производные целлюлозы нашли широкое применение в медицине, косметике и ряде областей техники. Известно, что некоторые производные целлюлозы в водных растворах образуют физические термообратимые гели. К таким производным относятся метилцеллюлоза (МЦ), гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ), метилэтилцеллюлоза (МЭЦ), пропилметилцеллюлоза (ПМЦ). Перечисленные эфиры целлюлозы используются в качестве гелеобразующих агентов, загустителей, стабилизаторов, эмульгаторов в

пищевой промышленности, а также при бурении скважин и добыче нефти.

Известно, что растворимость МЦ в воде, реологические свойства и структурная организация растворов, а также условия гелеобразования в них в значительной степени определяется количеством эфирных групп, введенных в их макромолекулы [1–3]. Цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) в воде не растворяется, поэтому введение цианэтильных (ЦЭ) групп в макромолекулу МЦ приводит к ухудшению термодинамического сродства полимера с водой [4]. Это проявляется в изменении параметра взаимодействия полимер–растворитель χ_1 цианэтилметилцеллюлозы (ЦЭМЦ) с водой (рис. 1), а также в уменьшении характеристической вязкости $[\eta]$ ЦЭМЦ (табл. 1), в увеличении вязкости концентрированных растворов и в резком снижении температур начала гелеобразования и фазового разделения [2]. Ухудшение термодинамического сродства полимера с растворите-

E-mail: kalinina@imc.macro.ru (Калинина Наталья Аркадьевна).

лем и усиление процессов взаимодействия между сольватированными макроцепями должно отразиться на структурной организации растворов ЦЭМЦ. Например, ранее для умеренно концентрированных водных растворов МЦ и ПМЦ было показано, что гидрофобные эффекты ведут к формированию упорядоченной структуры в водном растворе [3, 5].

Цель настоящей работы – изучение закономерностей изменения структурной организации умеренно концентрированных водных растворов МЦ и ЦЭМЦ при варьировании степени замещения свободных гидроксильных групп в МЦ гидрофобными, сильно полярными ЦЭ-группами. Эксперименты проводили в докаплевой области при 20°C, и структурные особенности этих систем рассматриваются с позиций начальных стадий гелеобразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве исходного материала использовали промышленную водорастворимую МЦ марки МЦ-100 со степенью полимеризации $P = 1660$ и степенью замещения СЗ_{МГ} = 1.62. Синтез образцов ЦЭМЦ проводили обработкой МЦ акрилонитрилом в присутствии щелочного катализатора в течение различного времени t при 20°C (табл. 1). Величины степени замещения ЦЭ-группами СЗ_{ЦЭГ} рассчитывали с помощью выражения [2]

$$\text{СЗ}_{\text{ЦЭГ}} = (184.7 \times \gamma) / 1400 - \gamma \times 53, \quad (1)$$

где γ – количество связанного азота (мас. %), определявшееся по методу Кельдаля [6].

Суммарную степень замещения легко вычислить по соотношению

$$\text{СЗ} = 1.62 + \text{СЗ}_{\text{ЦЭГ}} \quad (2)$$

Полученные образцы ЦЭМЦ с СЗ_{ЦЭГ} < 0.43 растворимы в воде. Водные 2%-ные растворы МЦ и ЦЭМЦ готовили по следующей методике: навески помещали в дистиллированную воду и нагревали до 50°C при перемешивании, после чего охлаждали до 10°C и выдерживали в течение 4 ч при перемешивании. Затем растворы фильтровали под давлением и центрифугировали.

К числу редких методов, позволяющих исследовать организованные ансамбли в растворах, от-

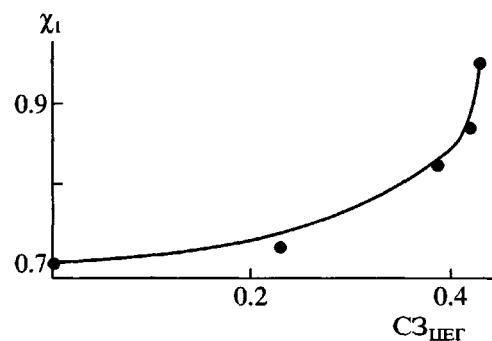


Рис. 1. Зависимость параметра взаимодействия полимер–растворитель χ_1 для ЦЭМЦ с водой в зависимости от степени замещения образцов ЦЭ-группами СЗ_{ЦЭГ}.

носится метод статического рассеяния поляризованного света [7]. Для получения количественных характеристик структуры умеренно концентрированных водных растворов ЦЭМЦ экспериментально полученные интенсивности вертикально V_V и горизонтально поляризованной H_V компонент рассеянного света в области углов $\theta = 40^\circ - 140^\circ$ (падающий свет вертикально поляризован) обрабатывали с использованием теории Дебая–Бики–Штейна [8].

Теория связывает экспериментально определяемые отношения Рэлея R_V и R_H со структурными характеристиками рассеивающей полимерной среды:

$$R_V - \frac{4}{3} R_H = 4\pi K_0^4 \langle \eta \rangle \int_0^{\infty} \gamma(r) \frac{\sin(2KrS)}{2KrS} r^2 dr \quad (3)$$

Таблица 1. Степень замещения СЗ_{ЦЭГ} по ЦЭ-группам в ЦЭМЦ, характеристическая вязкость ЦЭМЦ $[\eta]$ и МЦ $[\eta]_{\text{МЦ}}$ в воде, а также степень полимеризации МЦ $P_{\text{МЦ}}$ в зависимости от длительности цианэтилирования МЦ или обработки щелочью

t , ч	СЗ _{ЦЭГ}	$[\eta]$, дл/г	$[\eta]_{\text{МЦ}}$, дл/г	$P_{\text{МЦ}}$
0	0	8.0	8.0	1660
1.0	0.23	7.5	6.8	1280
1.5	0.32	7.0	6.4	1160
2.0	0.38	6.0	6.2	1110
2.5	0.40	5.4	6.0	1050
3.0	0.43	4.0	5.8	1000

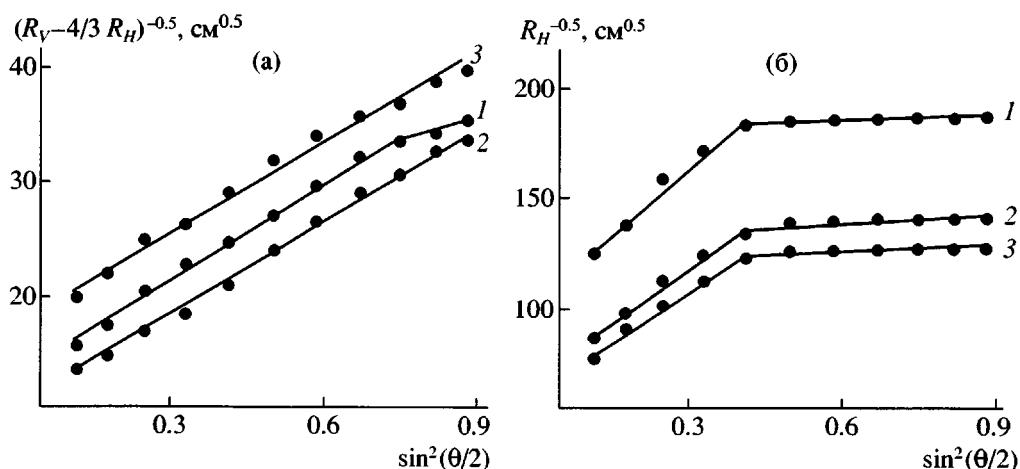


Рис. 2. Угловые зависимости $(R_V - 4/3 R_H)^{-0.5}$ (а) и $R_H^{-0.5}$ (б) для 2%-ных водных растворов ЦЭМЦ со $C_3_{ЦЭГ} = 0.23$ (1), 0.40 (2), 0.43 (3) при 20°C.

$$R_H = \frac{4}{15} \pi K_0^4 \langle \delta^2 \rangle \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(2KrS)}{2KrS} r^2 dr \quad (4)$$

Здесь $K = K_0 n$ (n – показатель преломления среды), $K_0 = 2\pi/\lambda$ (λ – длина волны падающего света), r – расстояние между двумя элементарными рассеивающими объемами, $S = \sin^2 \theta/2$; $\gamma(r)$ – функция корреляции флюктуации поляризуемости, $f(r)$ – функция корреляции взаимной ориентации оптических осей элементарных рассеивающих объемов. Используя экспоненциальные функции корреляции $\gamma(r) = \exp(-r/a_V)$ и $f(r) = \exp(-r/a_H)$, можно получить следующие параметры рассеивающей среды: a_V и a_H – радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости и ориентации соответственно, $\langle \eta^2 \rangle$ – средний квадрат флюктуаций поляризуемости, $\langle \delta^2 \rangle$ – средний квадрат плотности оптической анизотропии. Поскольку экспоненциальная функция корреляции ориентации связана с углом θ_{ij} между оптическими осями двух произвольно взятых оптических элементов, можно определить фактор локальной ориентации F в пределах областей, ограниченных радиусом $r = a_V$ [9]:

$$F = (\cos^2 \theta_{ij})_{a_V} = \frac{1}{3}(1 + 2\exp(-a_V/a_H)) \quad (5)$$

Таким образом, изотропные характеристики $\langle \eta^2 \rangle$ и a_V показывают степень флюктуационной неоднородности системы и корреляционный размер микронеоднородностей, анизотропные $\langle \delta^2 \rangle$ и a_H –

характеризуют степень упорядоченности системы и размеры ориентированных областей.

Для измерения интенсивностей рассеянного света использовали фотоэлектрический гониодиффузометр ФПС-3М. В ходе эксперимента измеряли угловые зависимости анизотропной H_V и изотропной $(V_V - 4/3 H_V)$ компонент рассеянного света при вертикально поляризованном падающем свете с длиной волны $\lambda = 546$ нм. Калибровку осуществляли по рассеянию бензола; рэлеевское отношение для бензола при неполяризованном падающем и рассеянном свете $R = 16.4 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены полученные экспериментально угловые зависимости изотропной $(V_V - 4/3 H_V)$ и анизотропной H_V компонент рассеянного света от растворов ЦЭМЦ при варьировании количества ЦЭ-групп в макромолекуле полимера. В табл. 2 представлены расчетные значения параметров, характеризующих микроизотропную ($\langle \eta^2 \rangle$ и a_V) и микроанизотропную ($\langle \delta^2 \rangle$ и a_H) структуру 2%-ных растворов ЦЭМЦ с различным содержанием ЦЭ-заместителей.

Изотропное рассеяние света

Характеристики изотропной структуры исследованных систем, полученные при обработке линейных зависимостей $(R_V - 4/3 R_H)^{-0.5}$ от $\sin^2 \theta/2$ (рис. 2а, табл. 2), показывают, что введение дополнительных гидрофобных полярных замести-

Таблица 2. Параметры, характеризующие ориентационный порядок и размеры ассоциативных образований в 2%-ных водных растворах образцов ЦЭМЦ

СЗ _{ЦЭГ}	a_V	a_{V_0}	$a_{H(1)}$	$a_{H(2)}$	$\langle \eta^2 \rangle \times 10^8$	$\langle \delta_1^2 \rangle \times 10^8$	$\langle \delta_2^2 \rangle \times 10^8$	F
	нм							
0	59	15.8	15	15	0.5	0.2	0.2	0.35
0.23	56	13.8	23	17	0.4	0.7	1.2	0.40
0.32	55	13.1	27	16	1.1	1.0	2.7	0.42
0.40	54	12.4	38	14	1.2	1.8	7.8	0.56
0.43	45	12.1	45	10	1.1	1.2	1.4	0.69

телей (ЦЭ-групп) сопровождается возрастанием оптической микронеоднородности растворов $\langle \eta^2 \rangle$. При этом также наблюдается тенденция уменьшения радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_V , характеризующего размеры ассоциативных образований.

Известно, что на корреляционные размеры изотропных надмолекулярных образований и микронеоднородность растворов оказывают влияние ММ полимера и термодинамическое средство полимера и растворителя [8]. Ухудшение термодинамического средства в разбавленных растворах приводит к компактизации макромолекул ЦЭМЦ и, как следствие, к снижению значений характеристической вязкости и радиуса инерции макромолекулярного клубка для изолированных макромолекул $(\langle R_g^2 \rangle)^{1/2}$. В умеренно концентрированных растворах вследствие усиления процессов ассоциации сольватированных макроцепей увеличивается кинематическая вязкость и степень структурирования растворов [2], что вызывает рост статистических размеров ассоциативных образований и оптической неоднородности растворов. Эти процессы, характерные для предпереходных явлений в доделевой области, хорошо иллюстрирует пример умеренно концентрированных водных растворов ПМЦ [3].

В процессе цианэтилирования происходит весьма значительная окислительная деструкция макромолекул, составляющих ассоциат, что в концентрированном растворе должно вызывать уменьшение параметра a_V , который пропорционален $(\langle R_g^2 \rangle)^{0.5}$ [8]. Поэтому, можно предположить, что с ростом СЗ_{ЦЭГ} уменьшаются значения

параметра a_V , что связано и с деструкцией макромолекул, входящих в ассоциаты, и с компактизацией самого ассоциата вследствие ухудшения термодинамического средства полимера с растворителем. Косвенно оценить влияние деструкции цепи полимера в процессе цианэтилирования на размер ассоциата можно в ходе “холостого” опыта: МЦ обрабатывали щелочью определенное время, после чего оценивали характеристическую вязкость $[\eta]_{\text{МЦ}}$ (табл. 1). Видно, что при высоких степенях цианэтилирования макромолекулы ЦЭМЦ более компактны, чем молекулы МЦ, поскольку уменьшение $[\eta]$ в зависимости от времени цианэтилирования проявляется сильнее, чем уменьшение $[\eta]_{\text{МЦ}}$ при обработке щелочью.

Используя зависимость Марка–Куна–Хаувиника для МЦ в воде [10], легко определить уменьшение ММ полимера в ходе холостого опыта. Расчеты показывают, что даже для самого низкомолекулярного образца МЦ, получаемого после обработки щелочью в течение 3 ч, значения ММ лежат в гауссовой области (см. величины степени полимеризации $P_{\text{МЦ}}$ для МЦ в табл. 1). Тогда, по формуле Флори [11]

$$[\eta] = \Phi(6\langle R_g^2 \rangle)^{3/2}/M \quad (6)$$

можно рассчитать радиусы инерции изолированных макромолекул $\langle R_g^2 \rangle$ и соответствующие радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости для изолированных макромолекул МЦ $a_{V_0} = (\langle R_g^2 \rangle/6)^{0.5}$. Эти характеристики служат в качестве модели структурных единиц, входящих в ассоциативные надмолекулярные образования ЦЭМЦ.

В табл. 2 величина параметра a_{V_0} в ~4 раза меньше экспериментально определенных для растворов ЦЭМЦ значений параметра a_V , а для максимальных значений СЗ_{ЦЭГ} – в 3 раза. Обнаруженное различие a_{V_0} и a_V может служить иллюстрацией процесса ассоциации макромолекул смешанного эфира в растворах с одной стороны, и компактизации макроцепей – с другой.

Таким образом, изотропную структуру 2%-ных растворов ЦЭМЦ в дегелевой области определяют два процесса, протекающих в системе с ростом СЗ_{ЦЭГ}: уменьшение ММ полимера вследствие деструкции при этерификации МЦ и компактизация макромолекул, обусловленная ухудшением термодинамического сродства полимера с растворителем вследствие возрастающей гидрофобности макромолекул смешанного эфира. Суперпозиция этих процессов приводит к некоторому уменьшению статистических размеров ассоциатов a_V и к росту флуктуаций поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$ (табл. 2).

Следует отметить, что для 2%-ных растворов ЦЭМЦ увеличение СЗ_{ЦЭГ} сопровождается возрастанием $\langle \eta^2 \rangle$ только до значений СЗ_{ЦЭГ} = 0.40. Аналогичное явление наблюдалось ранее для растворов ПМЦ в воде [3]. Для предельной с точки зрения растворимости степени замещения ЦЭМЦ имеет место как заметное уменьшение a_V , так и некоторое уменьшение $\langle \eta^2 \rangle$. Поскольку при этерификации МЦ происходит окислительная деструкция (табл. 1), обсуждаемые эффекты можно связать с существенным уменьшением длины макромолекул высокозамещенных эфиров, входящих в ассоциат, что способствует увеличению однородности среды.

Анизотропное рассеяние света

Для всех исследованных систем наблюдается асимметрия анизотропного рассеяния света. Излом на угловых зависимостях интенсивностей горизонтальной компоненты поляризованного рассеянного света для 2%-ных растворов ЦЭМЦ (рис. 2а) дает возможность рассчитать два значения параметра a_H для каждого образца. Появление излома может быть связано с наличием в микроанизотропной системе ориентированных областей двух типов: с размерами $a_{H(1)} = 15\text{--}45$ нм и $a_{H(2)} = 10\text{--}15$ нм. Меньшие значения параметра

можно отнести к корреляции ориентации жестких фрагментов макромолекул (субмикродомены), а большие значения – к корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов объема внутри ассоциата (микродомены). Существование двух типов ориентированных областей ранее было описано для водных растворов МЦ и ПМЦ [3].

В процессе увеличения доли ЦЭ-групп в макромолекулах полимера ход зависимостей радиусов корреляции ориентации различен: $a_{H(1)}$ возрастает от 15 до 45 нм, становясь сравнимым по величине с размерами супрамолекулярных структурных единиц a_V . Однако для параметра $a_{H(2)}$ не обнаруживается систематического изменения в области СЗ_{ЦЭГ} ≤ 0.4, а при СЗ_{ЦЭГ} = 0.43 резко уменьшается от 15 до 10 нм. Повышение СЗ_{ЦЭГ} от 0.23 до 0.4 сопровождается очень резким ростом значений параметра $\langle \delta^2 \rangle : \langle \delta_1^2 \rangle$ от 0.7×10^{-8} до 1.8×10^{-8} и $\langle \delta_2^2 \rangle$ от 1.2×10^{-8} до 7.8×10^{-8} (табл. 2). Таким образом, вплоть до СЗ_{ЦЭГ} = 0.4 флуктуационный ориентационный порядок системы возрастает с увеличением количества гидрофобных сильно полярных элементов.

Итак, в исследованной системе при увеличении количества ЦЭ-групп в макромолекулярной цепи, происходит резкий рост плотности оптической анизотропии $\langle \delta^2 \rangle$. При этом можно выделить два процесса: увеличение статистических размеров микродоменов и уменьшение размеров субмикродоменов. Возможно, наличие двух ориентационных процессов объясняется присутствием в макромолекулах ЦЭМЦ двух различающихся по химической природе функциональных групп – цианэтильных и метильных, обусловливающих разный характер взаимной упорядоченности рассеивающих элементов в растворе. Ранее было показано, что одновременное увеличение параметров $\langle \delta^2 \rangle$ и a_H характеризует процессы, предшествующие зарождению ЖК-порядка в умеренно концентрированном растворе ЦЭЦ в ацетоне [12], в то время как рост параметра $\langle \delta^2 \rangle$ с параллельным уменьшением a_H характерен для ранних стадий кристаллизации в растворах МЦ в воде [13].

Для исследованных растворов ЦЭМЦ в воде с содержанием полярных цианэтильных групп вплоть до 0.4 характерно повышение оптической анизотропии рассеивающих элементарных объе-

мов $\langle\delta^2\rangle$ (табл. 2). Однако при дальнейшем росте СЗ_{ЦЭГ} плотность оптической анизотропии системы резко падает, как и статистические размеры субмикродоменов $a_{H(2)}$. При этом увеличивается кинематическая вязкость исследованных 2%-ных растворов из-за падения растворимости полимера. Видимо, вследствие этого дальнейшая подстройка анизотропных элементов становится невозможной, и система перестает быть потенциально мезогенной.

Введение гидрофобных пропильных групп в макромолекулу МЦ также сопровождается ростом среднего квадрата плотности оптической анизотропии ее умеренно концентрированных водных растворов. Однако значения параметра $\langle\delta^2\rangle$ для системы ЦЭМЦ, содержащей даже небольшие количества сильно полярных гидрофобных ЦЭ-групп, оказываются существенно большими, чем для ПМЦ [3].

Для всех исследованных водных растворов ЦЭМЦ был определен фактор F , отражающий локальную упорядоченность супрамолекулярного образования, размеры которого определяются радиусом корреляции флуктуации поляризумости [9]. Как видно из табл. 2, упорядоченность ассоциатов в системе растет при увеличении содержания ЦЭ-групп. Для ЦЭМЦ с предельным для растворимости содержанием цианэтильных заместителей ($C_{Z_{CEG}} = 0.43$) значение фактора локальной упорядоченности достигает значения $F = 0.69$, весьма высокого, практически предельного для полимерных систем в растворе [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование поляризации рассеянного света позволило провести количественную оценку структурной организации умеренно концентрированных водных растворов ЦЭМЦ при 20°C при варировании количества ЦЭ-групп. Показано, что макромолекулы ЦЭМЦ, обладая гидрофильными, а также полярными и неполярными гидрофобными группами, образуют в водном умеренно концентрированном растворе сложную надмолекулярную структуру. Она характеризуется наличием анизотропных супрамолекулярных образований – ассоциатов, обладающих размерами a_V порядка 50–60 нм. Присутствие гидрофобных неполярных метоксильных и полярных цианэтильных групп в макромолекулах при увеличении

суммарной доли гидрофобных групп приводит к формированию сложной микроанизотропной структуры, обусловленной конкуренцией гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в растворе и вызывающей развитие упорядоченности на двух уровнях.

Закономерности изменения структурной организации растворов ЦЭМЦ с увеличением доли ЦЭ-групп обусловлены суперпозицией двух процессов, происходящих в системе: уменьшением ММ полимера вследствие деструкции макроцепей при этерификации метилцеллюлозы и ухудшением термодинамического сродства полимера с растворителем, вызванного возрастающей гидрофобностью макромолекул смешанного эфира.

Ориентационные процессы в системе ЦЭМЦ–вода более выражены, чем в растворах ПМЦ, что связано с введением сильно полярных гидрофобных ЦЭ-групп в макроцепь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочек А.М., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 2. С. 304.
2. Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Куценко Л.И., Картникова Е.Б. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 152.
3. Калинина Н.А., Бочек А.М., Силинская И.Г. Нудьга Л.А., Петрова В.А. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 9. С. 1522.
4. Petropavlovsky G.A., Bochek A.M., Kutsenko L.I., Karetnikova E.B. // Cellulose Chem. and Technol. 2000 V. 34. № 1–2. P. 63.
5. Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Каллистов О.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 1363.
6. Моррисон Р.Т., Бойд Р.Н. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
7. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
8. Stein P. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York; London: Acad. Press, 1978. V. 1. Ch. 9. P. 339.
9. Каллистов О.В., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 3.
10. Kato T., Yokoyama V., Takabashi A. // Colloid. and Polym. Sci. 1978. V. 256. № 1. P. 15.

11. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York, London: Interscience, 1969.
12. Кривобоков В.В., Каллистов О.В., Лаврентьев В.К., Струнников А.Ю., Куценко Л.И., Сидорович А.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 604.
13. Петропавловский Г.А., Каллистов О.В., Васильева Г.Г., Волкова Л.А., Наследов Д.М. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 3. С. 709.

Orientational Order and Dimensions of Associative Formations in Moderately Concentrated Aqueous Solutions of Cyanoethyl Methyl Cellulose

**N. A. Kalinina, I. G. Silinskaya, A. M. Bochek, A. P. Filippov,
L. I. Kutsenko, E. B. Karetnikova, and L. M. Kalyuzhnaya**

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

Abstract—Specific features of the supramolecular organization of moderately concentrated methyl cellulose and cyanoethyl methyl cellulose solutions in the pre-gel region are quantitatively described by the method of static scattering of polarized light using the Debye–Bueche–Stein theory. The parameters characterizing the fluctuational heterogeneity and statistical dimensions of associative formations, as well as the dimensions of oriented regions and the ordering of the system, depend on the amount of highly polar hydrophobic cyanoethyl groups introduced into the methyl cellulose macrochains. As this amount increases, the solutions display a tendency for increasing fluctuational heterogeneity and decreasing correlation dimensions of the associates. These structural features are due to a superposition of two processes that take place in the system: the molecular mass of the polymer decreases because of its degradation during esterification and the polymer–solvent thermodynamic affinity deteriorates because of the increasing hydrophobicity of mixed-ester macromolecules. The supramolecular orientational order and hydrophobic association processes in cyanoethyl methyl cellulose solutions are compared to the structural organization of moderately concentrated aqueous solutions of propyl methyl cellulose.