

О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА, В.І. КОВАЛЬЧУК, М.М. ЛАЗАРЕНКО,
Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

УДК 539.2

СТРУКТУРА КЛАСТЕРІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ГІДРОКСИПРОПІЛЦЕЛЮЛОЗИ

Досліджено в'язкість, мутність і теплоємність розбавлених водних розчинів гідроксипропілцелюлози в інтервалі концентрацій (0,047–1,5) г/л і інтервалі температур (20–80) °С. На підставі отриманих даних встановлено, що при температурі, меншій від 40 °С, молекули гідроксипропілцелюлози є глобулами, які мають форму еліпсоїда обертання з довжинами напівосей 7 Å і 490 Å. При температурах, вищих за 70 °С, розчин гідроксипропілцелюлози складається з кластерів, кожен з яких містить в своєму складі 11 глобул і має форму еліпсоїда обертання з напівосями 41 Å і 490 Å. В температурному інтервалі (40–70) °С в розчині гідроксипропілцелюлози одночасно містяться як глобули, так і кластери. Кількість останніх зростає зі збільшенням температури.
Ключові слова: гідроксипропілцелюлоза, глобула, жорстколанцюговий полімер.

1. Вступ

Утворення та структура полімерних кластерів у розчинах є однією з ключових проблем фізики колоїдів. Цим питанням присвячено значну кількість робіт ([1, 2] та посилання там).

Актуальним є вивчення механізмів утворення кластерів у водних розчинах жорстколанцюгових полімерів. Як відомо [1], ланцюги цих полімерів можна розглядати як сукупність з'єднаних один з одним сегментів – стрижнів, що характеризуються значною жорсткістю і певною довжиною. З цієї причини водні розчини жорстколанцюгових полімерів схильні до утворення кластерів, в яких згадані стрижні укладаються паралельно один одному і фактично є зародками рідко-кристалічних структур.

При вивченні властивостей розчинів жорстколанцюгових полімерів, як правило, досліджують

розчини похідних целюлози. Так, утворення кластерів жорстколанцюгових полімерів вивчалось у водних розчинах зі значною концентрацією (див., наприклад, [3–5]). Тобто у вказаних роботах вивчалась поведінка систем, які містять вже сформовані кластери. При цьому питання про механізм формування полімерних кластерів не ставилося.

В даній статті вивчаються розбавлені водні розчини гідроксипропілцелюлози з метою отримати відповідь на це питання.

2. Експеримент

За об'єкт дослідження нами була використана гідроксипропілцелюлоза, ІЧ-спектри якої зображені на рис. 1.

Для порівняння на цьому рисунку показано також отриманий нами ІЧ-спектр еталонної гідроксипропілцелюлози (Alfa Aesar). Обидва спектра отримані від порошкових зразків на ІЧ фур'є-спектрометрі Nicolet Nexus 470 з використанням приладу Smart Orbit фірми Thermo Scientific в ін-

© О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА,
В.І. КОВАЛЬЧУК, М.М. ЛАЗАРЕНКО,
Л.А. БУЛАВІН, 2019

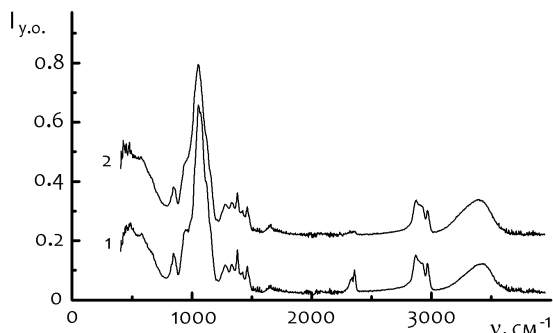


Рис. 1. ІЧ-спектри порушеного повного внутрішнього відбиття в зразках: 1 – еталонна гідроксипропілцелюлоза, 2 – наш зразок

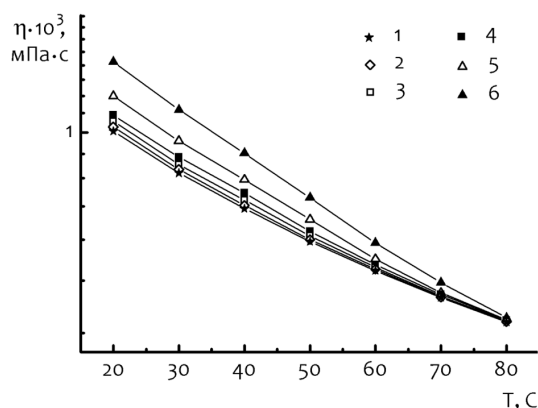


Рис. 2. Температурна залежність зсувної в'язкості систем гідроксипропілцелюлоза–вода з концентраціями гідроксипропілцелюлози, г/л: 1 – 0,047, 2 – 0,094, 3 – 0,185, 4 – 0,375, 5 – 0,75, 6 – 1,5

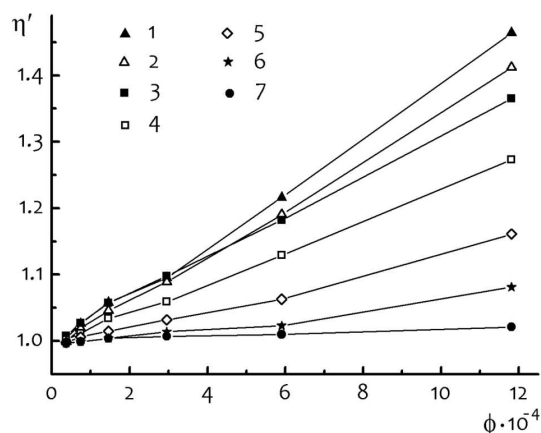


Рис. 3. Залежність відносної в'язкості систем гідроксипропілцелюлоза–вода від об'ємної концентрації гідроксипропілцелюлози при температурах, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60, 6 – 70, 7 – 80

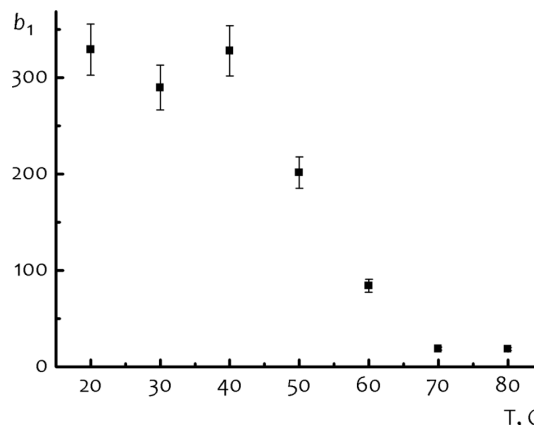


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта b_1 у формулі (1) для систем гідроксипропілцелюлоза–вода

тервалі (460–4000) cm^{-1} . Для зручності спектр 2 зміщений по вертикалі на 0,2 відносно спектра 1.

Як бачимо, спектри обох зразків гідроксипропілцелюлози практично ідентичні, тому ми вважаємо, що їх молекулярні маси і ступені заміщення також близькі. Для еталонної гідроксипропілцелюлози (спектр 1) молекулярна маса становить 10^5 , а ступінь заміщення – 75,7%.

З метою вивчення в'язкості, мутності і теплоємності розбавлених водних розчинів гідроксипропілцелюлози нами були виготовлені розчини з концентраціями гідроксипропілцелюлози $c = 0,094, 0,185, 0,375, 0,75$ і $1,5$ г/л.

Зсувна в'язкість систем гідроксипропілцелюлоза–вода визначалася в інтервалі температур (20–80) °С за допомогою капілярного віскозиметра з вертикальним капіляром і системою термостатування.

На рис. 2 наведені результати вимірювань температурної залежності зсувної в'язкості дослідженого розчину.

За даними рис. 2 побудовано залежність відносної в'язкості $\eta' = \eta/\eta_0$ (η_0 – в'язкість води) від об'ємної концентрації полімеру $\phi = c/\rho$, де $\rho = 1,27$ г/см³ – густина гідроксипропілцелюлози [6], представлену на рис. 3.

Апроксимуючи цю залежність поліномом

$$\eta'(\phi) = 1 + b_1\phi + b_2\phi^2 + \dots, \quad (1)$$

отримуємо температурну залежність коефіцієнта b_1 рівняння (1), наведену на рис. 4.

Вимірювання мутності водних розчинів гідроксипропілцелюлози за різних температур проводились на установці, схема якої зображена на рис. 5.

Як джерело і фотоприймач світла використовувалися відповідні напівпровідникові прилади G-Nor GNL-5013 і Osram SFH-203 з відомими спектральними характеристиками. Світло з довжиною хвилі $\sim 5500 \text{ \AA}$ подавалося по оптоволоконному кабелю 1 у термостатовану камеру 3, заповнену розчином полімеру. Відбитий від дзеркала 4 світловий пучок повертався до фотоприймача, ток якого підсилювався малошумною мікросхемою ОРА128LM.

Відносна мутність розчину визначалася за формулою

$$\tau = (V_0 - V)/(V_0 - V_d), \quad (2)$$

де V_0 , V , V_d – напруги на виході підсилювача, що відповідають вимірюванням для дистильованої води, розчину полімеру та повному затемненню фотодатчика.

Типова температурна залежність мутності дослідженого розчину наведена на рис. 6.

Вимірювання питомої теплоємності при постійному тиску C_p проводилися за методикою, описаною в [7]. За допомогою динамічного калориметра, який реєструє зміну теплового потоку, що надходить в зразок, була отримана температурна залежність C_p для водного розчину гідроксипропілцелюлози з концентрацією $c = 1,5 \text{ г/л}$ в інтервалі температур (25–85) °С (рис. 7) при швидкості нагрівання зразка 2 К/мин. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 3%.

З аналізу експериментальних даних, представлених на рис. 7, випливає, що температурна залежність C_p має два екзотермічних мінімуми при температурах зразка $T_1 = 44 \text{ °С}$ і $T_2 = 60 \text{ °С}$.

3. Обговорення результатів експеримента

Для інтерпретації експерименту будемо використовувати гідродинамічну теорію розчинів [8]. У цій теорії, як відомо, розчин розглядається як двокомпонентна система, що складається з рідкої матриці – розчинника, в якій розміщені тверді включення розчиненої речовини.

Припустимо спочатку, що включення мають форму сфери. Як було показано А. Ейнштейном [8], в цьому випадку коефіцієнт b_1 у формулі (1)

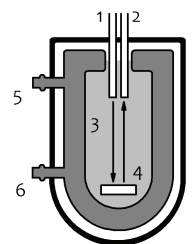


Рис. 5. Схема установки для вимірювання мутності: 1, 2 – оптоволоконні кабелі, 3 – термостатована камера, 4 – дзеркало, 5, 6 – патрубки для підключення термостата, 7 – світлонепроникний кожух

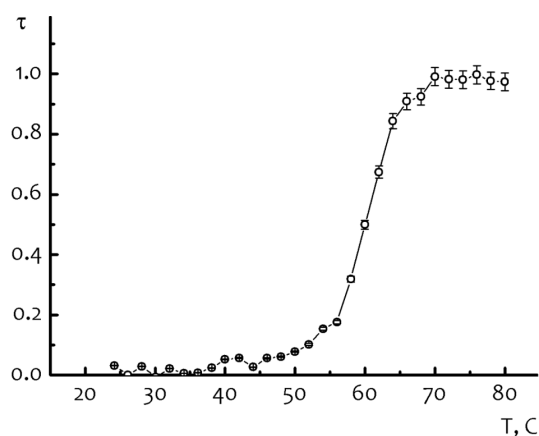


Рис. 6. Температурна залежність відносної мутності системи гідроксипропілцелюлоза-вода (концентрація $c = 1,5 \text{ г/л}$)

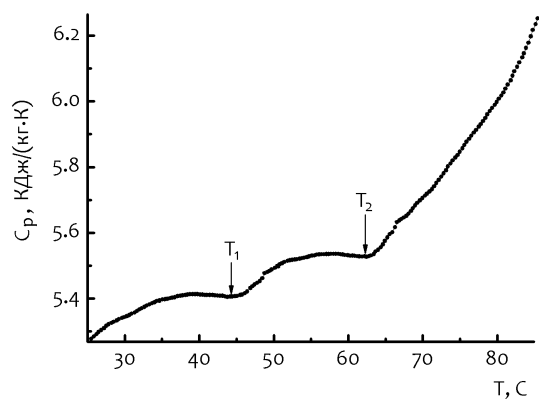


Рис. 7. Температурна залежність питомої теплоємності системи гідроксипропілцелюлоза-вода (концентрація $c = 1,5 \text{ г/л}$)

мав би дорівнювати 2,5. Проте, як видно з рис. 4, значення b_1 , отримані в даному експерименті, істотно перевищують вказане значення. Отже, включення в матрицю не мають сферичної форми.

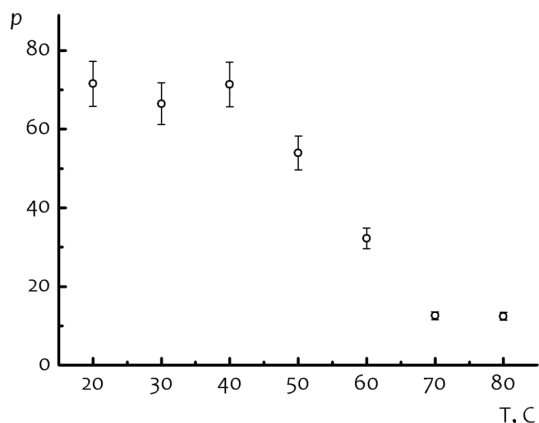


Рис. 8. Залежність відношення напівосей еліпсоїда обертання включень від температури

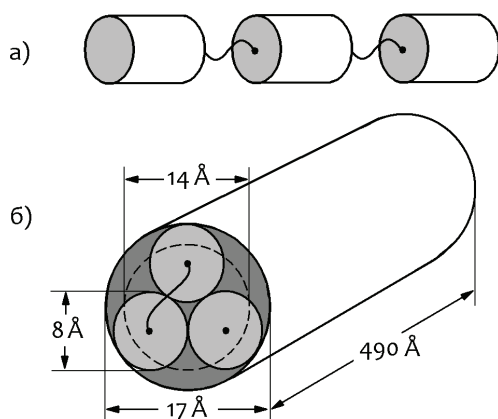


Рис. 9. Схема утворення глобули: а – ланцюг із жорстких блоків, з’єднаних гнучкими перемичками, б – укладка блоків у глобулу

Будемо вважати, що включення мають форму еліпсоїдів обертання. Як відомо [9], в цьому випадку справедливими є такі формули

$$b_1 = 2,5 + 0,4075(p - 1)^{1,508} \quad (1 < p < 15), \quad (3)$$

$$b_1 = 1,6 + \frac{p^2}{5} \left[\frac{1}{3(\ln 2p - 1,5)} + \frac{1}{\ln 2p - 0,5} \right] \quad (p > 15), \quad (4)$$

де $p = a_1/a_2$, $a_1(a_2)$ – довжина великої (малої) напівосей еліпсоїда.

Значення p , розраховані за формулами (3) і (4), зображені на рис. 8. Аналіз цього рисунка дозволяє виділити три температурних інтервали: $T < 40$ °C, $40 < T < 70$ °C і $T > 70$ °C. На першо-

му інтервалі значення p є сталим і приблизно дорівнює 70, на другому зі зростанням температури відбувається зменшення p , на третьому інтервалі значення p не змінюється і дорівнює 12.

Досліджувані розчини розбавлені, тому логічно вважати, що в інтервалі $T < 40$ °C розчинена речовина представлена у вигляді ізольованих молекул. Як відомо [1], у розбавленому розчині гнучколанцюгових полімерів молекули речовини за виконання певних умов мають форму статистичного клубка. Для жорстких ланцюгів існування такої форми стає проблематичним. Як уже зазначалося, оскільки для досліджуваних об’єктів $b_1 \gg 1$, включення (в даному випадку – молекула) не має сферичної форми. Це означає, що в досліджуваних розчинах молекули не є статистичними клубками.

Припустимо, що молекула гідроксипропілцелюлози має повністю витягнуту форму. Молекулярна вага даного полімеру має порядок 10^5 . Молекулярна вага глюкозного залишку становить 162. Кожна елементарна ланка містить два таких залишки, отже, в повному ланцюзі (молекулі) міститься приблизно 300 ланок.

Використовуючи дані про параметри кристалічної ґратки целюлози [6], для довжини і ширини ланки одержимо значення 10 Å і 8 Å. Відповідно, довжина повністю витягнутого ланцюга становить приблизно 3000 Å. Якщо вважати, що ланцюг має форму еліпсоїда обертання, то значення довжин його напівосей становитимуть $a_1 = 1500$ Å, $a_2 = 4$ Å і $p \approx 370$, що суттєво відрізняється від отриманого нами експериментального значення. Отже, молекула гідроксипропілцелюлози у розчині не є повністю витягнутим ланцюгом.

Залишається прийняти, що молекулярний ланцюг пакується у глобулу витягнутої форми.

Як відомо, гідроксипропілцелюлоза утворюється за рахунок заміщення атомів у бічних групах целюлози, внаслідок чого руйнуються водневі зв’язки, що з’єднують сусідні глюкозні залишки. Відповідно, в цьому місці ланцюг стає гнучким.

Згідно з цим, ланцюг молекули гідроксипропілцелюлози можна уявити як послідовність жорстких блоків, з’єднаних гнучкими перемичками (рис. 9, а). Глобула утворюється внаслідок вигину ланцюга в місцях перемичок і упаковки блоків впритул один до одного.

Оцінимо розміри утвореної глобули. За прийнятим вище припущенням вважатимемо, що глобула

має форму еліпсоїда обертання. Позначимо через h_1 і h_2 довжини великої і малої напівосей такого еліпсоїда.

Об'єм, який займає молекула:

$$V_M = (4\pi/3)a_1a_2^2. \quad (5)$$

Об'єм, який займає глобула:

$$V_G = (4\pi/3)h_1h_2^2. \quad (6)$$

Логічно вважати ці об'єми рівними, записуючи

$$a_1a_2^2 = h_1h_2^2. \quad (7)$$

Як уже згадувалося, згідно з отриманими нами експериментальними даними, в розглянутому температурному інтервалі $p = h_1/h_2 \approx 70$. Отже, попередня рівність набуває вигляду

$$a_1a_2^2 = 70h_2^3. \quad (8)$$

Після підстановки вищенаведених значень a_1 та a_2 у формулу (8) маємо $h_2 = 7 \text{ \AA}$ і, відповідно, $h_1 = 490 \text{ \AA}$.

Модель глобули із зазначеними розмірами наведено на рис. 9, б.

На цьому рисунку показано половину еліпсоїда обертання, який моделює глобулу: пунктирна окружність з діаметром $2h_2 = 14 \text{ \AA}$ визначає границі головного поперечного перерізу еліпсоїда. Як видно з рис. 9, б, поверхня еліпсоїда – це згладжена границя глобули. Таке згладжування – результат прирівнювання об'єму глобули об'єму ланцюгової молекули, яка утворює глобулу (див. рівності (5)–(7)). Полімерний ланцюг частково виступає за межі згладженої границі, як це показано на рис. 9, б. Коло, що охоплює ці виступи, має діаметр 17 \AA .

Вважаючи, що еліпсоїд, який характеризується значенням $p = 70$, є глобулою, логічно стверджувати, що еліпсоїд із $p = 12$ є, в свою чергу, кластером, що утворюється внаслідок злиття глобул. Це дозволяє нам казати про два фазові стани розчину.

При $T < 40 \text{ }^\circ\text{C}$ стійкою є фаза розчину, в якій полімерний ланцюг має форму глобули (назвемо цю фазу низькотемпературною).

При $T > 70 \text{ }^\circ\text{C}$ стійкою є фаза, в якій глобули об'єднуються в кластери (назвемо її високотемпературною).

При $40 < T < 70 \text{ }^\circ\text{C}$ обидві фази співіснують одна з одною.

Про наявність фазового переходу в розчині свідчить також мінімум на температурній залежності питомої теплоємності, що припадає на $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (див. рис. 7).

Вказана модель будови розчину гідроксипропілцелюлози, що впливає з температурної залежності параметра p (рис. 8), підтверджується поведінкою відносної мутності розчину при зміні його температури (рис. 6). Тут знову можна виділити три температурних інтервала: при $T < 40 \text{ }^\circ\text{C}$ мутність є сталою; в інтервалі $40 < T < 70 \text{ }^\circ\text{C}$ мутність зростає зі збільшенням температури; при $T > 70 \text{ }^\circ\text{C}$ мутність має сталі значення, яке істотно перевищує значення мутності при $T < 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, логіка наших міркувань не порушується: збільшення числа кластерів у рідинній системі призводить до збільшення її мутності.

Позначимо через H_1 і H_2 довжини великої і малої напівосей еліпсоїда, який є кластером. Глобулам, при побудові кластера, термодинамічно вигідно утворити найбільш щільну структуру з усіх можливих, що забезпечується таким пакуванням глобул, при якій їх великі напівосі виявляються паралельними і виконується умова

$$H_1 = h_1. \quad (9)$$

Позначимо через n кількість глобул, що містяться у кластері. Вважаючи, що при утворенні глобули ланцюг складається тричі (як це видно з рис. 9), для площі головного поперечного перерізу еліпсоїда – кластера запишемо формулу

$$\pi H_2^2 = 3n\pi a_2^2. \quad (10)$$

Оскільки, як це встановлено експериментально, $H_1/H_2 = 12$, то відповідно до рівностей (9), (10), маємо $H_1 = 490 \text{ \AA}$, $H_2 = 41 \text{ \AA}$, $n = 11$.

Моделі глобули і кластера, про які тут йде мова, побудовані на підставі даних віскозиметричного експерименту. Перевіримо, чи узгоджуються ці моделі з даними по мутності.

Позначимо через J_1 і J_2 інтенсивності розсіяння світла в температурних інтервалах $T < 40 \text{ }^\circ\text{C}$ і $T > 70 \text{ }^\circ\text{C}$, через σ_1 та σ_2 – перерізи розсіяння для глобули і кластера, через n_1 та n_2 – об'ємні концентрації глобул і кластерів. Зазначені величини зв'язані відомими [10] співвідношеннями

$$J_{1,2}(x) = J_0 \exp(-\sigma_{1,2}n_{1,2}x), \quad (11)$$

де x – шлях, який проходить світло, J_0 – інтенсивність первинного пучка.

Представимо співвідношення (11) у вигляді

$$q_{1,2}(x) = -\sigma_{1,2}n_{1,2}x, \quad (12)$$

де $q_{1,2} = \ln J_{1,2}/J_0$.

Як зазначалося вище, графік мутності на рис. 6 відповідає масовій концентрації полімеру в розчині $c = 1,5$ г/л, маса молекули гідроксипропілцелюлози (глобули) дорівнює $m_1 = 10^5 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Отже, $n_1 = c/m_1 = 4,9 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Як було встановлено у виконаному нами віскозиметричному експерименті, кластер складається з 11 глобул. Для об'ємної концентрації кластерів маємо $n_2 = n_1/11 = 4,5 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

Середні значення параметрів q_1 і q_2 , які визначені за експериментальною залежністю на рис. 6, дорівнюють відповідно $-0,033$ і $-4,117$. Довжина x у використовуваній установці дорівнює 7,5 см.

Підставляючи чисельні значення величин q_1 , q_2 , x , n_1 і n_2 у рівність (12), одержуємо $\sigma_1 = 4,9 \cdot 10^{-19}$ см², $\sigma_1 = 6,7 \cdot 10^{-15}$ см².

Наближено будемо вважати, що еліпсоїд обертання розсіює світло так само, як і куля того ж об'єму. Використовуючи відомі вирази для об'ємів еліпсоїда і кулі

$$(4\pi/3)h_1h_2^2 = (4\pi/3)r_1^2, \quad (13)$$

$$(4\pi/3)H_1H_2^2 = (4\pi/3)r_2^2, \quad (14)$$

і, підставляючи в ці вирази значення h_1 , h_2 , H_1 і H_2 , знайдені за допомогою віскозиметричного експерименту, для радіусів відповідних куль отримаємо значення $r_1 = 2,8 \cdot 10^{-7}$ см, $r_2 = 9,4 \cdot 10^{-7}$ см.

Довжина хвилі світла в даному експерименті становила ~ 5500 Å. Відповідно для хвильового вектора маємо $k = 1,1 \cdot 10^5$ см⁻¹. Як бачимо, в даному експерименті виконується умова $kr_{1,2} \ll 1$. У цьому випадку, як відомо [10], справедливе співвідношення

$$\sigma_{1,2} \sim r_{1,2}^2(kr_{1,2})^4, \quad (15)$$

отже повинна виконуватись умова

$$(\sigma_1/\sigma_2)^{1/6} = r_2/r_1. \quad (16)$$

Відношення r_2/r_1 , визначене за даними віскозиметричного експерименту, становить 3,4. Значення $(\sigma_1/\sigma_2)^{1/6}$ дорівнює 4,7.

З урахуванням прийнятих у розрахунках припущень, отриману різницю в цих значеннях слід, на нашу думку, визнати незначною і вважати, що запропонований нами механізм формування кластерів узгоджується з експериментальними даними по мутності.

4. Висновки

Розбавлені водні розчини гідроксипропілцелюлози з концентрацією, меншою від $c = 1,5$ г/л, можуть перебувати у двох фазових станах.

В інтервалі температур $T < 40$ °С існує низькотемпературна фаза, а в інтервалі $T > 70$ °С – високотемпературна. В інтервалі $40 < T < 70$ °С обидві фази співіснують.

У низькотемпературній фазі розчину гідроксипропілцелюлоза є сукупністю ізольованих один від одного ланцюгів. При цьому кожний ланцюг утворює глобулу, яка має вигляд еліпсоїда обертання з напівосьми 490 Å і 7 Å.

У високотемпературній фазі глобули упаковані в кластери, кожен з яких містить 11 глобул. При цьому кластер має вигляд еліпсоїда обертання з півосьми 490 Å і 41 Å.

1. A.R. Khokhlov, A.Yu. Grosberg. *Statistical Physics of Macromolecules* (AIP Press, 1994) [ISBN: 978-1563960710].
2. *Rheology. Vol. 5: Theory and Applications*. Edited by F.R. Eirich (Academic Press, 2014) [ISBN: 978-1483252674].
3. S. Fortin, G. Charlet. Phase diagram of aqueous solutions of (hydroxypropyl)cellulose. *Macromol.* **22**, 2286 (1989).
4. S. Guido. Phase behavior of aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose. *Macromol.* **28**, 4530 (1995).
5. Y. Guan, Y. Zhang, T. Zhoua, S. Zhou. Stability of hydrogen-bonded hydroxypropylcellulose/poly(acrylic acid) microcapsules in aqueous solutions. *Soft Matt.* **5**, 842 (2009).
6. Hydroxypropyl cellulose. [https://www.guidechem.com/dictionary/en/9004-64-2.html].
7. O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko, G.O. Puchkovs'ka, T.V. Bezrodnaya, A.A. Sendzyuk. Peculiarities of the thermal motion in crystals formed by cetyltrimethylammonium bromide molecules. *Ukr. J. Phys.* **55**, 973 (2010).
8. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics, Vol. 6: Fluid Mechanics* (Elsevier, 2013) [ISBN: 978-0750627672].
9. W. Kuhn, H. Kuhn. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle bei hochverdünnten Suspensionen und Lösungen. *Helv. Chim. Acta.* **28**, 97 (1945).
10. C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, 1998) [ISBN: 978-0-471-29340-8].

Одержано 03.11.18

*O.M. Alekseev, Yu.F. Zashhta,
V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, L.A. Bulavin*

THE STRUCTURE OF POLYMER
CLUSTERS IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF HYDROXYPROPYL CELLULOSE

S u m m a r y

The viscosity, turbidity, and heat capacity of dilute aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose have been studied in a concentration interval of 0.047–1.5 g/l and a temperature interval

of 20–80 °C. The data obtained testify that, if the temperature does not exceed 40 °C, hydroxypropyl cellulose molecules are prolate spheroidal globules with semiaxis lengths of 7 and 490 Å. At temperatures above 70 °C, the hydroxypropyl cellulose solution consists of clusters; every cluster is composed of 11 globules and has a prolate spheroidal form with semi-axes of 41 and 490 Å. In the temperature interval from 40 to 70 °C, the solution concerned contains both globules and clusters, with the concentration of the latter increasing, as the temperature grows.