

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

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

УДК 539.2

СТРУКТУРНИЙ ПЕРЕХІД У РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНАХ СТРИЖНЕПОДІБНИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

На основі даних віскозиметричного експерименту, проведеного для водних розчинів гідроксипропілметилцелюлози (метолози), встановлено, що в розбавлених розчинах стрижнеподібних макромолекул із збільшенням температури відбувається структурний перехід, у процесі якого молекули утворюють кластери, розташовуючись у них паралельно одна до одної. Показано, що цей перехід носить характер фазового переходу першого роду і є сукупністю локальних переходів того ж типу.

Ключові слова: метолоза, кластер, структурний перехід.

1. Вступ

Як відомо, термін “стрижнеподібна” вживають по відношенню до молекул, форма яких характеризується нерівністю

$$M_z \gg M_x, M_y, \quad (1)$$

де M_z , M_x , M_y – головні значення моменту інерції молекули.

Відомо також [1], що у разі, коли об’ємна частка C цих молекул відповідає умові

$$C \sim 1, \quad (2)$$

такі молекули прагнуть утворити впорядковану структуру, розташовуючись паралельно одна до одної. Прикладом такої структури може бути нематична фаза рідких кристалів [1].

Проте, існує думка, що впорядкована фаза може утворюватись також і в системах стрижнеподібних молекул, для яких виконується інша від (2) умова

$$C \ll 1. \quad (3)$$

© О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА,
В.І. КОВАЛЬЧУК, М.М. ЛАЗАРЕНКО,
Є.Г. РУДНІКОВ, Л.А. БУЛАВІН, 2020

Так в [2] для цих систем передбачається можливість існування структурного переходу з неупорядкованої фази, в якій стрижні розорієнтовані, у впорядковану фазу, де стрижні розташовані паралельно; цей перехід є фазовим переходом першого роду.

Мета даної роботи полягає в експериментальному виявленні такого структурного переходу та встановленні його особливостей. Цю програму реалізуватимемо, розглядаючи як модель системи, для якої виконується умова (3), розчин стрижнеподібних молекул і вибираючи за розчинник речовину, для молекул якої справджується нерівність

$$M_z \gg m_x, m_y, m_z, \quad (4)$$

де m_x , m_y , m_z – головні значення моменту інерції молекули розчинника. Структура такого розчину схематично представлена на рис. 1, де кола зображують молекули розчинника, а відрізки прямих ліній – молекули полімеру.

Цій моделі відповідають водні розчини похідних целюлози. Тому механізми відповідного структурного переходу будемо вивчати на прикладі похідної целюлози – гідроксипропілметилцелюлози (метолози) [3]. В певній мірі ця стаття є продовже-

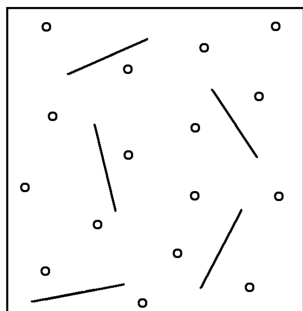


Рис. 1. Модель структури розчину стрижнеподібних молекул

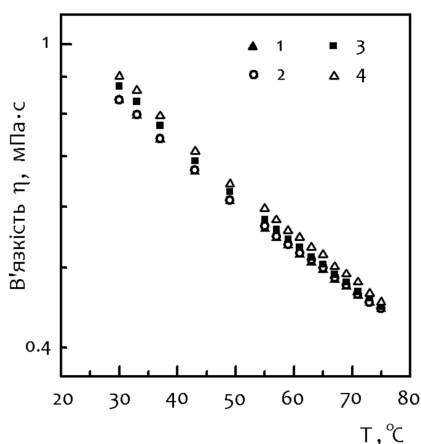


Рис. 2. Температурні залежності в'язкості водних розчинів метолози для концентрацій, г/л: 1 – 0,05, 2 – 0,1, 3 – 0,2, 4 – 0,4

нням нашої роботи [4]. Коло досліджень подібних об'єктів постійно розширюється (див., наприклад, [5–7] і посилання там).

2. Форми молекул та їх кластерів у розчині

Форма, яку мають молекули в розчині, визначається за даними віскозіметричного експерименту (методика викладена в [4]). Досліджувалися водні розчини метолози, виробленої фірмою Shin-Etsu Chemical Company (Nupromellose USP, Substitution Type 2906, Grade 65SH-50) [3].

Отримані експериментальні дані (рис. 2) були інтерпретовані за допомогою гідродинамічної теорії розчинів [8], в якій розчин розглядається як рідке неперервне середовище, що містить абсолютно тверді включення.

В'язкість розчину за сталої температури записується у вигляді степеневого ряду

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} b_m c_\nu^m \right), \quad (5)$$

де η_0 – в'язкість води, c_ν – об'ємна частка метолози. У розрахунках використано значення густини метолози $1,39 \cdot 10^3$ кг/м³ [3].

Вважатимемо, що включення мають форму еліпсоїда обертання. У такому випадку для коефіцієнта b_1 в розкладі (5) одержані вирази [9]

$$b_1 = 2,5 + 0,4075(p - 1)^{1,508} \quad (1 < p < 15), \quad (6)$$

$$b_1 = 1,6 + \frac{p^2}{5} \left[\frac{1}{3(\ln 2p - 1,5)} + \frac{1}{\ln 2p - 0,5} \right] \quad (p > 15), \quad (7)$$

де $p = a_1/a_2$, a_1 і a_2 – велика і мала напіввісі еліпсоїда.

Температурна залежність відношення напіввісей еліпсоїда p розрахована з використанням співвідношень (6), (7) за даними, представленими на рис. 3, а), і наведена на рис. 3, б).

Згідно з паспортними даними для досліджуваних зразків довжина повністю випрямленої молекули складає $L \approx 300$ нм. За ефективну товщину такої молекули приймемо значення $d = 0,8$ нм, яке дорівнює міжланцюговій відстані у кристалічній ґратці целюлози [10].

При розчиненні метолоза розділяється на окремі молекули, отже при температурі 30 °С включення є ізольованою молекулою. Через значну жорсткість молекул метолози, можна припустити, що у розчині ці молекули мають повністю випрямлену конфігурацію. Тоді $a_1 = L$, $a_2 = d$, із чого з урахуванням наведених вище оцінок цих величин, впливає оцінка $p \approx 370$ нм, яка значно перевищує експериментальне значення (див. рис. 3, б), тобто молекула складається. Узгодженню з експериментом відповідає складання молекули вдвічі (рис. 4). При цьому зовнішні контури такої конфігурації утворюють еліпсоїд обертання з величинами напіввісей обертання 100 нм і 1,3 нм.

Домовимося називати стрижнем конфігурацію макромолекули, зображену на рис. 4.

Як видно з рис. 3, б, параметр p , що характеризує форму включень – еліпсоїдів, зменшується

зі збільшенням температури. Припустимо, що таке зменшення пов'язане зі зміною форми стрижня. Останнє може бути зумовлено лише появою нових вигинів у молекулі. Однак, як уже згадувалося, молекула має значну жорсткість, тому логічно припустити, що спостережуване зменшення обумовлено утворенням кластерів. Вони виникають за рахунок упаковки стрижнів паралельно один одному. Очевидно, що найбільш щільна упаковка при цьому досягається за умов сталості розміру кластера, який дорівнює довжині стрижня a_1 . Значення $p \approx 20$, що відповідають температурі 75°C , реалізується, якщо число стрижнів, які складають кластер, приблизно дорівнює 11–12 (рис. 5).

3. Локальний характер структурного переходу

Паралельна упаковка стрижнів у кластерах означає, що в системі виникають елементи орієнтаційного порядку. Іншими словами, спостережена температурна зміна параметра p свідчить про те, що в розчині відбувається структурний перехід, при якому неупорядкована фаза (розчин з розчиною речовиною у виді стрижнів – макромолекул) замінюється впорядкованою (розчином з розчиною речовиною у виді кластерів). Відповідно за температуру переходу слід прийняти таку температуру, за якої похідна у $(-dp/dT)$ сягає максимуму. Згідно з рис. 3, б), вона дорівнює $(69 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Ступінь порядку прийнято оцінювати, задаючи величину параметра порядку. Дамо визначення параметра порядку для структур, зображених на рис. 5. Як відомо [11], термодинамічний потенціал системи Φ може бути записаний як сума термодинамічних потенціалів підсистем

$$\Phi = \sum_j \tilde{\phi}_j \Delta v_j. \quad (8)$$

Кожна j -та підсистема розташовується у “своєму” об’ємі Δv_j , що носить назву фізичного нескінченно малого об’єму. Підсистема знаходиться у стані локальної рівноваги, що характеризується термодинамічним потенціалом $\phi_j = \tilde{\phi}_j \Delta v_j$. Іншими словами, об’єм, зайнятий системою, розділяється на області з об’ємом Δv_j , в кожній з яких існує локальна рівновага.

Нехай у водному розчині метолози такими областями є області, позначені на рис. 5 цифрами 1,

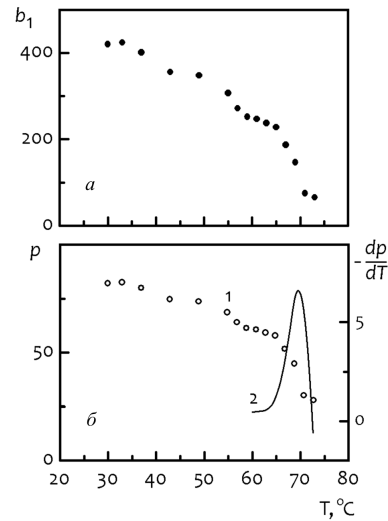


Рис. 3. Температурні залежності величин, що характеризують водні розчини метолози: коефіцієнта b_1 у формулі (5) (а), відношення напіввісей еліпсоїда обертання p у формулах (6), (7) (точки 1) і похідної $(-dp/dT)$ в інтервалі $T = (60-75)^\circ\text{C}$ (крива 2) (б). Середньоквадратичні похибки розрахованих значень b_1 і p не перевищують 15%

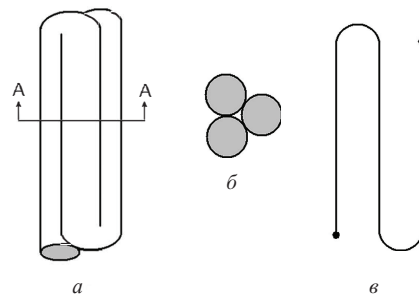


Рис. 4. Форма молекули метолози у розчині: вид зверху (а), переріз по АА (б), розгортка вісі ланцюга на площині (в)

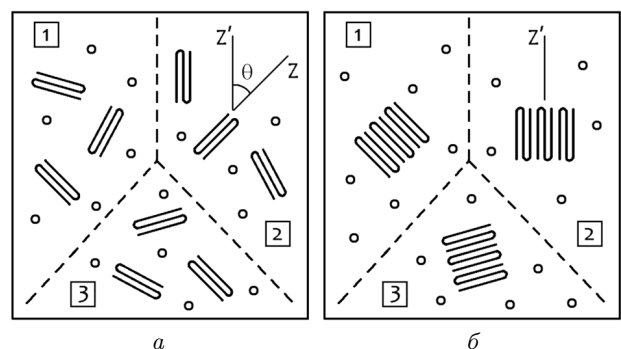


Рис. 5. Схема структури водного розчину метолози за температур: 30°C (а), 75°C (б)

2, 3 (розділені пунктирними лініями). Розглянемо для прикладу область 2. При 30 °С мінімуму термодинамічного потенціалу $\phi_2 = \tilde{\phi}_2 \Delta v_2$ цієї області відповідає, як це показано на рис. 5, розташування стрижнів окремо один від одного. При 75 °С мінімальним виявляється значення термодинамічного потенціалу, коли ті ж самі стрижні у цій області об'єднуються в кластер.

Позначимо через Z і Z' осі, що направлені вздовж осі ланцюгів у стрижні та кластері, через θ – кут між цими осями (рис. 5). Введемо у розгляд локальний (для j -тої області) параметр орієнтаційного порядку [1]

$$S_j = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle_j - 1), \quad (9)$$

де

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_j = \frac{1}{N_j} \sum_{n=1}^{N_j} \cos^2 \theta_n, \quad (10)$$

N_j – кількість стрижнів у j -тій області.

У випадку існування стрижнів окремо один від одного $S_j < 1$, у випадку ж, коли стрижні об'єднуються у кластер, $S_j = 1$. Таким чином, увівши в розгляд локальний параметр порядку, ми отримуємо змогу описувати процес встановлення орієнтаційного порядку в кожній із областей, що відіграють роль фізичних нескінченно малих об'ємів.

Позначимо через ϕ'_j та ϕ''_j термодинамічні потенціали j -тої області у випадку окремого існування стрижнів та їх об'єднання у кластер. За визначенням ці потенціали є функціями температури

$$\phi'_j = \phi'_j(T), \quad (11)$$

$$\phi''_j = \phi''_j(T). \quad (12)$$

Температура T_0 , перевищення якої приводить до утворення кластера, визначається рівністю

$$\phi'_j(T_{0j}) = \phi''_j(T_0), \quad (13)$$

причому, якщо $T < T_{0j}$, то $\phi'_j < \phi''_j$ і стрижні існують окремо, а якщо $T > T_{0j}$, то $\phi'_j > \phi''_j$ і стрижні об'єднуються у кластер.

Утворення кластера пов'язане із стрибком параметра порядку від деякого значення S_j до 1. Стрибокподібна зміна параметра порядку, як відомо, характерна для фазового переходу першого роду. Отже, при зміні значень цього параметра

від S_j до 1 у підсистемі, яка має об'єм Δv_j , відбувається фазовий перехід першого роду. Іншими словами, з цієї точки зору утворення кластера у j -тій області має ознаки фазового переходу першого роду. Оскільки цей перехід відбувається в окремій області, то його логічно назвати локальним.

Утворення кластерів або, що те ж саме, локальні фазові переходи, як це ілюструє рис. 5, відбуваються також і в інших областях – фізичних нескінченно малих об'ємах. З огляду на всю систему, утворення кластерів слід розглядати як єдиний фазовий перехід. Але він є сукупністю локальних фазових переходів. Температури T_{0j} цих переходів, взагалі кажучи, можуть бути різними. Відповідно, якщо говорити про утворення кластерів як про єдиний фазовий перехід, то температура такого переходу буде “розмазана” по деякому інтервалу, і за температуру фазового переходу доведеться вибрати деяку усереднену температуру $\langle T \rangle$ з цього інтервалу. Вище за таку температуру було прийнято температуру, що відповідає максимуму похідної $(-dp/dT)$.

Як бачимо, після утворення кластерів система стає впорядкованою, але впорядкованою локально. Введемо лабораторну систему, зв'язану з приладом для вимірювання в'язкості, направивши, наприклад, вісь Z'' цієї системи уздовж капіляра, де розміщено досліджувану рідину. Позначимо через θ' кут між цією віссю і віссю Z' кожного кластера. Тепер вже йдеться про орієнтаційний порядок у розташуванні кластерів, що характеризується параметром порядку

$$S' = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta' \rangle - 1). \quad (14)$$

Вочевидь, утворені кластери залишаються розорієнтованими, і параметр S' має значення, менше за одиницю.

Таким чином, якщо мати на увазі процес орієнтації саме ланцюгів, що входять як до складу стрижнів, так і до складу кластерів, то можна вважати, що при перевищенні температури $\langle T \rangle$ відбувається їх локальна орієнтація. На цьому процес впорядкування закінчується, але по відношенню до всієї системи сукупність ланцюгів залишається неупорядкованою.

4. Висновки

На прикладі водних розчинів метолози показано, що у розбавлених розчинах стрижнеподібних ма-

кромолекул має місце структурний перехід, якому притаманні такі особливості:

1) в процесі переходу відбувається впорядкування структури – неупорядкована фаза замінюється впорядкованою;

2) перехід відбувається в певному температурному інтервалі; вище цього інтервалу реалізується впорядкована, нижче – неупорядкована фаза; для водних розчинів метолози цей інтервал складає (60–75) °C;

3) неупорядкована фаза є розчином, в якому розчинена речовина існує у виді окремих молекул; у водних розчинах метолози такі молекули мають форму стрижня, що утворюється внаслідок подвійного складання ланцюга метолози; довжина такого стрижня дорівнює 100 нм, а товщина – 1,5 нм;

4) неупорядкована фаза є розчином, в якому розчинена речовина існує у вигляді кластерів; у водних розчинах метолози кластер складається з 11–12 паралельно розташованих стрижнів;

5) спостережений структурний перехід має характер фазового переходу першого роду і є сукупністю локальних переходів того ж типу, що відбуваються в межах фізично нескінченно малих об'ємів;

6) результатом локального фазового переходу, параметром порядку якого є параметр орієнтаційного порядку, є утворення кластера; цей перехід супроводжується стрибком параметра орієнтаційного порядку;

7) внаслідок структурного переходу виникає локальний орієнтаційний порядок у розташуванні стрижнеподібних молекул, який проявляється в існуванні кластерів.

Автори висловлюють щирю подяку фірмі Harke Group за зразки метолози, люб'язно надані для досліджень.

1. P.G. de Gennes, J. Prost *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, 1993) [ISBN: 978-0-19-852024-7].
2. L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).

3. *Metolose/Shin-Etsu Chemical Co., Ltd (Japan)* [http://www.metolose.jp/en/industrial/metolose.html].
4. O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, L.A. Bulavin. The structure of polymer clusters in aqueous solutions of hydroxypropylcellulose. *Ukr. J. Phys.* **64**, 238 (2019).
5. K.M. Kovalov, O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko, Yu.F. Zabashta, Y.E. Grabovskii, S.Y. Tkachov. Influence of water on the structure and dielectric properties of the microcrystalline and nano-cellulose. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 468 (2017).
6. K. Kamide. *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 978-0-444-82254-3].
7. T. Heinze, O. El Seoud, A. Koschella. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties* (Springer, 2018) [ISBN: 978-3-319-73167-4].
8. L. D. Landau, E. M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics, Vol. 6: Fluid Mechanics* (Elsevier, 2013) [ISBN: 978-0-750-62767-2].
9. W. Kuhn, H. Kuhn. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle bei hochverdünnten Suspensionen und Lösungen. *Helv. Chim. Acta.* **28**, 97 (1945).
10. B. Wunderlich. *Macromolecular Physics* (Academic Press, 2013) [ISBN: 978-0-127-65603-8].
11. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics, Vol. 5: Statistical Physics* (Elsevier, 2013) [ISBN: 978-0-750-63372-7].

Одержано 18.05.19

O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, E.G. Rudnikov, L.A. Bulavin

STRUCTURAL TRANSITION IN DILUTE SOLUTIONS OF ROD-LIKE MACROMOLECULES

S u m m a r y

On the basis of experimental data obtained for the viscosity in aqueous solutions of hydroxypropyl methylcellulose (metolose), it has been found that a structural transition takes place in dilute solutions of rod-like macromolecules with the increasing temperature. Namely, macromolecules form clusters in which they are arranged in parallel to one another. It is shown that this transition is a set of local phase transitions of the first kind.