

Ю.Ф. ЗАБАШТА, В.І. КОВАЛЬЧУК, О.С. СВЕЧНИКОВА, С.В. КОНДРАТЕНКО,
С.О. АЛЕКСЕЄВ, А.В. БРИТАН, Л.Ю. ВЕРГУН, Л.А. БУЛАВІН

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

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ СІТКИ В ГЕЛЯХ ЖОРСТКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРІВ

УДК 539

Показано, що сітка в гелях жорстколанцюгових полімерів має специфічну форму – в цій сітці роль вузлів відіграють плоскі агрегати, утворені складеними полімерними ланцюгами. Пропонується механізм виникнення такої сітки. Її існування для гідрогелів метолози підтверджено експериментально за допомогою методів динамічного розсіяння світла та атомно-силової мікроскопії.

Ключові слова: полімерна сітка, динамічне розсіяння світла, атомно-силова мікроскопія.

1. Вступ

Як відомо [1], для характеристики полімерного ланцюга вводяться такі просторові масштаби: \mathbf{R} – вектор, що з'єднує кінці ланцюга, a – розмір ланки, ℓ – розмір сегмента (жорсткої ділянки ланцюга), L – довжина ланцюга у витягнутому стані. Між згаданими величинами існують співвідношення

$$L = Na, \quad (1)$$

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = L\ell, \quad (2)$$

де N – кількість ланок у ланцюгові, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ – середнє значення величини \mathbf{R}^2 .

Розрізняють два класи полімерів: гнучколанцюгові, для яких виконується умова

$$\ell \gtrsim a, \quad (3)$$

Цитування: Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свечнікова О.С., Кондратенко С.В., Алексєєв С.О., Британ А.В., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А. Особливості утворення сітки в гелях жорстколанцюгових полімерів. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 2, 132 (2023).

Citation: Zabashta Yu.F., Kovalchuk V.I., Svechnikova O.S., Kondratenko S.V., Alekseev S.O., Brytan A.V., Vergun L.Yu., Bulavin L.A. Features of network formation in solutions of rigid-chain polymers. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 2, 132 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.2.132>.

132

та жорстколанцюгові, що характеризуються нерівностями

$$a \ll \ell \ll L. \quad (4)$$

Відомо [2], що у полімерному розчині можуть існувати два типи структур: золь- та геле-структура. На відміну від золь-структури, в геле-структурі полімерні ланцюги утворюють сітку. За певних умов відбувається золь-гель перехід, при якому золь-структура замінюється на геле-структуру. Гель, утворений у водному полімерному розчині, називають гідрогелем.

Загальноприйнятою [3–5] моделлю сітки є модель, в якій сукупність вузлів з'єднано полімерними ланцюгами (рис. 1).

Характерною ознакою цієї моделі є ієрархія просторових масштабів

$$\ell_1 \ll \ell_2, \quad (5)$$

де ℓ_1 – розмір вузла, ℓ_2 – середня відстань між вузлами.

Для реалізації умови (5) необхідно, аби розмір вузла був набагато менший за довжину ланцюга L . Такий вузол може бути утворений лише гнучкими ланцюгами і отже, модель, зображена на рис. 1, прийнятна лише для гнучколанцюгових полімерів.

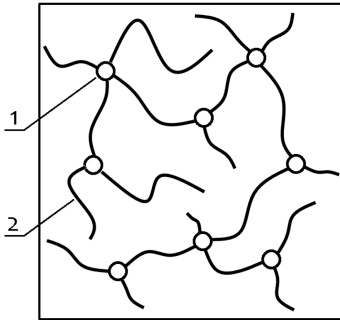


Рис. 1. Модель полімерної сітки, утвореної гнучкими ланцюгами: вузол (1), ланцюг (2)

Якою має бути сітка для жорстколанцюгових полімерів і в чому полягає механізм її утворення? Щоб відповісти на це питання, нами були проведені дослідження водних розчинів жорстколанцюгових полімерів [6–13]. Об'єктом дослідження були типові представники цього класу полімерів – похідні целюлози. Такий вибір спричинений ще й потребами сучасної медицини, де гелі згаданих полімерів застосовуються, зокрема, в офтальмології [14, 15], тканинній інженерії [16, 17], системах доставки ліків [18, 19] та при лікуванні ран [20–23].

У роботах [6, 7, 11, 12] вивчалися передумови утворення полімерної сітки у водних розчинах похідних целюлози. В даній статті пропонується механізм утворення сітки в згаданих гідрогелях.

2. Експеримент

Досліджувався водний розчин (1,5 г/л) метолози 65SH-50, виробленої компанією Shin-Etsu Chemical [24]. Молекулярна вага цієї метолози становить $M = 88000$ [25], тип заміщення 2906 [26].

За допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern) вивчалася динамічне розсіяння світла цим розчином. Результати експеримента наведено на рис. 2, де зображено залежність середнього розміру кластерів, що існують у розчині, від його температури.

Як видно з цього рисунка, розмір кластера при $T > 65^\circ\text{C}$ суттєво перевищує розмір кластера при $T < 65^\circ\text{C}$.

За допомогою атомно-силового мікроскопа Integra Prima Basic (NT-MDT Spectrum Instruments) та програмного забезпечення Gwyddion [27] вивчалася структура поверхні плівок, отриманих внаслідок епітаксії розчину метолози на скляну підклад-

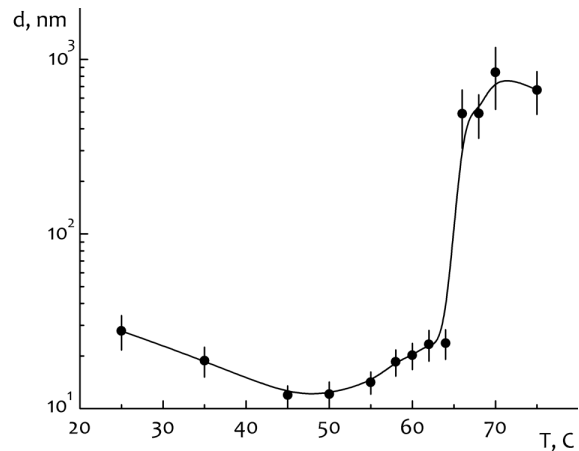


Рис. 2. Залежність середнього розміру кластера d від температури T

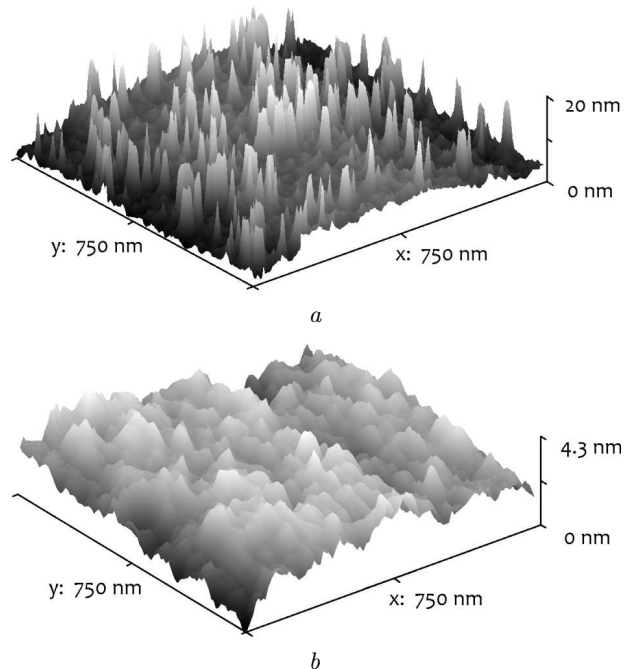


Рис. 3. Рельєф поверхні плівки, отриманої: при температурі $T = 50^\circ\text{C}$ (a), при температурі $T = 70^\circ\text{C}$ (b)

ку при температурах $T = 50^\circ\text{C}$ і $T = 70^\circ\text{C}$. Результати експерименту наведені на рис. 3. Як видно з цього рисунка, шорсткість поверхні, отриманої при $T = 50^\circ\text{C}$, суттєво перевищує шорсткість поверхні, отриманої при $T = 70^\circ\text{C}$.

3. Обговорення результатів експерименту

Визначимо форму, яку набуває полімерний кластер при $T = 50^\circ\text{C}$. В [7] на основі віскозиметри-

чного експерименту було встановлено, що при цій температурі кластери метолози мають форму еліпсоїда обертання, для якого відношення довжин осей становить

$$H/D \cong 70. \quad (6)$$

Позначивши через m молекулярну масу полімерної ланки, запишемо

$$N = M/m. \quad (7)$$

Згідно з [28] для целюлозного ланцюга $m = 162$, $a = 1$ нм. Підставляючи ці значення у формули (1) та (7), отримуємо $N = 530$, $L = 530$ нм.

Значна величина відношення H/D дозволяє наближено розглядати еліпсоїд, про який йдеться, як паралелепіпед із сторонами H , D та D . Для опису поведінки ланцюга будемо використовувати персистентну модель [1], розглядаючи ланцюг як однорідний циліндр з діаметром d_1 . Виходячи з будови кристалічної целюлози [28], приймаємо $d_1 = 0,8$ нм.

Щоб утворити із ланцюга паралелепіпед з об'ємом $H \times D \times D$, необхідно, не розриваючи ланцюга, розділити його на ділянки з довжиною H і укласти їх паралельно одна одній. Кількість таких ділянок є

$$n = L/H. \quad (8)$$

Вочевидь, при згаданій процедурі має виконуватись рівність

$$n\pi d_1^2/4 = D^2. \quad (9)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (6), (8), (9), одержуємо $n \approx 5$, $D \approx 1,5$ нм, $H \approx 105$ нм. Ці значення розраховані по даних віскозиметричного експерименту [7]. Покажемо, що вони узгоджуються зі значенням $d_{DLS} = 12,1$ нм, отриманим за допомогою методу динамічного розсіяння світла для середнього розміру полімерного кластера при $T = 50$ °C (див. рис. 2).

Як відомо [29], інформацію про розмір кластерів із даних по динамічному розсіянню світла одержують, використовуючи теорію [30], в якій розглядається дифузія частинок сферичної форми. Рухомість таких частинок визначається формулою

$$u = (3\pi\eta d_{DLS})^{-1}, \quad (10)$$

де η – в'язкість рідини, в якій рухається частинка.

Як впливає із визначення u , дифундуюча частинка характеризується лише одним розміром d_{DLS} . В нашому випадку, коли частинка є еліпсоїдом обертання, можна одержати величину d_2 із розмірністю довжини таким чином:

$$d_2 = \sqrt{HD}. \quad (11)$$

Підставляючи у формулу (11) наведені вище значення H і D , отримуємо $d_2 = 12,6$ нм, що практично збігається з величиною d_{DLS} і дозволяє говорити про узгодженість даних про розміри кластера, отриманих віскозиметричним методом та методом динамічного розсіяння світла.

Зазначимо, що близькі до d_{DLS} значення для d_2 одержуються також з формули Перрена [31, 32] для дифузії еліпсоїдів

$$d_2 = 2/S, \quad S = \int_0^\infty \frac{dx}{(D^2 + x)\sqrt{(H^2 + x)}} \quad (12)$$

з $d_2 = 10,3$ нм та для дифузії жорстких стрижнів [33]

$$d_2 = \frac{H}{2 \ln(2H/D)}, \quad H \gg D \quad (13)$$

з $d_2 = 10,6$ нм.

В [12] було експериментально встановлено, що утворення полімерної сітки із жорстких ланцюгів супроводжується додатковим відбиванням падаючого світла. Інтенсивність відбитого світла зростає по мірі збільшення об'єму, зайнятого утвореною сіткою, і після завершення золь-гель переходу практично все падаюче світло відбивається гелевою структурою.

Модель сітки, зображена на рис. 1, не в змозі пояснити спостережене в [12] додаткове інтенсивне відбивання світла. Описати це явище можна, користуючись моделлю сітки, яка б містила елементи, здатні ефективно відбивати світло. Такими елементами можуть бути плоскі агрегати полімерних ланцюгів, за наявності яких сітка набуває вигляд, зображений на рис. 4. Такі агрегати фактично відіграють роль вузлів.

На думку авторів, аномалія, яка спостерігається в поведінці залежностей $d_{DLS}(T)$ при $T = 70$ °C (див. рис. 2), має ту саму природу, що й ефект відбивання світла, виявлений в [12], – вона свідчить

про появу великих плоских агрегатів, утворених полімерними ланцюгами.

Вважатимемо, що можливий механізм виникнення таких агрегатів складається з двох стадій.

На першій стадії відбувається розгортання глобули: глобула-еліпсоїд (у прийнятому наближенні – паралелепіпед) перетворюється на лист, який утворився ланцюгом, що склався вп'ятеро (рис. 5). Товщина цього листа дорівнює діаметру ланцюга.

Існування конфігурації типу “лист” не є новою для жорстколанцюгових полімерів. До цього класу належать білки, а для них існування такої конфігурації є доведеним фактом [34]. Її називають “кросс β -форма” або “ β -лист”.

На другій стадії листи об'єднуються, утворюючи плоскі агрегати різного розміру з товщиною, що дорівнює товщині ланцюга.

Виникнення плоских агрегатів дозволяє пояснити результати експеримента, наведені на рис. 3. При цьому будемо використовувати континуальну модель статистично нерівної поверхні [35]. Вважатимемо, що така поверхня в середньому є плоскою, рівняння якої має вигляд

$$Z = 0. \quad (14)$$

Рівняння поверхні є випадковою функцією

$$Z = Z(\mathbf{r}), \quad (15)$$

де \mathbf{r} – вектор з компонентами x, y .

Позначимо через R_c радіус кореляції для функції (15). Як відомо, R_c за порядком величини збігається з середнім розміром неоднорідності. Позначимо також через L_A розмір плоского агрегата.

Вважатимемо, що виконуються умови

$$D \ll R_c, \quad (16)$$

$$L_A \gg R_c. \quad (17)$$

Умова (16) означає, що при своєму осадженні на підкладку, глобула-еліпсоїд одним кінцем заходить у западину на поверхні підкладки (рис. 6, *a*), так що довга вісь еліпсоїда виявляється нахиленою до площини $Z = 0$. Наступні глобули, які осідають з розчину, є нахиленими до цієї площини, але під різними кутами. Внаслідок такого процесу утворюється плівка зі значною шорсткістю поверхні.

Як впливає з умови (17), плоский агрегат не в змозі зайти у западину – цьому заважають горби,

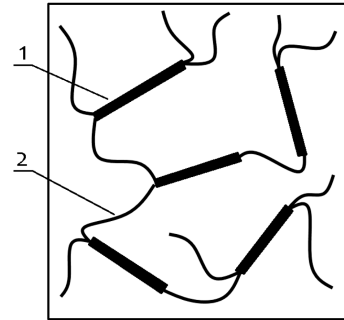


Рис. 4. Модель сітки, утвореної жорсткими ланцюгами: плоский агрегат полімерних ланцюгів (1), ланцюг (2)

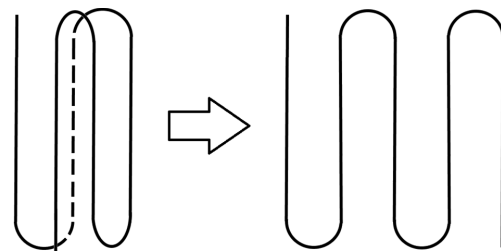


Рис. 5. Розгортання глобули в лист

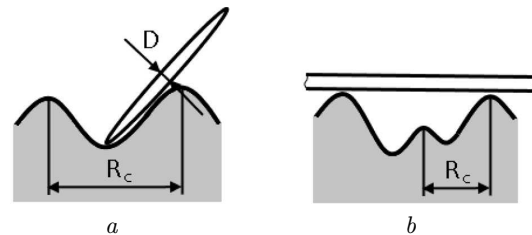


Рис. 6. Контакт глобул (а) та плоских агрегатів (b) з поверхнею підкладки

що оточують западину, і агрегат, який осаджується на підкладку, розташовується практично паралельно площині $Z = 0$ (рис. 6, *b*). Саме завдяки цьому поверхня утвореної плівки виявляється згладженою, що й свідчить експеримент.

Зауважимо, що така модель осадження є досить наближеною, оскільки не враховує, наприклад, трансляційний та обертальний броунівський рух глобул-стрижнів [36] та їх взаємодію, що безумовно, впливає на шорсткість поверхні, яка формується при епітаксії полімерної плівки. Така окрема, доволі складна задача виходить за рамки даної роботи. Проте, на думку авторів, запропонований механізм утворення сітки разом із простою моделлю осадження дозволяє якісно описати екс-

периментальні дані, отримані за допомогою метода атомно-силової мікроскопії.

4. Висновки

На основі проведених у даній статті досліджень можна запропонувати такий механізм утворення сітки у розчинах жорстколанцюгових полімерів.

При температурі, нижчій за температуру зольгель переходу, полімерні ланцюги мають конфігурацію глобули, що є еліпсоїдом обертання зі співвідношенням осей порядку кількох десятків. При перевищенні згаданої температури відбувається процес утворення сітки, який складається із двох стадій. На першій стадії глобули розгортаються, внаслідок чого ланцюг набуває конфігурації листа. Лист утворюється ланцюгом, що складається у декілька раз. Товщина листа за порядком величини дорівнює одному нанометру. На другій стадії листи об'єднуються, утворюючи плоскі агрегати з товщиною порядку одного нанометра. При цьому виникає сітка, що складається з плоских агрегатів, з'єднаних між собою окремими ланцюгами.

1. A.R. Khokhlov, A.Yu. Grosberg, V.S. Pande. *Statistical Physics of Macromolecules* (American Institute of Physics, 1994) [ISBN: 978-1563960710].
2. P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
3. M. Rubinstein, R.H. Colby. *Polymer Physics* (Oxford University Press, 2003) [ISBN: 978-0198520597].
4. R.A. Siegel, C. Alvarez-Lorenzo. Hydrogels. In: *Drug Delivery: Fundamentals and Application* (CRC Press, 2016) [ISBN: 978-1482217742].
5. J. Li, D.J. Mooney. Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16071 (2016).
6. 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).
7. 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. *Ukr. J. Phys.* **65**, 50 (2020).
8. V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
9. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, L.A. Bulavin. Kinetics of the first-order phase transition in a varying temperature field. *Ukr. J. Phys.* **66**, 978 (2021).
10. V.I. Kovalchuk, O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko. Turbidimetric monitoring of phase separation in aqueous solutions

- of thermoresponsive polymers. *J. Nano- Electron. Phys.* **14**, 01004 (2022).
11. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Determination of the surface tension coefficient of polymer gel. *Ukr. J. Phys.* **67**, 365 (2022).
12. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Application of the light scattering method to study the hydrogel surface structure. *Ukr. J. Phys.* **67**, 463 (2022).
13. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Electrocapillary properties of hydrogels. *Ukr. J. Phys.* **67**, 658 (2022).
14. A.W. Lloyd, R.G. Faragher, S.P. Denyer. Ocular biomaterials and implants. *Biomaterials.* **22**, 769 (2001).
15. B.H. Koffler, M. McDonald, D.S. Nelinson. Improved signs, symptoms, and quality of life associated with dry eye syndrome: Hydroxypropyl cellulose ophthalmic insert patient registry. *Eye Contact Lens* **36**, 170 (2010).
16. J.L. Drury, D.J. Mooney. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. *Biomaterials.* **24**, 4337 (2003).
17. J.A. Hunt, R. Chen, T. van Veena, and N. Bryana. Hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine. *J. Mater. Chem. B.* **2**, 5319 (2014).
18. J. Siepmann, R. Siegel, M. Rathbone (Eds). *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery* (Springer, 2012) [ISBN: 978-1461408802].
19. M.L. Weiner, L.A. Kotkoskie. *Excipient Toxicity and Safety* (CRC Press Inc., 2019) [ISBN: 978-0824782108].
20. K.G. Harding, H.L. Morris, G.K. Patel. Science, medicine and the future: Healing chronic wounds. *BMJ* **324**, 160 (2002).
21. V. Jones, J.E. Grey, K.G. Harding. Wound dressings. *BMJ* **332**, 777 (2006).
22. M.E. Aulton. *Aulton's Pharmaceutics: the Design and Manufacture of Medicines* (Churchill Livingstone, 2007) [ISBN: 978-0443101083].
23. E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252 (2014).
24. Metolose: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd (Japan). <http://www.metolose.jp/en/industrial/metolose.html>.
25. J. Herder, A. Adolfsson, A. Larsson. Initial studies of water granulation of eight grades of hypromellose (HPMC). *Int. J. Pharm.* **313**, 57 (2006).
26. Metolose: products. <https://www.setylose.com/en/products/healthcare/metolose>.
27. Gwyddion. <http://gwyddion.net/>.
28. B. Wunderlich. *Macromolecular Physics. Vol. 1: Crystals* (Academic Press, 1973) [ISBN: 978-0127656014].
29. B.J. Berne, R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Dover Publications, 2000) [ISBN: 978-0486411552].

30. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, 1955) [ASIN: B000ELFWHG].
31. F. Perrin. Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (I). Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales. *J. Phys. Radium* **5** (10), 497 (1934).
32. F. Perrin. Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolarisation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoïdales. *J. Phys. Radium* **7**, 1 (1936).
33. H. Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harper & Row, 1971) [ISBN: 978-0060473099].
34. J.D. Watson, F.H. Crick. Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature* **171**, 737 (1953).
35. F.G. Bass, I.M. Fuks. *Wave Scattering from Statistically Rough Surfaces* (Pergamon, 1979) [ISBN: 978-1483187754].
36. N.I. Lebovka, Yu.Yu. Tarasevich, L.A. Bulavin, V.I. Kovalchuk, N.V. Vygornitskii. Sedimentation of a suspension

of rods: Monte Carlo simulation of a continuous two-dimensional problem. *Phys. Rev. E* **99**, 052135 (2019).

Одержано 05.03.23

*Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk,
O.S. Svechnikova, S.V. Kondratenko, S.O. Alekseev,
A.V. Brytan, L.Yu. Vergun, L.A. Bulavin*

FEATURES OF THE FORMATION OF A NETWORK IN SOLUTIONS OF RIGID-CHAIN POLYMERS

It has been shown that the network in rigid-chain polymer gels has a specific shape: the role of nodes in this network is played by flat aggregates formed by folded polymer chains. A mechanism for the emergence of such a network has been proposed, and its existence in metolose hydrogels has been confirmed experimentally using the dynamic light scattering and atomic force microscopy methods.

Keywords: polymer network, dynamic light scattering, atomic force microscopy.