

В.І. КОВАЛЬЧУК, Ю.Ф. ЗАБАШТА, Л.А. БУЛАВІН

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

## ОСОБЛИВОСТІ ГЕЛЕУТВОРЕННЯ І АГРЕГАЦІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ГІДРОКСИПРОПІЛЦЕЛЮЛОЗИ З СОЛЯМИ NaCl, NaI І AgNO<sub>3</sub>

УДК 539

*Турбидиметричним методом та методом статичного розсіяння світла досліджено особливості гелеутворення та агрегації у 2% та 0,2% (мас.) водних розчинах гідроксипропілцелюлози (ГПЦ) з солями NaCl, NaI і AgNO<sub>3</sub>. Встановлено, що введення вказаних солей у 2% розчин зменшує коефіцієнт поверхневого натягу на межі золь- та гель-фази, понижуює нижню критичну температуру розчину (НКТР) та сповільнює швидкість золь-гель переходу. З даних по статичному розсіянню світла випливає, що у розбавлених (1:10) водних розчинах ГПЦ при температурі, вищій за НКТР, у присутності солей утворюються значні надмолекулярні асоціати (кластери), розмір яких перевищує довжину хвилі видимого світла у декілька разів. Спостерігалось випадання осадів полімеру. Показано, що інтенсивність відбитого світла може бути описана як функція розміру кластера у рамках теорії розсіяння Мі. Встановлено, що густина полімерних агрегатів у розчині з AgNO<sub>3</sub> є найвищою порівняно з рештою досліджених зразків, що пояснюється відновленням нітрату срібла до металу. Осадження кластерів ГПЦ з наночастинками срібла може бути використано у технологіях створення композитних полімерних плівок з бактерицидною та фунгіцидною активністю.*

*Ключові слова:* гідроксипропілцелюлоза, солі, гелеутворення, агрегація.

### 1. Вступ

Целюлоза є найпоширенішим відновлюваним органічним матеріалом, що виробляється в біосфері. Структуру целюлози представлено ланцюговою витягнутою лінійною макромолекулою, що складається з сотень або десятків тисяч залишків D-глюкози. Використання целюлози разом з її похідними має широке застосування у різних обла-

стях, серед яких харчова промисловість, будівництво, видобування вуглеводнів, аерокосмічні матеріали, медицина і фармацевтика [1–3]. Хоча целюлоза є гідрофільним матеріалом [4, 5], вона нерозчинна у воді та більшості поширених розчинників. Тому існувала необхідність модифікації структури целюлози для покращення її розчинності, що призвело до синтезу різних похідних целюлози.

Особливістю багатьох водорозчинних ефірів целюлози є термозворотний об'ємний перехід, який полягає у виникненні полімерної сітки гелю при збільшенні температури та повернення системи до ізотропного розчину при охолодженні. Порогова температура, за якої відбувається цей перехід, називається нижньою критичною температурою розчину (НКТР). Початок гелеутворення ініціюється агрегацією макромолекул у полімерні асоціати, що

Цитування: Ковальчук В.І., Забашта Ю.Ф., Булавін Л.А. Особливості гелеутворення і агрегації у водних розчинах гідроксипропілцелюлози з солями NaCl, NaI і AgNO<sub>3</sub>. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 3, 207 (2024).

Citation: Kovalchuk V.I., Zabashta Yu.F., Bulavin L.A. Features of gelation and aggregation in aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose with NaCl, NaI, and AgNO<sub>3</sub> salts. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 3, 207 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.3.207>.

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2024. Т. 69, № 3

призводить до утворення єдиного однорідного кластера, який заповнює весь об'єм системи. При цьому структура полімерної сітки, що виникає, визначається впливом різних факторів, наприклад, домішками електролітів.

Вивчення особливостей агрегації та гелеутворення в системах з похідними целюлози актуально у зв'язку з широким застосуванням цих матеріалів у біомедичних технологіях [6–8]. Гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), як об'єкт дослідження, була вибрана нами з огляду на привабливість своїх фізико-хімічних властивостей. Крім загальновідомих унікальних властивостей “зеленого полімеру”, таких як доступність, дешевизна та біосумісність, ГПЦ має низьке значення НКТР, що становить (40–42) °С [9–12]. Така температура близька до фізіологічного діапазону температур, що відкриває перспективи використання ГПЦ у системах контрольованої доставки препаратів та лікування ран.

В даній роботі вивчені термотропні процеси гелеутворення та агрегації у водних розчинах ГПЦ з домішками NaCl, NaI і AgNO<sub>3</sub>. При цьому останні дві солі мають виражену бактерицидну активність, тому фізичні і біологічні властивості полімерних систем, виготовлених з використанням цих солей, вже протягом тривалого часу є предметом інтенсивних досліджень [13–17].

## 2. Матеріали і методи

### 2.1. Матеріали

Дериват целюлози, гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), був виготовлений компанією Alfa Aesar [18]. У специфікації виробника вказано, що середньомолекулярна маса НРС становить 10<sup>5</sup>, ступінь заміщення 75,7%, в'язкість 5% (мас.) водного розчину полімеру при 25 °С дорівнює 112 сPs.

Солі аналітичної чистоти (NaCl, NaI, AgNO<sub>3</sub>) були вироблені компанією Sigma-Aldrich.

### 2.2. Виготовлення зразків

Вихідний водний розчин ГПЦ з концентрацією 2% (мас.) готували розчиненням необхідної кількості полімеру в деіонізованій воді шляхом безперервного перемішування при температурі 60 °С протягом 4-х годин для забезпечення повного розчинення. В результаті було отримано однорідний та прозорий розчин.

Цей вихідний розчин був розділений для приготування чотирьох зразків, у три з яких вводилися солі і перемішувалися до їх повного розчинення. Молярна концентрація солі у зразках була однаковою і дорівнювала концентрації фізіологічного розчину (154 ммоль/л).

Шляхом розведення 2% розчинів водою у співвідношенні 1:10 одержувалися також зразки з концентрацією полімеру 0,2% та концентрацією солі 15,4 ммоль/л.

### 2.3. Статичне розсіяння світла

Температурні залежності інтенсивностей прохідного та відбитого світла вимірювалися на установці [19, 20].

## 3. Результати та їх обговорення

Дослідження виконувалися за допомогою приладу, детально описаного в [19, 20]. В цій установці первинний світловий пучок із довжиною хвилі 525 нм при падінні на поверхню досліджуваного розчину утворював два пучка – прохідний і відбитий. Вимірювання відповідних інтенсивностей  $J_T$  і  $J_R$  цих пучків виконувалося для набору температурних точок у діапазоні від 25 до 70 °С. Швидкість нагрівання зразка становила 1,1 °С/хв. Одержані експериментальні дані калібрувалися на рівень прозорості 100% у кожному із зразків, за який приймалося відповідне значення  $J_T$  при температурі 25 °С.

### 3.1. Зразки з концентрацією ГПЦ 2% (мас.) та концентрацією солі 154 ммоль/л. Прозорість розчинів

На рис. 1 наведені результати вимірювань температурних залежностей відносних інтенсивностей прохідного пучка світла (прозорість розчину) для зразків з солями NaCl, NaI і AgNO<sub>3</sub>.

Для інтерпретації результатів турбідиметричного експерименту використаємо формалізм [21, 22], розвинений нами для опису кінетики золь-гель переходів.

Нехай фази А і В знаходяться у рівновазі при температурі  $T = T_0$  і нехай при  $T > T_0$  відбувається перехід  $A \rightarrow B$ . За умови, що температура системи змінюється у часі за лінійним законом

$$T(t) = T_0 + vt, \quad (1)$$

де  $v$  – швидкість нагрівання, у [21] було одержано формулу

$$\ln \theta_A(t) = -\xi \int_0^t \exp\{-M/(v\tau)^2\}(t - \tau)^\alpha d\tau. \quad (2)$$

Тут  $\theta_A$  – відносний об’єм фази А;  $\xi$ ,  $\alpha$  і  $M$  – параметри, які визначаються з експерименту.

У [22] було показано, що відношення коефіцієнтів поверхневого натягу на межі золь- та гель-фаз для зразків, використаних в експерименті, можна обчислити за допомогою співвідношення

$$\sigma'/\sigma_1 = (M'/M_1)^{1/3}, \quad (3)$$

де підтриховані величини відносяться до розчинів з іонами, а з індексом одиниця – до розчину без іонів.

Шляхом мінімізації функції середньоквадратичного відхилення

$$\chi^2(N) = N^{-1} \sum_{j=1}^N (\theta_A(T_j) - \theta_{\text{exp}}(T_j))^2, \quad (4)$$

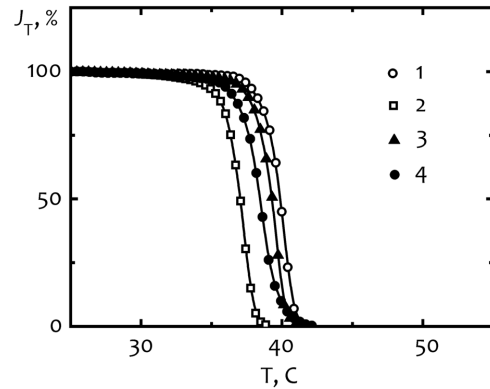
де  $N$  – кількість температурних точок,  $\theta_{\text{exp}}$  – експериментальні дані, були одержані значення параметрів  $\xi$ ,  $\alpha$  і  $M$ .

У таблиці наведені значення НКТР, що відповідають точкам перегибу температурних залежностей  $J_T$  на рис. 1 та відносні зміни коефіцієнта міжфазного поверхневого натягу (3) для кожного з розчинів.

З аналізу таблиці випливає, що коефіцієнт міжфазного поверхневого натягу за наявності іонів у зразку менше, ніж у розчині без іонів.

Якісно цей результат можна пояснити таким чином. Похідні целюлози є помірно жорстколанцюговими полімерами [23], макромолекули яких у різних розчинниках характеризуються певною конформацією, що залежить від типу розчинника, концентрації полімеру і т. п. Так, макромолекули ГПЦ мають витягнуту форму в розчинах етанолу [24] та у розведених водних розчинах [25]. У [26] було показано, що у водних розчинах з масовою концентрацією ГПЦ (1–5)% її полімерний ланцюг має конформацію статистичного клубка.

Рівноважний стан полімерного клубка (при  $T = T_0$  [21]) характеризується його середньоквадратичним радіусом, який визначається балансом парних сил електростатичного відштовхуван-



**Рис. 1.** Температурні залежності відносних інтенсивностей прохідного світла  $J_T$  для зразків з концентрацією ГПЦ 2% (мас.) та іонами солей: без іонів (1), NaCl (2), NaI (3), AgNO<sub>3</sub> (4)

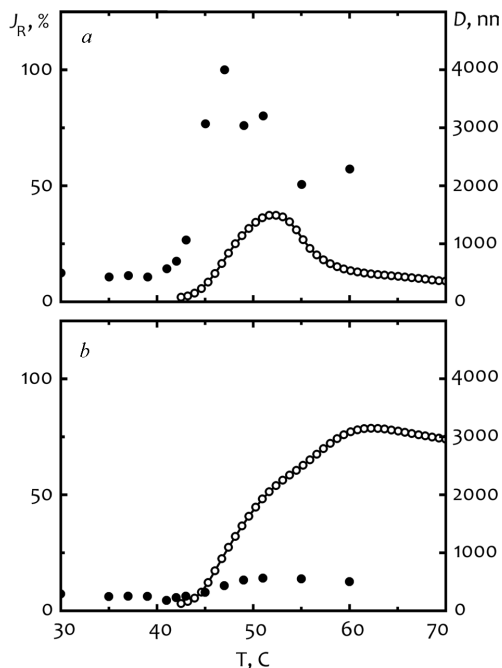
**Нижня критична температура розчину (НКТР) та зміна коефіцієнта міжфазного поверхневого натягу  $\sigma$  при введенні солі у полімерний розчин**

$n$	Сіль	НКТР, °C	$\sigma_n/\sigma_1$
1	–	40,1	1
2	NaCl	37,2	0,899
3	NaI	39,5	0,933
4	AgNO <sub>3</sub>	38,7	0,815

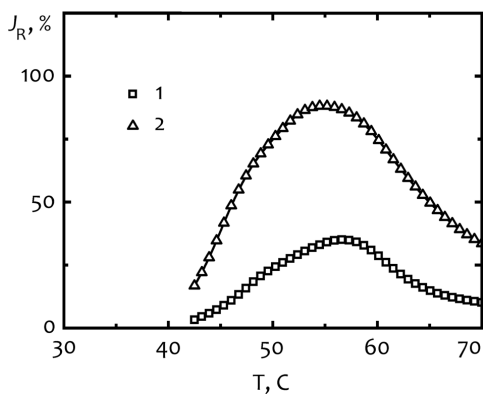
ня мономерів (що призводить до набухання клубка) і пружних сил, які перешкоджають його набухання. Перехід від рівноважного стану до гелю супроводжується збільшенням температури та відповідним набуханням полімерного клубка [27]. Присутність іонів у розчині є фактором, що зумовлює додаткове набухання клубка через екранування сил взаємодії між ланками полімерного ланцюга. Цей ефект проявляється у зниженні НКТР та зменшенні роботи, яку потрібно виконати, аби утворити одиницю площини золь-гель поверхні. На наш погляд, це є можливим механізмом, що якісно описує зменшення коефіцієнта міжфазного поверхневого натягу за наявності у розчині іонів солей NaCl, NaI та AgNO<sub>3</sub>.

### 3.2. Розбавлені розчини (1 : 10). Відбивання світла

На рис. 2 наведено результати вимірювань залежностей відносних інтенсивностей відбитого сві-



**Рис. 2.** Температурні залежності нормованих інтенсивностей відбитого світла  $J_R$  розбавленими розчинами ГПЦ: з іонами солі NaCl (а), без іонів (b). Значення гідродинамічного діаметра  $D$  полімерних агрегатів (чорні кружечки) одержано у [28] методом динамічного розсіяння світла для тих самих розчинів



**Рис. 3.** Температурні залежності відносних інтенсивностей відбитого світла  $J_R$  для розбавлених розчинів ГПЦ з іонами солей: NaI (1), AgNO<sub>3</sub> (2)

тла від температури для розбавлених розчинів ГПЦ з іонами солі NaCl та без іонів.

Ці системи вже вивчалися нами раніше: у [28] було встановлено, що у 0,2% розчинах ГПЦ при температурах, вищих за НКТР, за наявності іо-

нів виникають полімерні агрегати, розмір яких може перевищувати довжину хвилі видимого світла у декілька разів.

Встановимо зв'язок між розміром частинок та інтенсивністю відбитого світла, яке вони розсіюють. Нехай  $a$  – радіус частинки, а  $k$  – модуль хвильового вектора падаючого фотона. Зважаючи на розмір кластерів, будемо виходити з теорії розсіяння Мі [29].

Переріз оберненого розсіяння Мі для одної частинки має вигляд [30]

$$\sigma(a) = \frac{1}{a^2 k^2} \left| \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j (2j+1) (A_j(a, k) - B_j(a, k)) \right|^2, \tag{5}$$

де  $A_j, B_j$  – коефіцієнти Мі [31].

Із результатів обчислень перерізу (5) за методикою [32, 33] для світла з довжиною хвилі 525 нм та значенням показника рефракції водного розчину ГПЦ, взятого з [34], випливає, що для  $a = (10^2 - 10^4)$  нм залежність  $\sigma(a)$  має скейлінгову поведінку

$$\sigma(a) \sim a^s \tag{6}$$

з показником  $s = 2$ .

Сумарний переріз оберненого розсіяння Мі системою з  $N$  однакових сферичних частинок є

$$\Sigma \sim N a^2. \tag{7}$$

Оскільки кількість полімеру в розчині є величиною сталою, то кількість таких частинок

$$N \sim 1/a^3, \tag{8}$$

а отже

$$\Sigma \sim 1/a. \tag{9}$$

З формули (9) випливає, що

$$J_R \sim 1/a, \tag{10}$$

тобто інтенсивність обернено розсіяного світла зростає зі зменшенням розміру частинок. Такого ж висновку можна дійти, якщо порівняти експериментальні значення  $J_R$  і  $D$  (див. рис. 2).

На рис. 2, а видно, що експериментальна залежність  $J_R(T)$  для розчину з іонами NaCl має немонотонний характер: значення  $J_R$  зі збільшенням

температури спочатку зростають, сягають максимуму при  $T' \simeq 52$  °C і далі спадають. Аналогічну поведінку мають також і значення розмірів полімерних кластерів на цьому ж рисунку. Для пояснення зменшення розмірів кластерів при  $T > T'$  існують дві можливості. Перша полягає в тому, що при  $T > T'$  кластери руйнуються, утворюючи численні дрібні фрагменти. Але в такому випадку ми б спостерігали не спадання інтенсивності  $J_R$ , а її збільшення – як випливає з (10), що протирічить експерименту. Друга – великі полімерні агрегати зникають із розчину при  $T > T'$  внаслідок їх осадження, що підтверджується експериментом: щоразу наприкінці вимірювань на дні камери з розчином виявляється осад полімеру. Цей осад погано розчиняється у гарячому розчині, але легко розчиняється у холодній воді.

Зауважимо, що в'язкість 0,2% водних розчинів ГПЦ при (50–60) °C перевищує в'язкість води лише на 5–7% [35], тому осадження полімерних кластерів відбувається доволі швидко: з рис. 2, *a* випливає, що  $J_R$  зменшується вдвічі приблизно за 10 хв.

На рис. 2 також видно, що розміри кластерів  $D$  у зразку без іонів у кілька разів менші, ніж у зразку з іонами, і за порядком величини дорівнюють довжині хвилі видимого світла. Інтенсивність відбитого світла на рис. 2, *b* більше, ніж на рис. 2, *a* – як і має бути, згідно з формулою (10). Полімерні кластери у розчині без іонів знаходяться у зваженому стані і осаду в камері наприкінці вимірювань практично не спостерігається.

На рис. 3 наведені експериментальні залежності  $J_R$  від температури для розбавлених розчинів ГПЦ з іонами солей NaI та AgNO<sub>3</sub>.

Як видно з рис. 3, залежності  $J_R(T)$  також мають немонотонну поведінку, причина якої з'ясована вище. Проте, інтенсивність відбитого світла для розчину з іонами солі AgNO<sub>3</sub> (крива 2 на рис. 3) сягає навіть більших значень, ніж для розчину без іонів (див. рис. 2, *b*). Згідно з (10), це означає, що розмір полімерних агрегатів у розчині з AgNO<sub>3</sub> найменший з усіх чотирьох досліджених зразків. Проте, на відміну від зразка без іонів, в якому малі кластери тривалий час знаходяться у зваженому стані, у розчині з AgNO<sub>3</sub> відбувається помітне осадження. Це свідчить про те, що густина полімерних агрегатів у розчині з AgNO<sub>3</sub> вища за густину кластерів у розчині без іонів. Такий висновок під-

тверджується результатами робіт [13–17], в яких показано, що нітрат срібла відновлюється похідними целюлози до металу, внаслідок чого полімерні агрегати містять наночастинки срібла з розміром десятки нанометрів.

#### 4. Висновки

Турбідиметричним методом досліджено термічну поведінку водних розчинів ГПЦ (2% мас.) з добавками солей NaCl, NaI, AgNO<sub>3</sub> (154 ммоль/л). Встановлено, що введення цих солей у розчин зменшує коефіцієнт поверхневого натягу на межі золь- та гель-фаз, знижує температуру НКТР та сповільнює швидкість золь-гель переходу. Цей результат може бути використаний у системах контрольованої доставки ліків, що виготовляються на основі полімерної гель-матриці.

Методом статичного розсіяння світла досліджені розбавлені водні розчини ГПЦ (0,2% мас.) з домішками солей NaCl, NaI, AgNO<sub>3</sub> (15,4 ммоль/л). Встановлено, що при температурі, вищій за НКТР, виникає обернене розсіяння світла, зумовлене його відбиттям від надмолекулярної структури досліджених розчинів. У розчинах з іонами виникають великі макромолекулярні асоціації (кластери), розмір яких у декілька разів перевищує довжину хвилі видимого світла. Температурна залежність інтенсивності оберненого розсіяння  $J_R$  для зразків з солями має немонотонний характер: зі збільшенням температури значення  $J_R$  зростають, сягають максимуму і далі, з підвищенням температури, зменшуються. Між значеннями  $J_R$  і розмірами полімерних кластерів існує зв'язок, встановлений в рамках теорії розсіяння Мі: зокрема, показано, що спадання  $J_R(T)$  в області (55–70) °C зумовлене не розпадом кластерів, а їх осадженням, що й підтверджується в експерименті.

На нашу думку, агрегація та осадження полімерних кластерів з розбавлених розчинів за наявності іонів має важливе прикладне значення для розвитку перспективних технологій, таких як каталізатори з регульованою активністю та плівкові нанокompозитні матеріали [36–40]. У [13–17] було показано, що композитні плівки на основі водорозчинних похідних целюлози з наночастинками металевого срібла мають високу фунгіцидну та антибактеріальну ефективність у відношенні як грам-позитивних, так і грам-негативних бактерій. Зважаючи на це, агрегація в розбавлених водних роз-

чинах НРС з іонами солей NaI і AgNO<sub>3</sub> може бути використана у сучасних технологіях виготовлення бактерицидних полімерних плівок, що засосовуються при лікуванні ран.

*Робота була підтримана Міністерством освіти і науки України в рамках проекту “Молекулярні механізми фізичних процесів, які визначають застосування гідрогелів у військово-медичних технологіях” (№ 0123U101955).*

1. T. Okano. *Biorelated Polymers and Gels: Controlled Release and Applications in Biomedical Engineering (Polymers, Interfaces and Biomaterials)* (Academic Press, 1998) [ISBN: 978-0125250900].
2. K. Kamide. *Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and its Applications* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 978-0080454443].
3. S.M.F. Kabir, P.P. Sikdar, B. Haque, M.A.R. Bhuiyan, A. Ali, M.N. Islam. Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. *Prog. Biomater.* **7**, 153 (2018).
4. C.A. Bishop. *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils* (Elsevier Inc., 2016) [ISBN: 978-0323296441].
5. M. Lazarenko, A. Alekseev, Yu. Zabashta, S. Tkachev, V. Kovalchuk, D. Andrusenko, Yu. Grabovsky, L. Bulavin. Estimation of water content in cellulose materials. *Cellul. Chem. Technol.* **54**, 199 (2020).
6. R. Barbucci. *Hydrogels: Biological Properties and Applications* (Springer-Verlag Italia, 2009) [ISBN: 978-8847011038].
7. S. Rimmer. *Biomedical Hydrogels: Biochemistry, Manufacture and Medical Applications* (Woodhead Publ., 2016) [ISBN: 978-0081017418].
8. N.A. Peppas. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy: Properties and Applications (Routledge Revivals)* (CRC Press Inc., 2019) [ISBN: 978-0367261115].
9. D.C. Harsh, S.H. Gehrke. Controlling the swelling characteristics of temperature-sensitive cellulose ether hydrogels. *J. Control. Release* **17**, 175 (1991)
10. Z. Zhang, L. Chen, C. Zhao, Y. Bai, M. Deng, H. Shan, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing. Thermo- and pH-responsive HPC-g-AA/AA hydrogels for controlled drug delivery applications. *Polymer* **52**, 676 (2011)
11. Y. Bai, Z. Zhang, A. Zhang, L. Chen, C. He, X. Zhuang, X. Chen. Novel thermo- and pH-responsive hydroxypropyl cellulose- and poly(l-glutamic acid)-based microgels for oral insulin controlled release. *Carbohydr. Polym.* **89**, 1207 (2012)
12. A. Nakamura, R. Ogai, K. Murakami. Development of smart window using an hydroxypropyl cellulose-acrylamide hydrogel and evaluation of weathering resistance and heat shielding effect. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **232**, 111348 (2021)
13. E.S. Abdel-Halim, S.S. Al-Deyab. Utilization of hydroxypropyl cellulose for green and efficient synthesis of silver nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **86**, 1615 (2011).
14. A. Salama, R.E. Abouzeid, M.E. Owda, I. Cruz-Maya, V. Guarino. Cellulose–Silver Composites Materials: Preparation and Applications. *Biomolecules* **11**, 1684 (2021).
15. S.N.A. Bukhari, M.A. Hussain, A. Shah, I. Jantan, M.R. Shah, M.N. Tahir, R. Ahmad. Hydroxypropylcellulose as a novel green reservoir for the synthesis, stabilization, and storage of silver nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* **10**, 2079 (2015).
16. T. Suwan, S. Khongkhunthian, S. Okonogi. Silver nanoparticles fabricated by reducing property of cellulose derivatives. *Drug Discov. Ther.* **13**, 70 (2019).
17. G. Biliuta, A.-C. Bostănaru-Iliescu, M. Mareş, C. Pavlovenescu, V. Năstasă, O. Burduniuc, S. Coseri. Antibacterial and antifungal silver nanoparticles with tunable size embedded in various cellulose-based matrices. *Molecules* **27**, 6680 (2022).
18. *Hydroxypropyl Cellulose*. Available online: <https://www.alfa.com/en/catalog/043400/> (accessed on February 22, 2024).
19. 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 (2021).
20. V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
21. 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).
22. 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).
23. 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).
24. S.V. Troshenkova, E.S. Sashina, N.P. Novoselov, K.-F. Arndt. Light scattering in diluted solutions of cellulose and hydroxypropylcellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Rus. J. Gen. Chem.* **80**, 501 (2010).
25. 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).
26. S.A. Vshivkov. *Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields* (Cambridge Scholars Publishing, 2019) [ISBN: 978-1527532960].
27. P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, 1954) [ISBN: 978-0801401343].
28. M.M. Lazarenko, O.M. Alekseev, S.G. Nedilko, A.O. Sobchuk, V.I. Kovalchuk, S.V. Gryn, V.P. Scherbatskiy,

- S.Yu. Tkachev, D.A. Andrusenko, E.G. Rudnikov, A.V. Brytan, K.S. Yablochkova, E.A. Lysenkov, R.V. Dinzhos, T. Sabu, T.R. Abraham. Impact of the alkali metal ions on the dielectric relaxation and phase transitions in water solutions of the hydroxypropylcellulose. In: *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Selected Proceedings of the 10th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO2022), 25–27 August 2022, Ukraine* (Springer, 2023), p. 37.
29. G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908).
30. D. Tzarouchis, A. Sihvola. Light scattering by a dielectric sphere: Perspectives on the Mie resonances. *Appl. Sci.* **8**, 184 (2018).
31. M. Kerker, D.S. Wang, C.L. Giles. Electromagnetic scattering by magnetic spheres. *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 765 (1983).
32. Ch. Mätzler. *MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption* (Institute of Applied Physics: Bern, Switzerland, 2002), Research Report No. 2002-11.
33. *Mie Scattering Calculator*. [https://omlc.org/calc/mie\\_calc.html](https://omlc.org/calc/mie_calc.html) (accessed on February 22, 2024).
34. A.A. Maklakova, V.G. Kulichikhin, A.Y. Malkin. The formation and elasticity of a hydroxypropyl cellulose film at a water-air interface. *Colloid J.* **81**, 696 (2019).
35. M. Lazarenko, S. Nedilko, S. Gryn, V. Scherbatskyi, V. Kovalchuk, M. Lazarenko, A. Sobchuk, D. Andrusenko, O. Alekseev. Influence of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions on the properties of hydroxypropyl cellulose solutions. In: *Proc. of the 2022 IEEE 41st Int. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, Ukraine, October 10–14, 2022*, p. 418.
36. A.R. Khokhlov, E.E. Dormidontova. Self-organization in ion-containing polymer systems. *Phys.-Uspekhi* **40**, 109 (1997).
37. L.A. Bulavin, N.I. Lebovka, Yu.A. Kyslyi, S.V. Khrapatyi, A.I. Goncharuk, I.A. Mel'nyk, V.I. Koval'chuk. Microstructural, rheological, and conductometric studies of multi-walled carbon nanotube suspensions in glycerol. *Ukr. J. Phys.* **56**, 217 (2011).
38. 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).
39. M. Stoian, T. Maurer, S. Lamri, I. Fechete. Techniques of preparation of thin films: Catalytic combustion. *Catalysts* **11**, 1530 (2021).
40. C. Trinh, Y. Wei, A. Yadav, M. Muske, N. Grimm, Z. Li, L. Thum, D. Wallacher, R. Schlögl, K. Skorupska, R. Schlattmann, D. Amkreutz. Reactor design for thin film catalyst activity characterization. *Chem. Eng. J.* **477**, 146926 (2023).

Одержано 22.02.24

V.I. Kovalchuk, Yu.F. Zabashta, L.A. Bulavin

FEATURES OF GELATION AND AGGREGATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF HYDROXYPROPYL CELLULOSE WITH  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ , AND  $\text{AgNO}_3$ 

Using the turbidimetric method and the method of static light scattering, the features of gelation and aggregation in 2 wt% and 0.2 wt% aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose (HPC) with  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ , and  $\text{AgNO}_3$  salts have been studied. It is found that the introduction of these salts into the 2% solution reduces the coefficient of surface tension at the interface between the sol and gel phases, decreases the lower critical solution temperature (LCST), and slows down the sol-gel transition rate. From the data on static light scattering, it follows that in the dilute (1:10) aqueous solutions of HPC at temperatures above the LCST and in the presence of salts, there arise supramolecular associates (clusters) that are several times larger than the wavelength of visible light. The precipitation of polymer is observed. It is shown that the intensity of reflected light can be described as a function of the cluster size in the framework of the Mie scattering theory. It is found that the density of polymer aggregates in the  $\text{AgNO}_3$  solution was the highest among the studied specimens, which can be explained by the reduction of silver nitrate to metal. The sedimentation of HPC clusters containing silver nanoparticles can be used for creating composite polymer films with the bactericidal and fungicidal activities.

*Keywords:* hydroxypropyl cellulose, salts, gel formation, aggregation.