

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

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

УДК 539

АГРЕГАЦІЯ ГІДРОКСИПРОПІЛЦЕЛЮЛОЗИ В РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНАХ З ІОНАМИ СОЛЕЙ

Методом математичного моделювання досліджено кінетику фазового переходу водного розчину гідроксипропілцелюлози з іонами солей. На основі нелінійного рівняння Кана–Гіллйярда зі стохастичним членом, параметром гідрофобності та рухливостю, що залежить від концентрації полімера, виконано симуляцію фазового розділення на простій одновимірній ґратці Флорі. Для набору значень параметра гідрофобності отримано дані про зміну середніх значень розмірів агрегатів та їх маси. За результатами моделювання можна виділити три стадії спінодального розпаду: ранню, проміжну й кінцеву. Встановлено, що для проміжної й кінцевої стадій кінетика зростання маси кластерів описується скейлінговими залежностями з показниками та часом кросовера, які визначають перехід від режиму накопичення маси агрегатів внаслідок ефектів поверхневого натягу до дифузійного режиму. Показано, що зміну середнього розміру кластерів можна представити скейлінговою функцією з показником, близьким до $1/3$, типовим для систем із консервативним скалярним параметром порядку. Из результатів комп'ютерної симуляції випливає, що збільшення густини міжфазної енергії (підсилення гідрофобних взаємодій) приводить до зростання розмірів полімерних агрегатів.

Ключові слова: гідроксипропілцелюлоза, іони солей, агрегація, рівняння Кана–Гіллйярда.

1. Вступ

Характерною особливістю багатьох водорозчинних ефірів целюлози є термооборотна поведінка [1], яка полягає в їхній здатності змінювати розчинність і консистенцію зі зміною температури. Розчини таких полімерів при нагріванні переходять з рідкого стану в гель, а при охолодженні знову стають рідкими. Це явище називається фазовим переходом “золь-гель” і залежить від структури й ступеня модифікації похідних целюлози, ма-

кромолекули яких містять гідратовані гідроксильні групи, що утворюють водневі зв'язки з молекулами води, забезпечуючи розчинність полімеру. При підвищенні температури водневі зв'язки між полімером і водою слабшають. Крім того, можуть утворитися нові зв'язки між молекулами самого ефіру. Це призводить до зменшення гідратації полімеру, його агрегації й утворення тривимірної гелеподібної структури. При зменшенні температури водневі зв'язки відновлюються, гель дегідратується й розчиняється, повертаючи розчин у первинний рідкий стан.

Температура переходу “золь-гель” залежить від ряду факторів, таких як концентрація полімеру, типу й ступеня його заміщення [2–4], значення рН [5–8], а також наявності електролітів у розчині [9–13]. Дослідженням термочутливої поведінки водних розчинів похідних целюлози з іонами со-

Цитування: Ковальчук В.І., Забашта Ю.Ф., Булавін Л.А. Агрегація гідроксипропілцелюлози в розбавлених розчинах з іонами солей. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 6, 533 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 6

лей присвячена низка робіт [9–11, 14–19]. У цих статтях механізми фазового переходу вивчалися головним чином залежно від типу сольових добавок та їх концентрації. Зокрема, було показано, що термочутлива поведінка полімерного розчину обумовлена конкуренцією за взаємодію з молекулами води між полімерними ланцюгами та іонами солі, що призводить до утворення гідрофобних агрегатів [9–12].

Агрегація та осадження полімерних кластерів з розбавлених розчинів має важливе прикладне значення для розвитку перспективних технологій, таких як каталізатори з регульованою активністю, плівкові нанокомпозитні матеріали [20, 21] і бактерицидні полімерні плівки, що засосовуються в лікуванні ран [22, 23]. Зауважимо, що цілеспрямоване керування процесом агрегації допускає введення іонних добавок у розчини полімерів [24], що дає змогу безпосередньо змінювати структуру мікрорегіонів та одержувати шляхом осадження бажану структуру плівки, що є важливим для досягнення передбачуваних і стабільних характеристик матеріалу. У наших нещодавніх роботах [25, 26] методом статичного й динамічного розсіяння світла досліджувалися мікроструктурні властивості розбавлених розчинів гідроксипропілцелюлози з іонами солей. Встановлено [25], що за температур, вищих за температуру фазового переходу, за наявності іонів у досліджених системах утворюються значні надмолекулярні асоціати (кластери), розмір яких перевищує довжину хвилі видимого світла в декілька разів. Спостерігалось випадання осадів полімеру. У [26] сформульовано умови, за яких утворюються мікрорегіони, що випадають в осад. У продовження [25, 26] в даній роботі запропоновано математичну модель гідрофобної асоціації молекул полімеру в розчинах з іонами солей.

2. Агрегація молекул полімера в розчинах: роль гідрофобних взаємодій

Структурні та реологічні властивості полімерних гелів на основі похідних целюлози інтенсивно вивчаються й усі накопичені на сьогодні експериментальні дані вказують на те, що механізмом фазового розділення в таких системах є спінодальний розпад [27–30]. Спінодальний розпад – це початкова стадія фазового перетворення, коли система попередньо була приведена в термодинамічно неста-

більний стан. Ця нестабільність за даної температури відповідає ділянці залежності вільної енергії від концентрації, де її друга похідна є від’ємною. У разі спінодального розпаду області розчину з підвищеною або зниженою концентрацією відносно її середнього значення – кластери – що виникають внаслідок теплових флуктуацій, стають стабільними й починають рости. Цей процес підтримується висхідною дифузією [31], коли взаємне притягання частинок одного і того ж типу призводить в наступні моменти часу до ще більшого збільшення їхньої концентрації в кластері й подальшого збіднення сусідньої зони розчину.

Для опису особливостей утворення фаз в області спінодального розпаду одним з найбільш успішних підходів є модель Кана–Гіллйярда [32–34], створена на основі методу функціоналу густини вільної енергії [35, 36]. Рівняння Кана–Гіллйярда не містить жодних мікроскопічних даних щодо описуваної системи, але містить такі макроскопічні характеристики, як коефіцієнт дифузії, вільну енергію та міжфазну енергію. Метод функціоналу густини вільної енергії дає змогу природним чином описати коагуляцію кластерів під час росту нової фази без будь-яких наближень [36].

Функціонал типу Гінзбурга–Ландау для повної енергії системи “полімер-розчинник” має вигляд [37]

$$U[\phi] = \int d\mathbf{r} \left\{ F(\phi) + \kappa(\phi) |\nabla\phi|^2 \right\}, \quad \phi = \phi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

де ϕ є параметром порядку, що має зміст концентрації полімеру в розчині, $F(\phi)$ – густина вільної енергії. Другий доданок у фігурних дужках під знаком інтеграла в (1) описує внесок ефектів просторової кореляції у вільну енергію з коефіцієнтом градієнта [38]

$$\kappa(\phi) = \frac{a^2}{36\phi(1-\phi)}, \quad (2)$$

де a – розмір сегменту полімерного ланцюга, який дорівнює одиниці в моделі Флорі [39].

Введемо додатковий параметр γ у співвідношення (1):

$$U[\phi] = \int d\mathbf{r} \left\{ F(\phi) + \gamma\kappa(\phi) |\nabla\phi|^2 \right\}, \quad (3)$$

і далі пояснимо його фізичний зміст.

У роботах Кана і Гілліярда [32, 33] було показано, що коефіцієнт міжфазного поверхневого натягу

$$\sigma_i \sim \int d\mathbf{r} \kappa(\phi) |\nabla\phi|^2. \quad (4)$$

Макромолекули похідних целюлози амфифільні, тобто їхня структура містить як неполярні гідрофобні ділянки, так і полярні гідрофільні. Останні в розчинах з електролітами конкурують з іонами солей за взаємодію з молекулами води [9–11, 16]. У результаті кількість гідрофільних зв'язків вода-полімер зменшується, а густина міжфазної енергії, відповідно, збільшується. Тобто підсилення гідрофобних взаємодій на границі полімер-розчинник веде до збільшення σ_i . Отже, змінюючи значення параметра γ в формулі (3), можна “керувати” ступенем гідрофобності полімера.

Рівняння Кана–Гілліярда, що описує еволюцію концентрації полімера в точці простору \mathbf{r} в момент часу t , має вигляд [37]

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \nabla \left\{ M \nabla \frac{\delta U[\phi]}{\delta\phi} \right\} + \xi, \quad (5)$$

де M – рухливість; $\xi = \xi(\mathbf{r}, t)$ – стохастична функція (тепловий шум), що задовольняє флуктуаційно-дисипативній теоремі [40]. Щоб розв'язати рівняння (5) з функціоналом (3), використаємо вільну енергію Флорі–Хаггінса у вигляді [39, 41]

$$F(\phi) = N^{-1} \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi), \quad (6)$$

де N – ступінь полімеризації молекулярного ланцюга, χ – параметр Флорі–Хаггінса, що описує парну взаємодію мономерів. Обчислення варіаційної похідної від повної енергії в (5) дає

$$\frac{\delta U[\phi]}{\delta\phi} = f(\phi) - \gamma(\lambda(\phi) |\nabla\phi|^2 + 2\kappa(\phi)\Delta\phi), \quad (7)$$

де

$$f(\phi) = N^{-1}(1 + \ln \phi) - \ln(1 - \phi) - \chi(2\phi - 1) - 1, \quad (8)$$

$$\lambda(\phi) = \frac{2\phi - 1}{36\phi^2(1 - \phi)^2}. \quad (9)$$

Вважатимемо, що рухливість молекул полімера залежить від їхньої концентрації

$$M = M_0 \phi(1 - \phi). \quad (10)$$

Остаточно, рівняння Кана–Гілліярда набуває вигляду

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M_0 \nabla \left\{ \phi(1 - \phi) \nabla (f(\phi) - \gamma(\lambda(\phi) |\nabla\phi|^2 + 2\kappa(\phi)\Delta\phi)) \right\} + \xi. \quad (11)$$

Це нелінійне параболічне диференціальне рівняння четвертого порядку зі стохастичним доданком. Щоб забезпечити закон збереження маси та зменшення загальної енергії з часом, рівняння (11) також слід доповнити однорідними граничними умовами Неймана [35].

Без обмеження загальності, розглянемо розв'язки $\phi(x, t)$ одновимірною рівняння (11). Вводячи просторово-часову сітку для x і t з періодичними граничними умовами, для розв'язання (11) використаємо напів-явну диференціальну схему [37] з параметрами досліджуваної системи полімер-розчинник, взятими з [42, 43]. Вважаємо, що початкова фаза є однорідною, а відповідна концентрація полімеру для 0,2% (мас.) розчину становить $\phi_{in} = 2 \cdot 10^{-3} \rho$, де $\rho = 1,3$ г/см³ – густина гідроксипропілцелюлози [44]. Зростання фазової структури змодельовано на ґратці з $L = 128$.

На рис. 1, як приклад, показано результат моделювання розділення фаз для $\gamma = 0,04$, з якого видно, як змінюється зведена концентрація полімеру $\bar{\phi} = \phi/\phi_{in}$ залежно від безрозмірної відстані x і часу t . Можна бачити, як на основі початкового випадкового розподілу ($t = 0,001$) виникає нестабільний режим, що призводить до первинної структури нової фази ($t = 0,2$), а згодом до її подальшого грубішання і остаточного формування ($t = 1-5$).

На рис. 2 показано часові залежності середньої маси кластера: $m(t) = \langle S/N_c \rangle$, де S – площа фазової структури, утвореної в момент t вище рівня $\bar{\phi} = 1$, а N_c – кількість кластерів на рівні $\bar{\phi} = 1$.

З аналізу залежностей, представлених на рис. 2, випливає, що процес самоорганізації фазової структури здійснюється у два етапи. На першому етапі (формування первинної структури, $t = 0,04-0,8$) накопичення маси кластерів апроксимується скейлінговою функцією $m(t) \sim t^\alpha$ з показником $\alpha = 0,929 \pm 0,074$. Цей показник близький до одиниці, що відповідає збільшенню маси внаслідок дії сил поверхневого натягу на границі “полімер-розчинник” [45]. На другому етапі ($t = 0,8-5$) залежність $m(t)$ апроксимується функцією t^β з

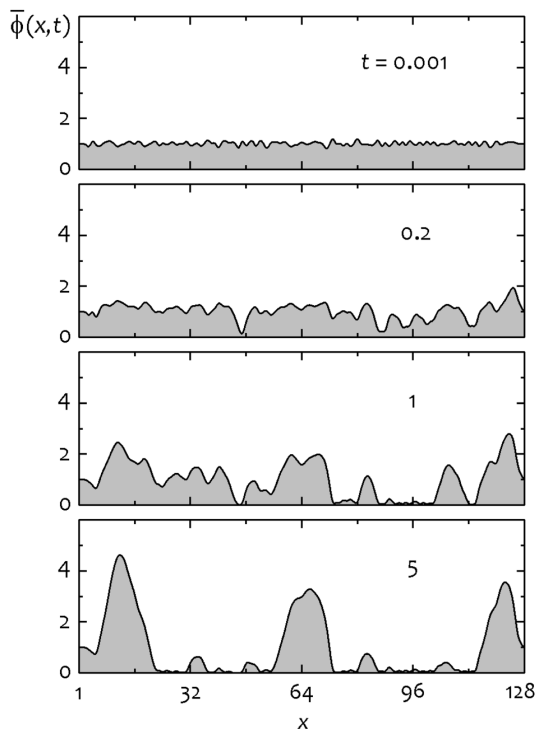


Рис. 1. Розподіл зведеної концентрації $\bar{\phi}(x,t)$ на одновимірній ґратці під час спінодального розпаду в системі гідроксипропілцелюлоза–вода. Значення γ дорівнює 0,04

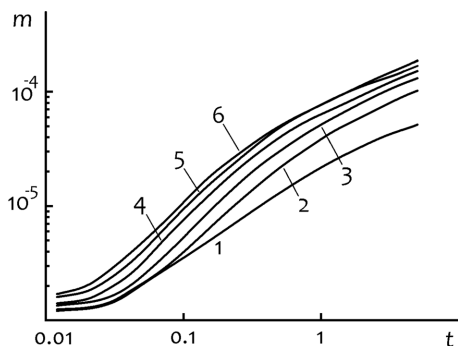


Рис. 2. Залежності середньої маси кластера від часу для набору значень γ : 0,01 (1), 0,02 (2), 0,03 (3), 0,04 (4), 0,05 (5), 0,06 (6). Усереднення виконувалося для 100 запусків програми, що моделює фазову структуру

показником $\beta = 0,535 \pm 0,024$, який близький до $1/2$, що відповідає закону квадратного кореня для дифузійного переносу маси ([46] і посилання там). Загалом, кінетика накопичення середньої маси кластера описується скейлінговими залежностями $(t/t_c)^\alpha$ і $(t/t_c)^\beta$, де $t_c = 0,8$ – час кросовера, який визначає перехід від режиму накопичен-

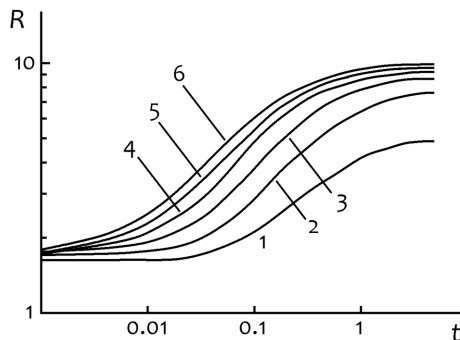


Рис. 3. Те ж саме, що й на рис. 2, але для середнього радіуса кластера

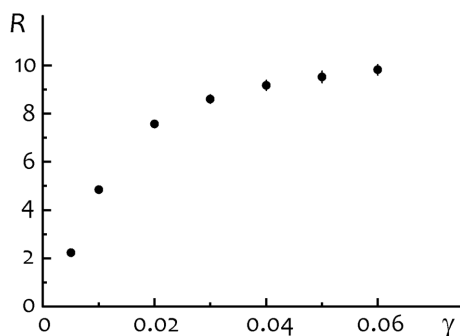


Рис. 4. Середній радіус кластера R як функція параметра γ . Час симуляції $t = 5$

ня маси кластерів завдяки ефектам поверхневого натягу до дифузійного режиму.

Однією з особливостей асимптотичної поведінки досліджуваної системи для великих часів моделювання є динамічне масштабування, яке визначається характерною довжиною $L(t)$ окремих впорядкованих областей фазової структури [47]. Обираючи за характерну довжину середній радіус кластера $R(t)$ на рівні $\bar{\phi} = 1$, знайдемо скейлінговий показник для закону росту $R(t) \sim t^\delta$. Аналіз часових залежностей $R(t)$ на найдовших лінійних ділянках на рис. 3 дає $\delta = 0,324 \pm 0,026$. Це значення близьке до $\delta = 1/3$, що є типовим для законів росту фазових структур у системах із консервативним скалярним параметром порядку [48, 49].

На рис. 4 показано залежність середнього радіуса кластера R від параметра γ для сформованої фазової структури ($t = 5$). З рис. 4 випливає, що підсилення гідрофобних взаємодій на міжфазній границі (зростання параметра γ) призводить до збільшення розміру полімерних агрегатів.

3. Висновки

1) методом комп'ютерної симуляції досліджено кінетику агрегації гідроксипропілцелюлози в розбавлених розчинах з іонами солей;

2) показано, що існує два етапи агрегації; на першому етапі (формування первинної структури) рост середньої маси кластера $m(t)$ апроксимується скейлінговою функцією з показником $\alpha = 0,929 \pm 0,074$; цей показник близький до одиниці, що відповідає накопиченню маси за рахунок сил поверхневого натягу на границі "полімер-розчинник"; на другому етапі залежність $m(t)$ описується степенною функцією з показником $\beta = 0,535 \pm 0,024$; одержане значення β близьке до $1/2$, що відповідає закону квадратного кореня для дифузійного переносу маси; таким чином, кінетика росту $m(t)$ описується двома скейлінговими залежностями $(t/t_c)^\alpha$ і $(t/t_c)^\beta$, де $t_c = 0,8$ – час кросовера, який визначає перехід від режиму накопичення маси кластерів завдяки ефектам поверхневого натягу до дифузійного режиму;

3) зростання середнього розміру елементів фазової структури описується степенною функцією $R(t) \sim t^\delta$ з показником $\delta = 0,324 \pm 0,026$; це значення є близьким до $1/3$, що є характерним для систем із консервативним скалярним параметром порядку;

4) підсилення гідрофобних взаємодій на границі "полімер-розчинник" (наприклад, введення іонів солі в розчин) веде до збільшення середнього розміру полімерних агрегатів.

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. F. Tanaka. *Polymer Physics: Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation* (Cambridge University Press, 2011).
2. R. Bayer, M. Knarr. Thermal precipitation or gelling behaviour of dissolved methylcellulose (MC) derivatives-behaviour in water and influence on the extrusion of ceramic pastes. Part 1: Fundamentals of MC-derivatives. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 1007 (2012).
3. Y. Tian, Y. Liu, B. Ju, X. Ren, M. Dai. Thermoresponsive 2-hydroxy-3-isopropoxypropyl hydroxyethyl cellulose with tunable LCST for drug delivery. *RSC Adv.* **9**, 2268 (2019).

4. M. Gosecki, H. Setälä, T. Virtanen, A.J. Ryan. A facile method to control the phase behavior of hydroxypropyl cellulose. *Carbohydr. Polym.* **251**, 117015 (2021).
5. 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).
6. 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).
7. X. Qiu, S. Hu. "Smart" materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. *Materials* **6**, 738 (2013).
8. F. Ofriidam, M. Tarhini, N. Lebaz, É. Gagnière, D. Mangin, A. Elaissari. pH-sensitive polymers: Classification and some fine potential applications. *Polym. Adv. Technol.* **32**, 1455 (2021).
9. Y. Xu, C. Wang, K.C. Tam, L. Li. Salt-assisted and salt-suppressed sol-gel transitions of methylcellulose in water. *Langmuir* **20**, 646 (2004).
10. Y. Xu, L. Li, P. Zheng, Y.C. Lam, X. Hu. Controllable gelation of methylcellulose by a salt mixture. *Langmuir* **20**, 6134 (2004).
11. P. Zheng, L. Li, X. Hu, X. Zhao. Sol-gel transition of methylcellulose in phosphate buffer saline solutions. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **42**, 1849 (2004).
12. 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).
13. E. Weißenborn, B. Braunschweig. Hydroxypropyl cellulose as a green polymer for thermo-responsive aqueous foams. *Soft Matter* **15**, 2876 (2019).
14. B. Nyström, J. Roots, A. Carlsson, B. Lindman. Light scattering studies of the gelation process in an aqueous system of a non-ionic polymer and a cationic surfactant. *Polymer* **33**, 2875 (1992).
15. S.C. Joshi. Sol-gel behavior of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) in ionic media including drug release. *Materials* **4**, 1861 (2011).
16. M. Fettaka, R. Issaadi, N. Moulai-Mostefa, I. Dez, D. Le Cerf, L. Picton. Thermo sensitive behavior of cellulose derivatives in dilute aqueous solutions: From macroscopic to mesoscopic scale. *J. Colloid Interface Sci.* **357**, 372 (2011).
17. N. Almeida, L. Rakesh, J. Zhao. Monovalent and divalent salt effects on thermogelation of aqueous hypromellose solutions. *Food Hydrocoll.* **36**, 323 (2014).
18. M. Lazarenko, S. Nedilko, S. Gryn, V. Scherbatskyi, V. Kovalchuk, M. Lazarenko, A. Sobchuk, D. Andrusenko, O. Alekseev. Influence of Na^+ and Cl^- ions on the properties of hydroxypropyl cellulose solutions. In: *Proceedings of the 41st IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, Oc-

- tober 10–14, 2022 (Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2022), p. 418.
19. M.M. Lazarenko, O.M. Alekseev, S.G. Nedilko, A.O. Sobchuk, V.I. Kovalchuk, S.V. Gryn, V.P. Scherbatskyi, 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 metals ions on the dielectric relaxation and phase transitions in water solutions of the hydroxypropylcellulose. In: *NANO 2022: Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications, Lviv, Ukraine, August 25–27, 2022* (Springer, 2023), p. 37.
 20. 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 multiwalled carbon nanotube suspensions in glycerol. *Ukr. J. Phys.* **56**, 217 (2011).
 21. M. Stoian, T. Maurer, S. Lamri, I. Fechete. Techniques of preparation of thin films: Catalytic combustion. *Catalysts* **11**, 1530 (2021).
 22. A. Salama, R.E. Abouzeid, M.E. Owda, I. Cruz-Maya, V. Guarino. Cellulose–silver composites materials: Preparation and applications. *Biomolecules* **11**, 1684 (2021).
 23. 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).
 24. A.R. Khokhlov, E.E. Dormidontova. Self-organization in ion-containing polymer systems. *Phys.-Uspekhi* **40**, 109 (1997).
 25. V.I. Kovalchuk, Yu.F. Zabashta, L.A. Bulavin. Features of gelation and aggregation in aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose with NaCl, NaI, and AgNO₃ salts. *Ukr. J. Phys.* **69**, 207 (2024).
 26. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, S.V. Gryn. Phase transition and microgel formation in polymer solutions with salt ions. *Ukr. J. Phys.* **70**, 200 (2025).
 27. J.P.A. Fairclough, H. Yu, O. Kelly, A.J. Ryan, R.L. Sammler, M. Radler. Interplay between gelation and phase separation in aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. *Langmuir* **28**, 10551 (2012).
 28. N. Sarkar. Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methylcellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 1073 (1979).
 29. H. Takeshita, K. Saito, M. Miya, K. Takenaka, T. Shiomi. Laser speckle analysis on correlation between gelation and phase separation in aqueous methyl cellulose solutions. *J. Polym. Sci. B.* **48**, 168 (2010).
 30. M.A. Villetti, V. Soldi, C. Rochas, R. Borsali. Phase-separation kinetics and mechanism in a methylcellulose/salt aqueous solution studied by time-resolved small-angle light scattering (SALS). *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 1063 (2011).
 31. V.P. Skripov, A.V. Skripov. Spinodal decomposition (phase transitions via unstable states). *Sov. Phys. Usp.* **22**, 389 (1979).
 32. J.W. Cahn, J.E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
 33. J. Cahn. On spinodal decomposition. *Acta Metall.* **9**, 795 (1961).
 34. S.C. Glotzer, W. Paul. Molecular and mesoscale simulation methods for polymer materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **32**, 401 (2002).
 35. D. Lee, J.-Y. Huh, D. Jeong, J. Shin, A. Yun, J. Kim. Physical, mathematical, and numerical derivations of the Cahn–Hilliard equation. *Comput. Mater. Sci.* **81**, 216 (2014).
 36. P.E. L'vov, V.V. Svetukhin. Simulation of the decomposition of binary alloys on the basis of the free energy density functional method. *Phys. Solid State* **59**, 335 (2017).
 37. X. Li, G. Ji, H. Zhang. Phase transitions of macromolecular microsphere composite hydrogels based on the stochastic Cahn–Hilliard equation. *J. Comput. Phys.* **283**, 81 (2015).
 38. P.G. de Gennes. Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends. *J. Chem. Phys.* **72**, 4756 (1980).
 39. P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, 1953) [ISBN: 978-0801401343].
 40. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics, Vol. 5: Statistical Physics* (Butterworth-Heinemann, 1980) [ISBN: 978-0750633727].
 41. M.L. Huggins. *Physical Chemistry of High Polymers* (Literary Licensing LLC, 2013) [ISBN: 978-1258783365].
 42. V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
 43. R.A. Orwoll, P.A. Arnold. Polymer–Solvent Interaction Parameter χ . In: *Physical Properties of Polymers Handbook* (Springer-Verlag, 2007), Ch. 14, p. 233. [ISBN: 978-0387312354].
 44. Hydroxypropyl Cellulose. Available online: https://www.chemsrc.com/en/cas/9004-64-2_1198776.html (accessed on September 03, 2025).
 45. E.D. Siggia. Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).
 46. F. Georget, W. Wilson, T. Matschei. Long-term extrapolation of chloride ingress: An illustration of the feasibility and pitfalls of the square root law. *Cem. Concr. Res.* **170**, 107187 (2023).
 47. Bray A.J., Rutenberg A.D. Growth laws for phase ordering. *Phys. Rev. E* **49**, R27 (1994).
 48. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
 49. Bray A.J. Domain-growth scaling in systems with long-range interactions. *Phys. Rev. E* **47**, 3191 (1993).

Одержано 01.10.25

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

AGGREGATION OF HYDROXYPROPYL
CELLULOSE IN DILUTE SOLUTIONS WITH SALT IONS

The kinetics of the phase transition in an aqueous solution of hydroxypropyl cellulose with salt ions have been studied using mathematical modeling. Based on the nonlinear Cahn–Hilliard equation with a stochastic term, the hydrophobicity parameter, and the mobility parameter depending on the polymer concentration, the phase separation on a simple one-dimensional Flory lattice was simulated. Data on changes in the average sizes and masses of aggregates were obtained for a set of hydrophobicity parameter values. The simulation results allowed the distinction of three stages of spinodal decomposition: early, intermediate, and final. It was found that the kinetics of clus-

ter mass growth at the intermediate and final stages are described by scaling dependences, with the power exponents and the crossover time determining the transition from the mode of aggregate mass accumulation driven by surface tension effects to the diffusion mode. It was shown that the variation of the average cluster size can be approximated by a scaling function with a power exponent close to $1/3$, which is typical of systems with a conservative scalar order parameter. From the results of computer simulation, it follows that the growth of the interfacial energy density (the enhancement of hydrophobic interactions) makes the size of polymer aggregates larger.

Keywords: hydroxypropyl cellulose, salt ions, aggregation, Cahn–Hilliard equation.