

Ю.Ф. ЗАБАШТА, В.І. КОВАЛЬЧУК, О.С. СВЕЧНИКОВА, Л.А. БУЛАВІН
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ПОЛІМЕРНОГО ГЕЛЮ

УДК 539

Запропоновано метод визначення коефіцієнта поверхневого натягу на межі золь- та гель-фаз полімерного розчину. Для розрахунку цього коефіцієнта використана температурна залежність кількості гель-фази, яка утворюється під час золь-гель переходу. Запропонований метод апробовано на водному розчині гідроксипропілцелюлози. Кількість гель-фази визначалася на основі вимірювань температурної залежності мутності. За допомогою запропонованого методу встановлено, що коефіцієнт поверхневого натягу вказаного розчину внаслідок введення в нього іонів лужних металів I-ї групи (хлориди Li, Na і K) зменшується, що узгоджується з теорією електрокапілярних явищ у розчинах.

Ключові слова: гідроксипропілцелюлоза, фазовий перехід, іони, поверхневий натяг.

1. Вступ

Як відомо [1–3], полімерний розчин може знаходитись у двох фазових станах – гель- та золь-фазах. Принципова різниця між гель- і золь-фазами полягає в тому, що в першій фазі полімерні ланцюги утворюють зв'язну полімерну сітку, а в другій фазі такої сітки не утворюється (рис. 1). На рис. 1 лініями зображено полімерні ланцюги, зафарбованими кружальцями – вузли сітки, незафарбованими – молекули розчинника.

Вивчення структури та властивостей полімерних гелів – перспективний науковий напрямок, що активно розвивається. Інформація про властивості полімерних сіток необхідна при розробці технологій в харчовій промисловості, виробництві засобів особистої гігієни, ліків, створенні функціональних композитних матеріалів тощо (див. [4, 5] та посилання там). Полімерні сітки можуть використовуватись як детектори для визначення наявності малої кількості іонних домішок в розчині, що важливо при розробці систем очистки води. Але найбільш

шпої ваги згаданим дослідженням надає той факт, що полімерні сітки входять до складу людського організму.

Колагенова сітка слугує каркасом біотканин, забезпечуючи їх пружність та міцність. Регенерація пошкодженої біотканини починається саме з утворення такої сітки. Як показано в [6], саме цей процес забезпечує зчеплення ділянок біотканини при їх з'єднанні методом електрозварювання. Крім того, фібрінова сітка виникає при згортанні крові і входить до складу тромбів [7]. Сітки полімерних гідрогелів за своєю мікроструктурою схожі з міжклітинною матрицею багатьох тканин організму та здатні імітувати її фізико-хімічні та механічні властивості [8]. Завдяки своїм унікальним властивостям полімерні гідрогелі набули широкого розповсюдження в офтальмології [9, 10], лікуванні ран [11, 12], тканинній інженерії [13, 14] та системах доставки лікарських засобів [15, 16].

За певних умов гель- та золь-фаза співіснують. Важливою характеристикою гелю є коефіцієнт поверхневого натягу σ на межі, що поділяє обидві фази. Разом з тим, знаходження значень цього коефіцієнта із експеримента для гелів не є тривіаль-

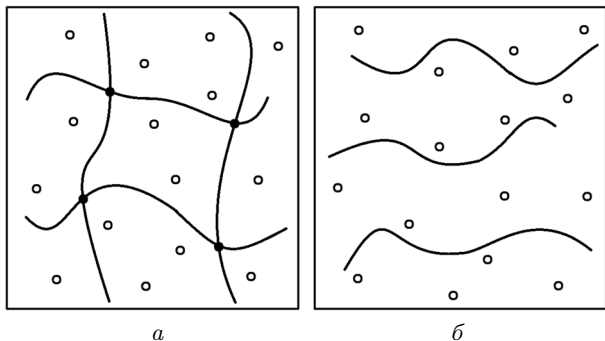


Рис. 1. Схематична будова гель-фази (а) та золь-фази (б)

ною задачею. Дійсно, як відомо, за своїми механічними властивостями гелі займають проміжне місце між рідинами та твердими тілами. На відміну від рідин, модуль зсуву яких дорівнює нулю, гелям приписують ненульове значення цього модуля. Однак модуль зсуву гелю набагато менший за модуль зсуву твердих тіл.

Завдяки згаданим відмінностям традиційні експериментальні методи визначення σ , розроблені для рідин або для твердих тіл, фактично є непридатними у випадку гелів. В даній статті пропонується метод визначення коефіцієнта поверхневого натягу σ на межі золь- та гель-фаз.

2. Формалізм

В основу методу, що пропонується, покладено відомий у фізиці фазових переходів факт про вплив коефіцієнта поверхневого натягу між двома фазами на кінетику фазового переходу між ними.

Позначимо золь-фазу літерою А, гель-фазу – літерою В. Вважатимемо фази А і В деякими континуумами, для яких просторовий масштаб суттєво перевищує критичний розмір зародка [17]. За таким припущенням для випадку, коли температура системи T змінюється із часом за лінійним законом

$$T = T_0 + vt, \tag{1}$$

де T_0 – температура, при якій фази А і В знаходяться в рівновазі, v – швидкість нагрівання, в роботі [17] було отримано формулу

$$\ln \theta_A(T) = -D(T - T_0)^{3(1+\alpha)} \exp\left\{-\frac{M}{(T - T_0)^2}\right\}, \tag{2}$$

де θ_A – відносний об'єм, зайнятий фазою А, α – масштабна розмірність агрегатів фази В, D – ста-

ла. Величина M визначається виразом

$$M = \frac{16\pi T_0 \sigma^3}{3k_B \lambda^2}, \tag{3}$$

в якому k_B – стала Больцмана, σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі фаз, λ – теплота фазового переходу на одиницю об'єму.

Масштабна розмірність визначається формулою [18]

$$\alpha = \frac{d(\ln N(R))}{d(\ln R)}, \tag{4}$$

де R – розмір агрегату, $N(R)$ – число структурних одиниць в агрегаті.

Одним з найбільш поширених методів, які використовуються для вивчення кінетики гелеутворення, є вимірювання прозорості розчину (див., наприклад, [1] та ін.), що пропорційна θ_A – кількості фази А.

Можливі два варіанти використання теорії [17] для отримання з експерименту інформації про поверхневий натяг.

Перший варіант передбачає таку послідовність етапів:

- 1) вимірюючи прозорість розчину, визначаємо експериментальну залежність $\theta_A(T)$;
- 2) підставляючи цю залежність у ліву частину формули (2), розраховуємо значення параметрів M та T_0 ;
- 3) користуючись калориметричним методом, знаходимо значення λ ;
- 4) підставляючи згадані значення M , T_0 і λ у формулу (3), розраховуємо коефіцієнт поверхневого натягу σ .

Другий варіант використовується в порівняльних дослідженнях. Нехай йдеться про два розчини: вихідний розчин та розчин зі структурою, зміненою порівняно з вихідним. Позначимо через σ_1 та σ' коефіцієнти поверхневого натягу на межі фаз А та В відповідно для першого та другого розчину. Відносним коефіцієнтом поверхневого натягу називатимемо величину

$$\xi = \sigma'/\sigma_1. \tag{5}$$

Вважатимемо виконаною умову

$$|\lambda_1 - \lambda'| \leq \Delta\lambda, \tag{6}$$

де λ_1 та λ' – теплоти переходу $A \rightarrow B$ для першого та другого розчину відповідно, $\Delta\lambda$ – експериментальна похибка у визначенні теплоти переходу.

Умова (6) вочевидь означає, що теплоти переходу $A \rightarrow B$ для обох розчинів практично не відрізняються.

Другий варіант складається з таких етапів:

1) вимірюючи прозорість вихідного розчину та розчину із зміненою структурою, отримуємо відповідні залежності $\theta_A(T)$;

2) користуючись формулою (2), по цим залежностям знаходимо два значення параметра M : значення M_1 для вихідного розчину та значення M' для розчину зі зміненою структурою;

3) зважаючи на умову (6) та маючи на увазі вираз (3), розраховуємо відносний коефіцієнт поверхневого натягу за формулою

$$\xi = (M'/M_1)^{1/3}. \quad (7)$$

В даній статті використано другий варіант.

3. Експеримент

Як об'єкт дослідження нами було вибрано 2% (масовий) водний розчин гідроксипропілцелюлози, виробленої фірмою Alfa Aesar [19]. Молекулярна вага цієї гідроксипропілцелюлози становить 10^5 , ступінь заміщення – 75,7%. Раніше нами вже вивчалися особливості золь-гель переходу у водних розчинах похідних целюлози: як експериментально [20, 21], так і методом математичного моделювання [22]. Було показано, що досліджений золь-гель перехід у цих системах має характер фазового переходу першого роду.

На рис. 2 наведено блок-схему експериментальної установки, яка є покращеною версією прилада, використаного нами в [20] для вимірювань мутності розчину.

За джерело світла 1 використовувався світлодіод GNL-5013PGC G-Nog з відомою спектральною характеристикою, живлення якого забезпечувалося мікропотужним стабілізатором струму, виконаним на мікросхемі LP2951. Світло з довжиною хвилі 525 нм подавалося по оптоволоконному кабелю 2 в термостаговану камеру 3, заповнену розчином полімеру. Відбитий від дзеркала 4 світловий пучок по оптоволоконному кабелю 6 повертався до цифрового фотосенсора TLS237 7, підключеного до

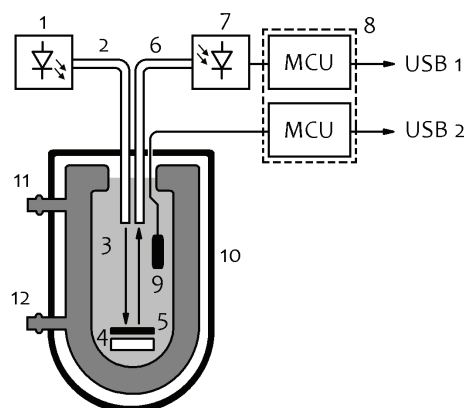


Рис. 2. Схема установки для вимірювань мутності розчину

мікроконтролера AVR ATmega328P 8. В результаті вимірювалася сумарна інтенсивність J_{Σ}

$$J_{\Sigma} = J_t + J_r, \quad (8)$$

де J_t – інтенсивність ослабленого потоку світла внаслідок його проходження крізь зразок, J_r – інтенсивність світлового потоку, розсіяного зразком на кут 180° . Для вимірювання J_r дзеркало 4 екранувалося штормкою 5 зі світлопоглинаючого матеріалу (чорний анодований алюміній). Таким чином, аби визначити J_t і J_r для конкретного зразка, необхідно було виконати два вимірювання: за наявності екрану 5 і при його відсутності.

Вимірювання температури розчину виконувалося цифровим термосенсором LMT01LPG 9 та другим ідентичним мікроконтролером блока 8. Значення освітленості і температури синхронно зчитувалися блоком мікроконтролерів та передавалися по протоколу RS-232 в USB-порти персонального комп'ютера. Накопичення даних, подальша їх обробка та візуалізація були реалізовані за допомогою програми, написаної на Delphi. Похибка вимірювання освітленості не перевищувала 0,1 люкс, похибка вимірювання температури становила $\pm 0,1$ °C. Камера з розчином полімеру була розміщена у світлонепроникному кожуху 10 і підключена за допомогою патрубків 11, 12 до циркуляційного термостата Julabo ME-6. Конструктивно елементи 4, 5, 9 разом з виходом (входом) оптоволоконних кабелів 2, 6 були оформлені у вигляді зонда, який занурювався у досліджуваний розчин.

З метою підтвердження дієздатності запропонованого методу визначення коефіцієнта поверхневого натягу полімерного гелю нами були досліджені

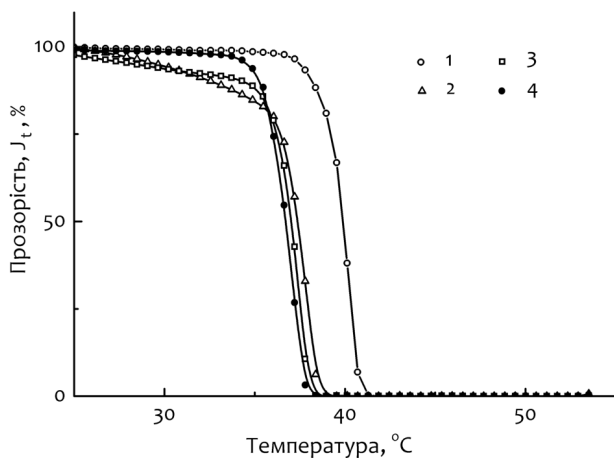


Рис. 3. Прозорість J_t 2% водного розчину гідроксипропілцелюлози в залежності від його температури і наявності однозарядних іонів лужних металів I-ї групи: 1 – іонів немає, 2 – Li, 3 – Na, 4 – K. Швидкість нагріву 1,1 °C

Зміна коефіцієнта σ при введенні іонних домішок у полімерний розчин

Номер зразка, n	Іони	σ_n/σ_1
2	Li	$0,653 \pm 0,203$
3	Na	$0,573 \pm 0,178$
4	K	$0,492 \pm 0,165$

водні розчини гідроксипропілцелюлози з домішками іонів лужних металів I-ї групи (хлориди Li, Na, K). Молярна концентрація солі в кожному зразку була однаковою і становила 0,154 моль/л.

На рис. 3 наведено результати вимірювань прозорості розчину полімеру.

Всі криві на рис. 3 калібровані по рівню прозорості 100%, за який приймалося значення освітленості фотосенсора для кривої, що відповідає зразку без іонів при температурі 25 °C. Експериментальні похибки на рисунку розташовані в межах символу.

Для того, аби при інтерпретації результатів експерименту скористатися формулою (2), необхідно від прозорості J_t перейти до відносного об'єму $\theta(T)$, занятого фазою. У таблиці наведені значення α , M та відносної зміни коефіцієнта поверхневого натягу (4), (5), одержані за допомогою мінімізації середньоквадратичного відхилення

$$\chi^2(N) = N^{-1} \sum_{j=1}^N (\theta_A(T_j) - \theta(T_j))^2, \quad (9)$$

де N – кількість експериментальних (апроксимованих) точок $\theta(T_j)$. Дані у таблиці отримані за умови: $D = 0,1 \cdot 10^{-13} \text{ K}^{-3(1+\alpha)}$, $T = 296 \text{ K}$, $\alpha = 3$ (оптимальні значення для всієї групи вимірювань).

З аналізу даних таблиці випливає, що коефіцієнт поверхневого натягу (4) за наявності іонів у зразку менше, ніж у розчині без іонів.

Якісно цей результат можна пояснити, використовуючи теорію електрокапілярних явищ у рідинах [23, 24]. Як вже зазначалося, в нашій статті досліджуються бінарні симетричні розчини електролітів. Коли такий розчин контактує з іншою рідиною, на достатньо великій відстані від поверхні розділу концентрації іонів протилежного знака рівні між собою. Однак, поблизу цієї поверхні їхні концентрації різні внаслідок переважної абсорбції іонів певного знака. Поверхневий заряд, який при цьому утворюється на поверхні розділу, компенсується зарядом надлишкових іонів, що знаходяться у прилягаючому шарі розчину. Сили взаємодії між іонами, пов'язані з такою компенсацією, і призводять до спостережуваного в нашому експерименті зменшення коефіцієнта поверхневого натягу полімерного гелю.

4. Висновки

На поведінку двохфазної системи, що складається з гелю- та золь-фаз, суттєво впливає примезовий шар, який розділяє ці фази. Зокрема, він є одним із факторів, що визначають кінетику золь-гель переходу. На основі останнього факту авторами розроблено метод знаходження коефіцієнта поверхневого натягу на межі золь- та гелю-фаз. Суть методу викладено в розділі 2, а його апробацію проведено в розділі 3.

Інформації щодо згаданого коефіцієнта та методів його визначення авторами в літературі не виявлено.

За допомогою розробленого методу встановлено, що введення іонів у полімерний розчин зменшує вказаний коефіцієнт. Згідно з формулою (2) зменшення коефіцієнта поверхневого натягу збільшує швидкість золь-гель переходу. Отже, введення іонів у полімерний розчин прискорює процес утворення полімерної сітки. Цей результат, на думку авторів, може бути використаний у технологіях, які стосуються полімерних гелів.

1. P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
2. H.-G. Elias. *Mega Molecules* (Springer, 1987) [ISBN: 978-3540175414].
3. R.A.L. Jones. *Soft Condensed Matter* (Oxford University Press, 2002) [ISBN: 978-0198505891].
4. K. Kamide. *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 978-0080454443].
5. P.T. Anastas, J.C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice* (Oxford University Press, 1998) [ISBN: 978-0198506980].
6. B.E. Paton, L.A. Bulavin, O.Yu. Aktan, Yu.F. Zabashta, O.V. Lebedev, S.E. Podpryatov, A.G. Dubko, O.M. Ivanova. Structural transformations of collagen at the electrowelding of soft biological tissues. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* **2**, 94 (2010).
7. B. Furie, B.C. Furie. Molecular and cellular biology of blood coagulation. *N. Engl. J. Med.* **326**, 800 (1992).
8. E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252 (2014).
9. A.W. Lloyd, R.G. Faragher, S.P. Denyer. Ocular biomaterials and implants. *Biomaterials.* **22**, 769 (2001).
10. 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).
11. K.G. Harding, H.L. Morris, G.K. Patel. Science, medicine and the future: Healing chronic wounds. *BMJ.* **324**, 160 (2002).
12. V. Jones, J.E. Grey, K.G. Harding. Wound dressings. *BMJ* **332**, 777 (2006).
13. J.L. Drury, D.J. Mooney. Hydrogels for tissue engineering: Scaffold design variables and applications. *Biomaterials.* **24**, 4337 (2003).
14. J.A. Hunt, R. Chen, T. van Veena, N. Bryana. Hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine. *J. Mater. Chem. B* **2**, 5319 (2014).
15. *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*. Edit by J. Siepmann, R. Siegel, M. Rathbone (Springer, 2012) [ISBN: 978-1461408802].
16. M.L. Weiner, L.A. Kotkoskie. *Excipient Icity and Safety* (CRC Press, 2019) [ISBN: 978-0824782108].
17. 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).
18. B.B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature* (Times Books, 1982) [ISBN: 978-0716711865].
19. Hydroxypropyl Cellulose. [<https://www.alfa.com/en/catalog/043400/>].
20. 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).
21. 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).
22. V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
23. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, 1955) [ASIN: B000ELFWHG].
24. J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry* (Springer Science, 2001) [ISBN: 978-0306463242].

Одержано 19.01.22

Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk,
O.S. Svechnikova, L.A. BulavinDETERMINATION OF THE SURFACE
TENSION COEFFICIENT OF POLYMER GEL

A method for determining the surface tension coefficient at the sol-gel phase interface in the polymer solution is proposed. The required value is calculated on the basis of the temperature dependence of the gel phase volume fraction formed during the sol-gel transition. The method has been tested using the hydroxypropyl cellulose aqueous solution. In particular, the gel phase volume fraction is determined by measuring the temperature dependence of the solution turbidity. Using the proposed method, it is found that the surface tension coefficient of the examined solution decreases, if ions of group-I alkali metals (Li, Na, and K chlorides) are introduced, which agrees with the classical theory of electrocapillary phenomena in solutions.

Keywords: hydroxypropyl cellulose, phase transition, ions, surface tension.