

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

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ СТРУКТУРИ ГІДРОГЕЛЮ

УДК 539

Досліджено спричинене золь-гель переходом розсіяння світла у водних розчинах гідроксипропілцелюлози з домішками іонів натрію і калію. Встановлено, що після завершення переходу виникає відбиття світла, пов'язане із формуванням поверхні гідрогелю. Запропоновано молекулярну модель спостереженого явища. У припущенні, що розсіяння світла описується законом Релея, ми отримали рівняння, за допомогою яких обчислено фрактальні показники поверхневої структури гідрогелю. Показано, що додавання іонних домішок у полімерний розчин приводить до набухання молекулярних клубків та зменшення фрактальної розмірності поверхні гідрогелю.

Ключові слова: розсіяння світла, гідрогель, фрактальна розмірність.

1. Вступ

Як відомо [1], існує два фазових стани полімерного розчину: золь- та гель-фаза, в якій на відміну від золь-фази утворюється сітка полімерних ланцюгів. Гель-фазу водного полімерного розчину називають гідрогелем.

Дослідження фізичних властивостей гідрогелів є актуальним у зв'язку з широким застосуванням гідрогелів у біомедичних технологіях [2–6]. Основними областями застосування гідрогелів є офтальмологія [7, 8], лікування ран [9, 10], тканинна інженерія [11, 12], системи доставки ліків [13, 14], засоби гігієни [15, 16] та ін.

При цьому гідрогель, виконуючи призначені йому функції, контактує із живою тканиною. Тому ефективність виконання гідрогелем згаданих функцій значною мірою залежить від стану його поверхні. У зв'язку з цим незаперечно важливим є дослідження структури згаданої поверхні. Не менш важливим є також пошук методів, які

давали б змогу змінювати структуру поверхні гідрогелю з метою підвищення її ефективності.

Дотепер проблема поверхні гелю і, зокрема гідрогелю, невирішена. У такій ситуації, перш за все, необхідно визначитись із методами, які придатні для вивчення поверхні гідрогелю.

Для вирішення цієї проблеми в даній статті розглядається можливість застосування методу розсіяння світла.

2. Експеримент і постановка задачі

За об'єкт дослідження нами було вибрано 2% (масовий) водний розчин гідроксипропілцелюлози, виробленої фірмою Alfa Aesar [17]. Молекулярна вага цієї гідроксипропілцелюлози становить 10^5 , ступінь заміщення – 75,7%. Розчини полімеру містили домішки – хлориди лужних металів I-ї групи (Na і K). Молярна концентрація солі у кожному зразку була однаковою і становила 0,154 моль/л.

Дослідження виконувались на установці, детально описаній у [18]. У цій установці первинний світловий пучок із довжиною хвилі 525 нм при падінні на поверхню досліджуваного розчину утво-

© Ю.Ф. ЗАБАШТА, В.І. КОВАЛЬЧУК,
О.С. СВЕЧНІКОВА, Л.А. БУЛАВІН, 2022

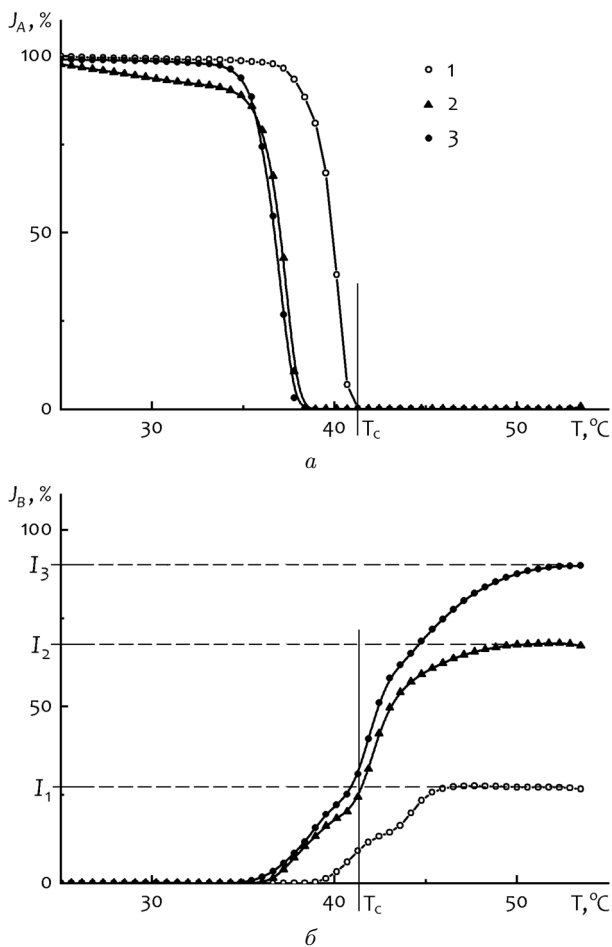


Рис. 1. Температурна залежність інтенсивностей J_A прохідного (а) та J_B – відбитого (б) світлових пучків для зразків із іонами: 1 – іонів немає, 2 – Na, 3 – K. Решта позначень – у тексті статті. Швидкість нагріву $1,1 \text{ }^\circ\text{C/хв}$

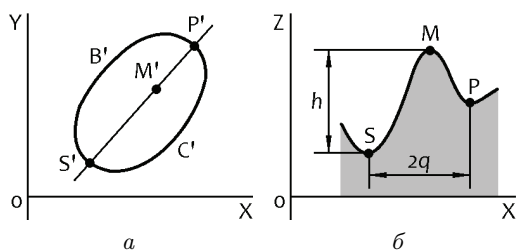


Рис. 2. Виступ на поверхні гелю: а – вигляд зверху ділянки поверхні з виступом, б – переріз виступу площиною, яка паралельна осі Z

рював два пучки – прохідний та відбитий. Вимірювання відповідних інтенсивностей J_A і J_B цих пучків виконувалось за температури зразка, яка

із сталою швидкістю збільшувалася від $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Значення цих інтенсивностей наведені на рис. 1.

У роботах [19, 20] показано, що залежність $J_A(T)$ зумовлена золь-гель переходом. Метою даної статті є визначення фізичного механізму, який пояснює експериментальну температурну залежність інтенсивності відбитого променя світла від поверхні гідрогелю, наведену на рис. 1.

3. Континуальна модель поверхні гелю

Поставлену задачу будемо розв’язувати, ґрунтуючись на континуальній моделі. Будемо розглядати гелю як суцільне середовище та будемо вважати, що поверхня гелю не є ідеально гладкою – на ній розташовуються виступи різного розміру (рис. 2).

Рівняння поверхні запишемо у вигляді

$$Z = f(x, y). \tag{1}$$

На ділянці простору, зайнятій виступом, функція (1) поводить себе таким чином. У точці M – вершині цього виступу (рис. 2, б) спостерігається максимум цієї функції. Точка M' є проекцією точки M на площину XY . Вершина виступу оточена “долиною”, дно якої утворює замкнена лінія $S'B'P'C'$ (рис. 2, а). У точках цієї лінії функція (1) набуває мінімальних значень, найменше з яких спостерігається у точці S' . Проведемо через точки S' та M' площину, паралельну осі Z . Переріз виступу цією площиною зображено на рис. 2, б. Точки S' та P' є проекціями точок S та P на площину XY .

Висоту виступу h та його ширину $2q$ (рис. 2, б) визначимо як

$$h = z_M - z_S, \tag{2}$$

$$2q = x_P - x_S. \tag{3}$$

Будемо розглядати величини h та q як випадкові функції координат x_M, y_M вершини виступу

$$h = f_h(x_M, y_M), \tag{4}$$

$$q = f_q(x_M, y_M). \tag{5}$$

Позначимо через H та Q математичні очікування відповідних випадкових величин h та q . Величину H називатимемо ступенем шорсткості поверхні.

4. Розсіяння світла, спричинене поверхнею гелю

Аналіз рис. 1, *a* свідчить про те, що для кожної із залежностей $J_A(T)$ можна вказати таку температуру T_C , вище якої інтенсивність $J_A(T)$ практично дорівнює нулеві. Втрати прозорості полімерним розчином прийнято ототожнювати з повним переходом розчину у гел-фазу. Отже, для температур $T > T_C$ досліджувана система є гелем.

Згідно з рис. 1, *б*, інтенсивність $J_B(T)$ дорівнює нулю нижче деякої температури $T_{1C} = T_C - \Delta T_C$, де $\Delta T_C \ll T_C$, і при $T > T_C$. Оскільки для температур $T > T_C$ гел непрозорий, то поява пучка з інтенсивністю J_B може бути лише наслідком відбиття первинного пучка від поверхні гелю.

Модель поверхні, зображеної на рис. 2, прийнято відносити до класу статистично нерівних поверхонь. Проблема дослідження розсіяння світла такими поверхнями має довгу (більш ніж сторічну) історію [21]. Розв'язання цієї проблеми, як відомо, зводиться до розгляду хвильового рівняння певного типу. Натомість, у даній роботі ми обмежимося якісним розглядом, виходячи з припущень про тип зворотного розсіяння, що утворює вихідний пучок з інтенсивністю J_B .

Нехай виконується умова

$$kh, kq \ll 1, \quad (6)$$

де \mathbf{k} – хвильовий вектор падаючого світла.

У цьому випадку, як відомо [22], має місце релєвське розсіяння

$$j_B \sim k^4 r^6, \quad (7)$$

де j_B – інтенсивність світла, розсіяного поодиноким частинкою, яка має розмір r .

Сумарна інтенсивність розсіяння

$$J_B \sim n j_B, \quad (8)$$

де n – кількість розсіюючих центрів в одиниці об'єму.

Очевидно, що

$$n \sim 1/r^3, \quad (9)$$

отже

$$J_B \sim k^4 r^3. \quad (10)$$

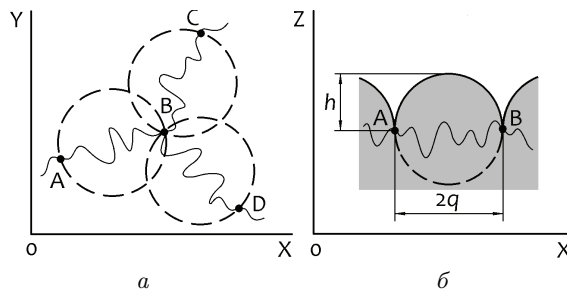


Рис. 3. Полімерні клубки на поверхні гелю: *a* – вигляд поверхні зверху, *б* – переріз поверхні площиною, паралельною осі Z

Континуальну модель, про яку йшлося у попередньому розділі, характеризують два просторових параметра: H і Q . Вважатимемо, що розмір частинки пропорційний середньому геометричному від цих параметрів [21]:

$$r \sim (HQ)^{1/2}. \quad (11)$$

Таким чином, формула (10) набуває вигляду

$$J_B \sim k^4 (HQ)^{3/2}. \quad (12)$$

5. Молекулярна модель поверхні гелю

Вважатимемо, що поверхневі вузли сітки розташовані на площині (рис. 3, *a*, де точками A, B, C, D позначено вузли).

На рис. 3, *б* наведено переріз поверхні площиною, що проходить по точках A, B і яка є паралельною осі Z . Суцільна лінія на цьому рисунку відповідає межі поверхні. Тонкі хвилясті лінії на рис. 3 зображують полімерні ланцюги.

Згідно з класичною теорією високоеластичності [23], будемо вважати, що ланцюги полімерної сітки мають форму клубка. На рис. 3 контури клубків позначено пунктирними лініями. Середній радіус клубка позначимо як R . Тоді формула (12) набуває вигляду

$$J_B \sim k^4 R^3. \quad (13)$$

Як відомо [23], полімерний клубок є фракталом. Позначимо фрактальну розмірність клубка як d і введемо позначення

$$\beta = 1/d. \quad (14)$$

Відповідно для R маємо вираз [1]

$$R = aN^\beta, \quad (15)$$

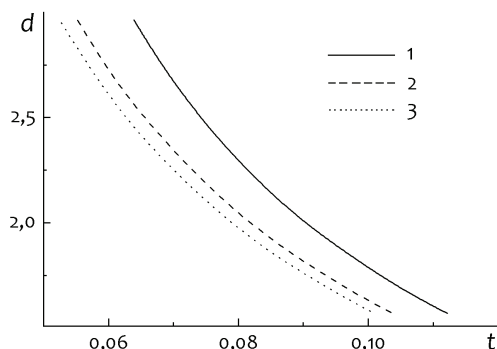


Рис. 4. Залежність фрактального показника d від параметра t рівняння (17) для зразків з номерами: 1 – без іонів, 2 – Na, 3 – K

де N – кількість ланок, з яких складається молекулярний ланцюг, a – довжина ланки.

Підставляючи цей вираз у формулу (13), отримуємо

$$J_B \sim k^4 a^3 N^{3\beta}. \tag{16}$$

Таким чином, у рамках запропонованої моделі поверхні гелю інтенсивність відбитого променя визначається довжиною хвилі падаючого світла, довжиною молекули полімера та фрактальною розмірністю поверхні.

6. Структура полімерних клубків, які утворюють поверхню гелю

Визначимо значення параметрів β , що характеризують фрактальну структуру полімерних клубків, розташованих на поверхні гелю. З цією метою опрацюємо експериментальні дані, наведені на рис. 1.

Позначимо через I_1 асимптотичне значення J_B , отримане для зразка, що не містить іонних домішок, а через I_2 і I_3 – для зразків з домішками (Na, K), згідно з рис. 1, б. Відповідні значення β для розчинів полімерів без домішок та для розчинів із іонами позначимо як β_1, β_2 і β_3 .

Користуючись формулою (16), одержуємо

$$\begin{cases} (\beta_1 - \beta_2)P = C_1, \\ (\beta_1 - \beta_3)P = C_2, \end{cases} \tag{17}$$

де

$$P = \lg N, \quad C_1 = \frac{1}{3} \lg \frac{I_1}{I_2}, \quad C_2 = \frac{1}{3} \lg \frac{I_1}{I_3}. \tag{18}$$

Величина N для гідроксипропілцелюлози становить $N = 300$ [24], значення величин $C_{1,2}$, згідно з даними рис. 1, б, такі: $C_1 = -0,133, C_2 = -0,174$.

Кожне з двох рівнянь системи (17) є рівнянням площини у прямокутних декартових координатах $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Відповідно розв'язком системи (17) буде перетин цих площин – пряма, параметричне рівняння якої має вигляд

$$\begin{cases} \beta_1 = P^2 t + C_1/P, \\ \beta_2 = P^2 t, \\ \beta_3 = P^2 t + (C_1 - C_2)/P. \end{cases} \tag{19}$$

З (19) випливає, що при довільних значеннях t для фрактального показника (14) завжди справджується нерівність $d_1 > d_2 > d_3$. На рис. 4 наведено приклад обрахованих залежностей величини d від параметра t .

Таким чином, введення іонів Na, K у розчин гідроксипропілцелюлози зменшує фрактальну розмірність агрегатів d . Водночас, як випливає з формули (13) та рис. 1, б, наявність іонів збільшує R – шорсткість поверхні гелю. Цей результат знаходиться у повній відповідності з результатами роботи [25], де методами математичного моделювання показано, що для малих R (коли справджується умова релєївського розсіяння) існує саме така залежність фрактального показника d від величини шорсткості поверхні.

7. Висновки

За допомогою методу розсіяння світла досліджено поверхню гідрогелей, які утворюються у водних розчинах гідроксипропілцелюлози внаслідок золь-гель переходу.

Ґрунтуючись на континуальній моделі гідрогелю, запропонована молекулярна модель поверхні гелю, яка дозволила зв'язати експериментально отримані дані про інтенсивність розсіяння світла з фрактальними властивостями поверхні гідрогелю.

Встановлено, що в розчині полімеру після закінчення золь-гель переходу формування структури поверхні гелю продовжується. Цей процес супроводжується розпушуванням поверхні, збільшенням її шорсткості. Введення у полімерний розчин іонів призводить до збільшення ступеня шорсткості порівняно з розчином, в якому ці іони відсутні. Розпушування поверхні викликане набуханням полімерних клубків, що утворюють поверхню гелю.

На нашу думку, набухання полімерних клубків у розчині гідроксипропілцелюлози посилюється при введенні у розчин іонів. Це може відбуватись завдяки екрануванню сил електростатичної взаємодії між полімерними ланками та появою зв'язків "вода-іон", які відтягують молекули води із гідратної оболонки полімерних ланцюгів, зменшуючи тим самим кількість міжмолекулярних зв'язків "полімер-полімер".

- P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
- E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65** 252, 2014.
- N.A. Peppas. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy: Properties and Applications (Routledge Revivals)* (CRC Press Inc., 2019) [ISBN: 978-0367261115].
- R. Barbucci. *Hydrogels: Biological Properties and Applications* (Springer-Verlag Italia, 2009) [ISBN: 978-8847011038].
- D.B. Stein. *Handbook of Hydrogels – Properties, Preparation and Applications* (Nova Science Publ., 2010) [ISBN: 978-1607417026].
- S. Rimmer. *Biomedical Hydrogels: Biochemistry, Manufacture and Medical Applications* (Woodhead Publ., 2016) [ISBN: 978-0081017418].
- A.W. Lloyd, R.G. Faragher, S.P. Denyer. Ocular biomaterials and implants. *Biomaterials* **22**, 769 (2001).
- 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).
- K.G. Harding, H.L. Morris, G.K. Patel. Science, medicine and the future: healing chronic wounds. *BMJ* **324**, 160 (2002).
- V. Jones, J.E. Grey, K.G. Harding. Wound dressings. *BMJ* **332**, 777 (2006).
- J.L. Drury, D.J. Mooney. Hydrogels for tissue engineering: Scaffold design variables and applications. *Biomaterials* **24**, 4337 (2003).
- J.A. Hunt, R. Chen, T. van Veena, N. Bryana. Hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine. *J. Mater. Chem. B* **2**, 5319 (2014).
- Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*. Edited by J. Siepmann, R. Siegel, M. Rathbone (Springer, 2012) [ISBN: 978-1461408802].
- M.L. Weiner, L.A. Kotkoskie. *Excipient Toxicity and Safety* (CRC Press Inc., 2019) [ISBN: 978-0824782108].
- H. Omidian, J.G. Rocca, K. Park. Advances in superporous hydrogels. *J. Control Release* **102**, 3 (2005).
- Superabsorbent Polymers: Science and Technology*. Edited by F.L. Buchholz, N.A. Peppas (American Chemical Society, 1994) [ISBN: 978-0841230392].
- Hydroxypropyl Cellulose [https://www.alfa.com/en/catalog/043400/].
- 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).
- 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).
- V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
- F.G. Bass, I.M. Fuks. *Wave Scattering from Statistically Rough Surfaces* (Pergamon, 1979) [ISBN: 978-1483187754].
- M.V. Volkenstein. *Molecular Optics* (State Publishers Techn. Teor. Lit., 1951) (in Russian).
- A.R. Khokhlov, A.Yu. Grosberg, V.S. Pande. *Statistical Physics of Macromolecules* (American Institute of Physics, 1994) [ISBN: 978-1563960710].
- 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).
- V.B. Fedoseev. The use of fractal geometry for the thermodynamic description of the three-dimensional elements of the crystal structure. *Lett. Mater.* **2**, 78 (2012).

Одержано 11.05.22

Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk,
O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin

APPLICATION OF THE LIGHT SCATTERING METHOD TO STUDY THE HYDROGEL SURFACE STRUCTURE

Light scattering at the sol-gel transition in aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose with sodium and potassium impurity ions has been studied. It is found that the transition brings about the light reflection associated with the formation of the hydrogel surface. A molecular model of the observed phenomenon is proposed. Assuming that the light scattering is described by the Rayleigh law, the corresponding equations are derived and used to calculate the fractal indices of the hydrogel surface structure. It is shown that the introduction of ionic impurities into the polymer solution leads to the swelling of molecular coils and the reduction of the fractal dimension of the hydrogel surface.

Keywords: light scattering, hydrogel, fractal dimension.