

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)

ЕЛЕКТРОКАПЛІЯРНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛІВ

УДК 539

На підставі термодинамічної теорії електрокапілярності одержано формулу, що зв'язує коефіцієнт поверхневого натягу гідрогелю та поверхневу концентрацію іонних домішок у полімері. Експериментально визначено відносні коефіцієнти поверхневого натягу гідрогелю, створеного на основі гідроксипропілцелюлози з домішками іонів лужних металів I-ї групи (хлориди Li, Na, K, Rb і Cs). За допомогою отриманої формули обчислені відносні поверхневі концентрації іонів у відповідних зразках. Показано, що коефіцієнт поверхневого натягу і поверхнева концентрація іонів залежать від розміру іонів, і що ці залежності мають немонотонний характер. Запропоновано механізм, який відповідальний за вказану немонотонність.

Ключові слова: гідрогель, іони, поверхневий натяг.

1. Вступ

Як відомо [1], на межі поділу двох середовищ існує поверхневий шар, структура та фізичні властивості якого інші, аніж у цих середовищах. Важливим термодинамічним параметром поверхневого шару є коефіцієнт поверхневого натягу α . Наявність у згаданих середовищах іонів змінює значення α . Явища, що пов'язані з впливом іонів на коефіцієнт поверхневого натягу, прийнято об'єднувати під назвою “електрокапілярність” [2–4].

Концентрація іонів у поверхневому шарі, яку позначатимемо через n , як правило, відрізняється від середніх концентрацій іонів у контактуючих середовищах. Зауважимо, що концентрація n , поряд із коефіцієнтом α , є ще одним важливим термодинамічним параметром поверхневого натягу. Проте, на відміну від α , не існує прямого методу, який би дозволяв визначати n з експерименту. Як уже згадувалось, α залежить від n . Отже, маючи в своєму розпорядженні залежності $\alpha(n)$, можна розраху-

вати n , виходячі з експериментально визначених залежностей α .

Визначити аналітичну залежність $\alpha(n)$ – перша мета даної роботи. Як відомо авторам, ця задача раніше в літературі не розглядалась. Згадана проблема постала перед нами у зв'язку з дослідженнями властивостей гідрогелів. За визначенням [5], гель є фазою полімерного розчину, в якій полімерні ланцюги утворюють сітку. У випадку, коли розчинником є вода, застосовують назву “гідрогель”. Інша фаза полімерного розчину – золь – містить полімерні ланцюги, що не утворюють сітку.

Актуальність згаданої проблеми пов'язана, в першу чергу, з медичним застосуванням гідрогелів щодо лікування ран [6–10]. Створені з цієї метою гідрогелі часто містять лікувальні речовини у вигляді іонів. Оскільки безпосередньо з пошкодженою тканиною контактує поверхня гідрогелю, саме від стану цієї поверхні залежить терапевтичний ефект. На сьогодні не зрозуміло, як впливає розмір іонів на параметри α і n . Пошук відповіді на це питання складає другу мету даної роботи, яка є продовженням наших попередніх досліджень гідрогелів [11–15].

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

2. Термодинамічна теорія електрокапілярності

Термодинамічна теорія електрокапілярності розвинута в роботі Гіббса [16]. Незважаючи на те, що з моменту її створення пройшло більше ста років, вона залишається актуальною, бо практично у незмінному вигляді приводиться у сучасних монографіях та підручниках [17–19]. На основі згаданої теорії ми і будемо розглядати поставлену задачу.

Термодинамічний потенціал поверхневого шару Φ записують у вигляді

$$\Phi = \alpha Q, \quad (1)$$

де Q – площа поверхні, що моделює поверхневий шар (межа контакту обох середовищ).

Нехай ця поверхня поділу є площиною. Позначимо через X координатну вісь, перпендикулярну до цієї площини. За початок координат $x = 0$ виберемо точку перетину площини з віссю X . Позначимо через ϕ' та ϕ'' потенціали, а через q' та q'' заряди обох середовищ в точці $x = 0$. Для диференціала термодинамічного потенціалу Φ записують [3]

$$d\Phi = \alpha dQ - q' d\phi' - q'' d\phi''. \quad (2)$$

Вважається, що поверхня розділу є електронейтральною, тобто

$$q' + q'' = 0. \quad (3)$$

Вводячи позначення

$$q = q' = -q'', \quad (4)$$

$$\phi = \phi' - \phi'', \quad (5)$$

отримаємо

$$d\Phi = \alpha dQ - q d\phi. \quad (6)$$

Диференціюючи вираз (1), одержимо

$$d\Phi = \alpha dQ + Q d\alpha. \quad (7)$$

Порівнюючи (6) та (7), приходимо до рівності

$$\sigma = -\frac{d\alpha}{d\phi}, \quad (8)$$

де $\sigma = q/Q$ – густина поверхневого заряду.

3. Залежність коефіцієнта поверхневого натягу від поверхневої концентрації іонів

Розкладемо функцію $\alpha(\phi)$ у ряд, обмежившись доданком другого ступеня

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{d\alpha}{d\phi} \right|_{\phi=0} \phi + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\alpha}{d\phi^2} \right|_{\phi=0} \phi^2. \quad (9)$$

Очевидно, що при $\phi = 0$ поверхневі заряди відсутні, тобто $\sigma = 0$. Зважаючи на рівність (8), маємо

$$\left. \frac{d\alpha}{d\phi} \right|_{\phi=0} = 0. \quad (10)$$

Вводячи позначення

$$\left. \frac{d^2\alpha}{d\phi^2} \right|_{\phi=0} = -M, \quad (11)$$

перепишемо вираз (9) у вигляді

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{1}{2} M \phi^2. \quad (12)$$

Як показано в [14], справедливою є нерівність $d^2\alpha/d\phi^2 < 0$. Відповідно має місце нерівність $M > 0$.

Виконуючи диференціювання згідно з рівністю (8), отримуємо

$$\sigma = M\phi. \quad (13)$$

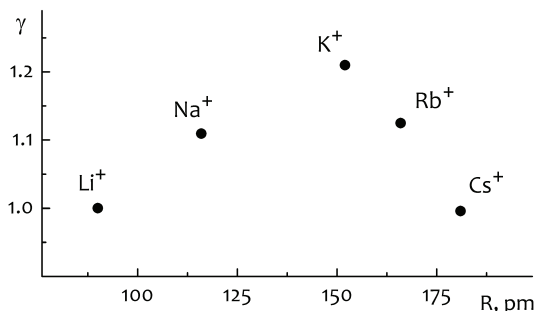
Підставляючи рівність (13) у вираз (12), маємо

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{\sigma^2}{2M}. \quad (14)$$

Як уже зазначалось, при термодинамічному підході поверхневий шар розглядається як поверхня. Заради спрощення в розділі 2 вважалось, що ця поверхня є площиною. Згідно з термодинамічною теорією поверхневі заряди $q' = q$ та $q'' = -q$ обох контактуючих систем розташовуються на цій площині. Зрозуміло, що таке уявлення є ідеалізованим, оскільки заряди q' та q'' розділені певною відстанню, яка дорівнює товщині поверхневого шару (так званий подвійний електричний шар).

За визначенням мають місце тотожності

$$\sigma' = q'/S = n'e', \quad \sigma'' = q''/S = n''e'', \quad (15)$$



Залежність відносної поверхневої концентрації іонів від їхнього розміру

Відносний коефіцієнт поверхневого натягу β у водних розчинах гідроксипропілцелюлози із домішками іонів

Іони	β
Li	$0,653 \pm 0,203$
Na	$0,573 \pm 0,178$
K	$0,492 \pm 0,165$
Rb	$0,561 \pm 0,193$
Cs	$0,656 \pm 0,201$

де S – площа поверхні; n' , n'' – поверхневі концентрації іонів, що мають відповідні заряди e' та e'' .

Вважатимемо, що абсолютні значення зарядів іонів, які утворюють подвійний електричний шар, однакові. Тоді, згідно з виразом (4), маємо рівність

$$n' = n'', \tag{16}$$

зважаючи на яку, використовуємо в даній статті для поверхневої концентрації як позитивно так і негативно заряджених іонів одне й те ж позначення n . Отже

$$\sigma = ne. \tag{17}$$

З урахуванням (17), формула (14) набуває вигляду

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{e^2 n^2}{2M}. \tag{18}$$

Введемо у розгляд відносний коефіцієнт поверхневого натягу

$$\beta = \alpha/\alpha_0 \tag{19}$$

та перепишемо формулу (18) у вигляді

$$n = A(1 - \beta)^{1/2}, \quad A = e^{-1}(2M\alpha_0)^{1/2}. \tag{20}$$

4. Експеримент

Досліджувались 2% (масові) водні розчини гідроксипропілцелюлози, виробленої фірмою Alfa Aesar [20] з домішками іонів лужних металів I-ї групи (хлориди Li, Na, K, Rb та Cs). Молярна концентрація солі в кожному зразку становила 0,154 моль/л.

Солі, про які йдеться, у розчині дисоціюють, утворюючи негативні іони Cl⁻ та відповідні позитивні іони Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺. Згідно з рівністю (16), концентрації позитивних та негативних іонів однакові. Далі під n будемо розуміти поверхневу концентрацію позитивних іонів.

За методикою, викладеною в [14, 15], визначалась величина β для поверхні розділу меж зольта гелю-фазами. Отримані в експерименті значення β наведені в таблиці.

Позначимо поверхневу концентрацію іонів Li⁺ через n_1 . Введемо у розгляд відносну поверхневу концентрацію іонів γ , визначивши її формулою

$$\gamma = n/n_1. \tag{21}$$

Значення γ , обчислені за допомогою формули (20), приведено на рисунку, де через R позначено ефективний розмір позитивного іона (значення R запозичено з [21]).

Функція $\gamma(R)$, приведена на рисунку, – це залежність, знаходження якої буде наступною метою даної статті.

5. Обговорення результатів експеримента

Як впливає з аналізу результатів, приведених у таблиці та на рисунку, залежності $\beta(R)$ і $\gamma(R)$ мають немонотонний характер, а саме:

$$\begin{aligned} d\beta/dR < 0, \quad d\gamma/dR > 0, \quad (R < 150 \text{ pm}); \\ d\beta/dR > 0, \quad d\gamma/dR < 0, \quad (R > 150 \text{ pm}). \end{aligned} \tag{22}$$

Продовжуючи використовувати термодинамічний підхід, цей факт можна пояснити наступним чином. Згідно з формулою (1), коефіцієнт поверхневого натягу α за своїм змістом є густиною поверхневого термодинамічного потенціалу, що дозволяє записати формулу

$$\alpha = U + \Psi - TS, \tag{23}$$

де U – густина поверхневої потенціальної енергії при $T = 0$, Ψ – густина поверхневої вільної кількості енергії, S – густина поверхневої конфігураційної ентропії, T – температура.

Підставляючи формулу (18) у вираз (23) і виконуючи диференціювання за R , одержимо

$$-\frac{e^2}{M} n \frac{\partial n}{\partial R} = \frac{\partial \alpha}{\partial R} = \frac{\partial U}{\partial R} + \frac{\partial \Psi}{\partial R} - T \frac{\partial S}{\partial R}. \quad (24)$$

Проникаючи у поверхневий шар гелю, іон деформує його. Вочевидь, чим більший розмір іона, тим більша енергія цієї деформації. Цей факт відповідає нерівності

$$\frac{\partial U}{\partial R} > 0. \quad (25)$$

Очевидно також, що зі збільшенням розміру іонів зменшується число способів можливого розташування іонів на поверхні. З цього твердження випливає нерівність

$$\frac{\partial S}{\partial R} < 0. \quad (26)$$

Для густини поверхневої вільної коливальної енергії маємо формулу [3]

$$\Psi = \frac{k_B T}{Q} \sum_J \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_J}{2k_B T} \right), \quad (27)$$

де k_B – стала Больцмана, \hbar – стала Планка, ω_J – частота нормального коливання.

Величина Ψ практично визначається низькочастотними коливаннями. Відповідно поверхневий шар можна розглядати як суцільне середовище, приписавши йому певне значення модуля зсуву G (особливість гелю, як відомо, полягає в тому, що для нього, на відміну від рідини, величина G відмінна від нуля). Тому для гелю коливальний тепловий рух поверхні можна розглядати як сукупність релєївських поверхневих хвиль, що поширюються зі швидкістю C , яку наближено можна визначити формулою [22]

$$C = 0,9(G/\rho)^{1/2}, \quad (28)$$

де ρ – густина середовища, що моделює поверхневий шар.

У даному експерименті густина домішок перевищує густина гелю. Відповідно, густина ρ зростає із збільшенням R , що призводить до зменшення швидкості C . Частоти ω_J пропорційні C , тому зменшення C супроводжується зменшенням частоти. При цьому, як того вимагає формула (27), зменшується Ψ , тобто справедливою є нерівність

$$\frac{\partial \Psi}{\partial R} < 0. \quad (29)$$

Отже, з термодинамічної точки зору немонотонність залежностей $\beta(R)$ та $\gamma(R)$ є наслідком різних співвідношень між похідними, що входять у праву частину рівності (23), а саме:

$$\begin{aligned} d\beta/dR < 0, \quad d\gamma/dR > 0, \quad \left| \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right| < \frac{\partial U}{\partial R} - T \frac{\partial S}{\partial R}; \\ d\beta/dR > 0, \quad d\gamma/dR < 0, \quad \left| \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right| > \frac{\partial U}{\partial R} - T \frac{\partial S}{\partial R}. \end{aligned} \quad (30)$$

6. Висновки

Практичне значення цієї роботи, в першу чергу визначається застосуванням гідрогелів, створених на основі похідних целюлози з домішками іонів, у медичній практиці. Лікувальний ефект таких гідрогелів суттєво залежить від їхньої поверхні, фізичний стан якої визначається коефіцієнтами поверхневого натягу та поверхневої концентрації іонів.

Показано, що наявність у гідрогелях домішок іонів, якими можуть бути лікарські препарати, помітно змінює коефіцієнт поверхневого натягу. Встановлено також, що на значення цього коефіцієнта впливає не лише заряд іона, а і його розмір. Існує певний критичний розмір іона R_c , за якого збільшення розміру іона призводить до зменшення коефіцієнта поверхневого натягу, а при $R > R_c$ – до його збільшення.

Показано, що поверхнева концентрація іонів веде себе інакше, а саме: при $R < R_c$ збільшення розміру іона призводить до збільшення цієї концентрації, а при $R > R_c$ – до її зменшення. Для гідрогелів, створених на основі гідроксипропілцелюлози, критичне значення радіуса іона лужних металів I-ї групи R_c складає приблизно 150 pm.

Таким чином, вводячи іони у гідрогель, можна змінювати електрокапілярні властивості полімера та стан його поверхні, що є важливим чинником застосування гідрогелів у медичній практиці.

1. P. Dallas. *Generation of Polymers and Nanomaterials at Liquid-Liquid Interfaces: Application to Crystalline, Light Emitting and Energy Materials* (Elsevier, 2020) [ISBN: 978-0128194911].
2. D.C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* **41**, 441 (1947).
3. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media* (Elsevier, 1984) [ISBN: 978-0750626347].

4. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry 2B: Electrode in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science* (Springer, 2000) [ISBN: 978-0306463242].
5. P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
6. K.G. Harding, H.L. Morris, G.K. Patel. Science, medicine and the future: healing chronic wounds. *BMJ*. **324**, 160 (2002).
7. V. Jones, J.E. Grey, K.G. Harding. Wound dressings. *Brit. Med. J.* **332**, 777 (2006).
8. M.E. Aulton. *Aulton's Pharmaceutics: The Design and Manufacture of Medicines* (Churchill Livingstone, 2007) [ISBN: 978-0443101083].
9. E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65** 252, 2014.
10. 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).
11. 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).
12. V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. J.W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Am. J. Sci.* **s3-16**, 441 (1878).
17. J. Berthier. *Micro-Drops and Digital Microfluidics* (Elsevier, 2012) [ISBN: 978-1455728008].
18. *Treatise on Process Metallurgy. Vol.2: Process Phenomena*. Edited by S. Seetharaman (Elsevier, 2014) [ISBN: 978-0080969848].
19. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Edited by K. Wandelt (Elsevier, 2018) [ISBN: 978-0128097397].
20. Hydroxypropyl Cellulose. [<https://www.alfa.com/en/catalog/043400/>].
21. F. Franks. *Aqueous Solutions of Simple Electrolytes* (Springer, 1973) [ISBN: 978-1468429572].
22. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publications, 1955) [ASIN: B000ELFWHG].

Одержано 25.10.22

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

ELECTROCAPILLARY PROPERTIES OF HYDROGELS

Based on the thermodynamic theory of electrocapillarity, a formula has been obtained that relates the surface tension coefficient of a hydrogel and the surface concentration of ionic impurities in it. The relative coefficients of surface tension in a hydrogel on the basis of hydroxypropyl cellulose with ionic impurities of chlorides of Group I alkali metals (Li, Na, K, Rb, and Cs) have been experimentally determined. The obtained formula is used to calculate the relative surface concentrations of ions in the corresponding samples. It is shown that the surface tension coefficient and the surface concentration of ions depend on the size of ions, and those dependences are non-monotonic. A mechanism responsible for this non-monotonicity has been proposed.

Keywords: hydrogel, ions, surface tension.