

Ю.Ф. ЗАБАШТА, М.М. ЛАЗАРЕНКО,
Л.Ю. ВЕРГУН, О.С. СВЕЧНИКОВА, Л.А. БУЛАВІН

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики
(Просп. Глушкова, 6, Київ 03022; e-mail:)

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ МОДУЛЯ ЗСУВУ КОНЦЕНТРОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛІВ: МОЛЕКУЛЯРНИЙ МЕХАНІЗМ

УДК 577.353.538.9

Встановлено, що для полімерних гелів, окрім загальноприйнятого ентропійного, існує ще інший механізм температурної залежності модуля зсуву. Цей механізм реалізується у випадку концентрованих жорстколанцюгових гелів. Показано, що такі гелі складаються з двох фаз: сітки та волокон, причому величину модуля зсуву геля визначає сітка. При підвищенні температури відбувається деструкція волокон. При цьому частина ланцюгів відщеплюється від волокон, збільшуючи кількість сіткової фази, що, в свою чергу, приводить до зростання модуля зсуву. В інтервалі 34–42 °С отримано температурні залежності модуля зсуву для желатинового гелю з концентрацією $c = 12, 20, 30$ і 40% желатини. Отримані залежності узгоджуються із запропонованим механізмом. Показано, що вказаний механізм температурної залежності модуля зсуву зумовлює вплив температури на регенерацію пошкодженої хрящової тканини.

Ключові слова: полімерний гель, модуль зсуву, хрящова тканина.

1. Вступ

Останні роки ознаменувались бурхливим зростанням досліджень гелів (див., наприклад, огляд [1] та ін.). Цей сплеск спричинено тим, що гелі входять до складу людського організму і широко застосовуються як лікарські засоби (див., наприклад, [2, 3] та ін.).

Як відомо, гель – це розчин, в якому розчинена речовина утворює каркас. Гель називають полімерним, коли розчиною речовиною є полімер, і називають гідрогелем, коли розчинником є вода.

Систему, в якій розчинена речовина не утворює каркаса, називають зоєм. Відповідно процес утворення гелю носить назву “золь-гель перехід”.

Прийнято вважати (див., наприклад, [4] та ін.), що каркас полімерного геля – це сітка, утворена

полімерними ланцюгами, які з’єднані між собою вузлами (рис. 1).

Модуль зсуву відіграє роль параметра, який визначає належність речовини до класу гелів з точки зору деформаційних властивостей речовини, а саме: модуль зсуву G гелю має задовольняти співвідношення

$$0 < G \ll G_S, \quad (1)$$

де G_S – модуль зсуву твердого тіла.

Завдяки особливому статусу модуля зсуву центром уваги в фізиці гелів є механізми, які зумовлюють поведінку модуля зсуву під дією різних факторів, зокрема, температури.

Грунтуючись на моделі, зображеній на рис. 1, вважають (див., наприклад, [4] та ін.), що зміни модуля зсуву під дією температури викликані зміною ентропії, отримуючи формулу

$$G \sim T, \quad (2)$$

де T – абсолютна температура.

Дана стаття присвячена опису іншого, ніж в [4] механізму температурної зміни модуля зсуву в полімерних гелях.

Цитування: Забашта Ю.Ф., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Свечнікова О.С. Температурна залежність модуля зсуву концентрованих полімерних гелів: молекулярний механізм. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 1, 42 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

2. Експеримент. Постановка питання

В [4] серед систем, структурі яких має відповідати рис. 1, отже, температурна залежність яких має описуватись формулою (2), згадується желатиновий гідрогель.

Визначимо із експерименту залежність модуля зсуву желатинового гідрогеля. Для цього досліджувався желатиновий гідрогель з концентрацією $c = 12, 20, 30$ та 40% .

Технологія виготовлення зразків та методика вимірювання модуля зсуву описані в [5]. До часу початку вимірювання зразки витримувались протягом 24 годин при температурі 20°C . Результати експерименту наведені на рис. 2, де, окрім експериментальних точок, для порівняння зображено графік теоретичної залежності (2). Як бачимо з рис. 2, залежність (2) не узгоджується з отриманими експериментальними даними.

Мета роботи: визначити молекулярний механізм, який зумовлює отриману в експерименті залежність модуля зсуву від температури.

3. Фазові стани системи “желатин–вода”

Стаття є продовженням серії робіт (див. [6–10] та ін.). Новизна цих робіт полягає в тому, що в них золь–гель перехід розглядається як фазовий перехід першого роду.

Цю ідею використаємо і в даній роботі. Згідно з цією ідеєю в системі “желатин–вода” можуть існувати чотири фази: a – розчинник–вода ($c = 0$), b – твердий полімер ($c = 1$), q – розчин (золь-фаза) та m – мезофаза (проміжна між розчином та твердим полімером).

Фазову діаграму, яка відповідає згаданій ідеї, схематично (без збереження масштабів) зображено на рис. 3.

На діаграмі (рис. 3): ділянка, розташована вище лінії ABF, – це область існування q -фази; ділянка, обмежена лінією ADLE, – область існування m -фази; ділянка, обмежена лінією ABDA, – область співіснування q -фази та m -фази; ділянка, обмежена лінією FBDE, – область співіснування q -фази та b -фази; ділянка, обмежена лінією ELDHN, – область співіснування m -фази та b -фази.

Якщо температура зменшується уздовж лінії QV, то відбувається золь–гель перехід. Відповідно m -фаза ототожнюється із моделлю, зображеною на рис. 1.

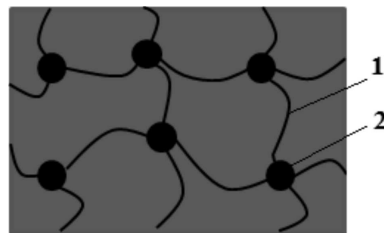


Рис. 1. Модель полімерної сітки: 1 – ланцюг, 2 – вузол

Желатин утворено колагеновими ланцюгами за відсутності води, тоді ці ланцюги утворюють волокна (див., наприклад, [11] та ін.), тобто b -фаза є колагеновими волокнами.

В експерименті, результат якого наведено на рис. 2, досліджувались гелі з досить високою концентрацією полімеру, то ж логічно вважати, що досліджуваною в цьому експерименті ділянкою – c площини є область ELDHN. Далі мова йтиме про гелі, що відповідають області ELDHN – області, в якій гель є сумішшю m -фази та b -фази.

4. Структурна модель гелю

З точки зору термодинаміки гель є неоднорідним пружним континуумом. Характеризуватимемо такий континуум тензорною функцією $\mathbf{S}(\mathbf{r})$, де $\mathbf{S}$ – тензор податливості, $\mathbf{r}$ – радіус-вектор точки простору, зайнятого континуумом. За визначенням (див., наприклад, [12] та ін.), математичний нескінченний малий об'єм $d\mathbf{r}$ континуума в реальності відповідає деякій області із скінченим об'ємом, який називають фізичним нескінченим малим об'ємом. Останній є областю, в якій встановлюється локальна рівновага. Кожній такій області відповідає певне значення тензорної функції $\mathbf{S}$. Мікроскопічну модель структури гелю схематично наведено на рис. 4, а, де суцільними лініями зображено волокна, а пунктирними – межі області локальної рівноваги. Поперечний переріз області локальної рівноваги наведено на рис. 4, б.

5. Вплив фазового переходу на модуль зсуву гелю

Взагалі кажучи, функція $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ є випадковою. Вважаючи значення функції $\mathbf{S}$, які відповідають різним $\mathbf{r}$, незалежними випадковими величинами,

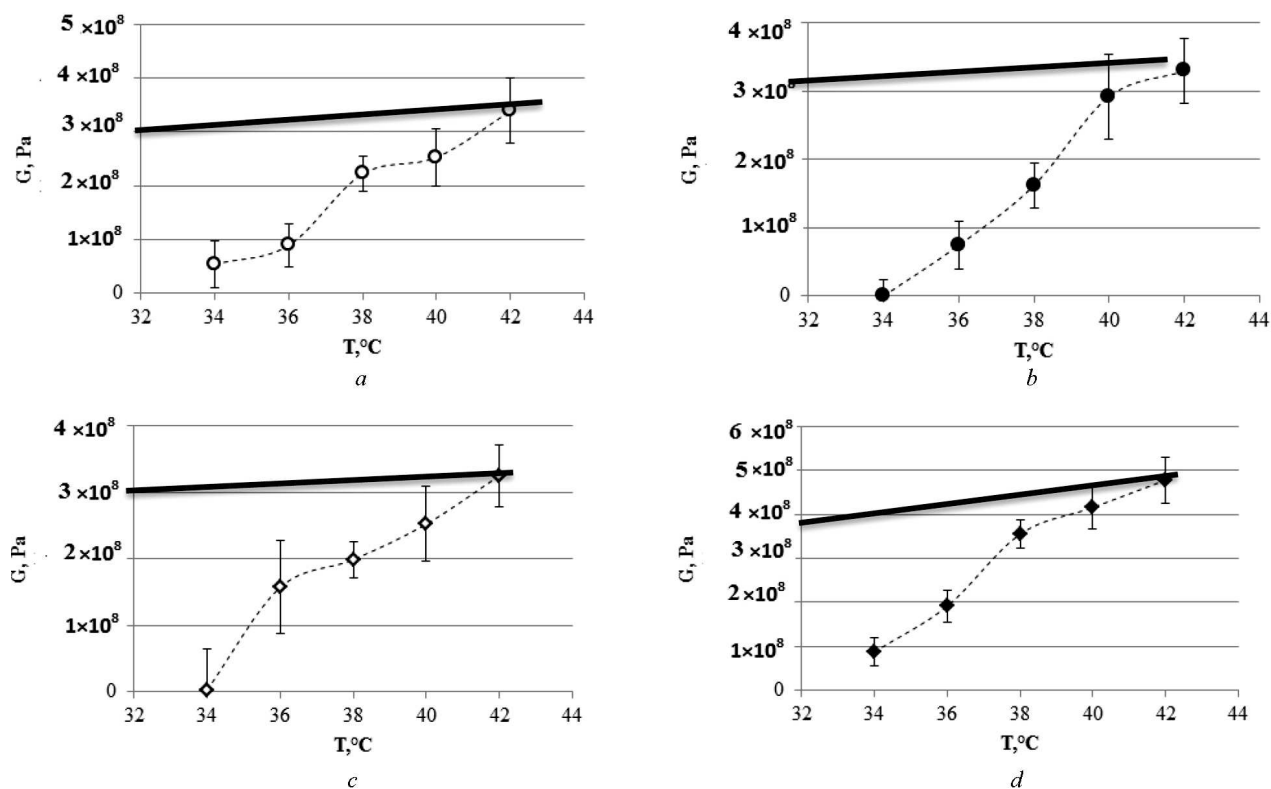


Рис. 2. Температурні залежності модуля зсуву G желатинового гідрогелю з концентрацією: a – 12%, b – 20%, c – 30%, d – 40%

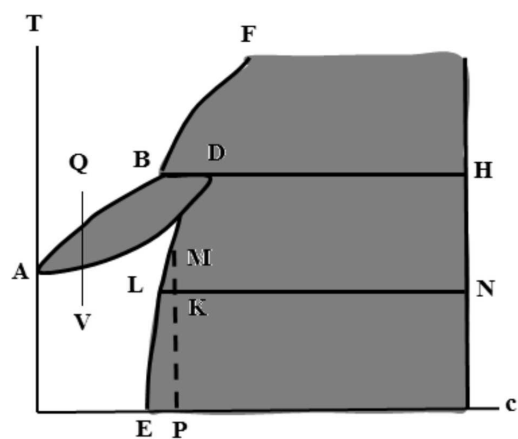


Рис. 3. Фазова діаграма системи «желатин-вода»

для тензора податливості гелю $\bar{S}$ маємо формулу

$$\bar{S} = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{S}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3)$$

де V – об'єм системи.

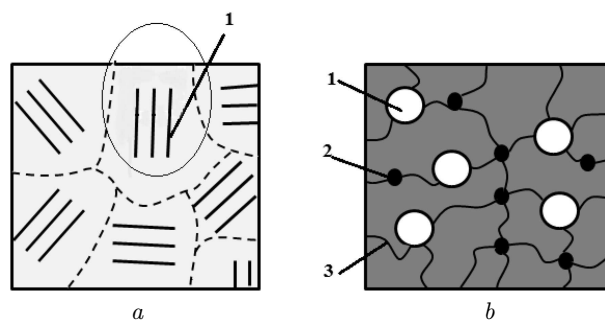


Рис. 4. Схема структури гелю (а) та області локальної рівноваги (b): 1 – волокно, 2 – вузол сітки, 3 – ланцюг

Випадковою є також орієнтація волокон в областях локальної рівноваги. Вважатимемо, ці орієнтації рівномірними. Завдяки цьому припущенню гелю в цілому поводить себе як ізотропний континуум, а тензор $\bar{S}$ має дві незалежні компоненти, одною з яких є модуль зсуву.

Нехай під дією зовнішнього навантаження в гелі виникає поле $\sigma(\mathbf{r})$ тензора напружень. Для ло-

кального тензора деформації $\varepsilon(\mathbf{r})$ маємо формулу

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \mathbf{S}(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Компоненти тензора $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ залежать як від податливості сітки, так і від податливості волокон, що входять в склад даної області локальної рівноваги. Податливість сітки визначають ізольовані ланцюги. Волокно ж являє собою пучок ланцюгів. Тому податливість сітки суттєво переважає податливість волокон. Це дає підставу розглядати волокно як абсолютно тверде, залишивши в формулі (4) лише складові, які залежать від податливості сітки.

Деформація ланцюгів сітки, в основному, зводиться до їх вигину. Цей тип деформації супроводжується найменшим збільшенням потенціальної енергії, якщо деформація відбувається за рахунок поворотів зв'язків, які з'єднують ланки ланцюга між собою. Згадане збільшення енергії в даному випадку пов'язане із силовою сталою β крутильних коливань.

Локальна податливість $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ залежить від розміру L області локальної рівноваги. Відповідно модуль зсуву G , значення якого отримується згідно з формулою (3) усередненням по об'єму V системи, також має залежати від L . Виходячи з розмірності величин, від яких залежить G , маємо оцінку

$$G \sim \frac{\beta}{L}. \quad (5)$$

Запозичуючи значення $\beta \approx 1 \text{ Н/м}$ із [13] і значення $L \approx 10^{-7}$ із [14], отримуємо числову оцінку

$$G \approx 10^7 \text{ Па}, \quad (6)$$

яка за порядком величини узгоджується із значеннями модуля зсуву, отриманими в даному експерименті.

Нехай лінією, яка описує підвищення температури в цьому експерименті є лінія РМ (див. рис. 3), і нехай температура при такому підвищенні досягає температури, що відповідає точці К. Згідно з правилом важеля (див., наприклад, [15] та ін.) відносна кількість ξ_m m -фази

$$\xi_m = \frac{Z}{Z + y}, \quad (7)$$

де $Z = KN$, а $y = LK$ (рис. 3).

Як видно з рис. 3 при підвищенні температури (рухові вгору по лінії РМ), величина ξ_m має збільшуватись. Відповідно має збільшуватись і значення G , що й спостерігається в експерименті.

Таким чином, температурна залежність модуля зсуву, виявлена в даному експерименті, є наслідком існування в гелі двох фаз: m - та b -фази.

Як уже згадувалось, податливість волокон практично дорівнює нулеві, тобто, за зсуву пружність відповідає m -фази. При підвищенні температури відбувається деструкція волокон: колагенові ланцюги відщеплюються від волокон, приєднуючись до сітки. При цьому кількість m -фази зростає, що, в свою чергу, призводить до збільшення модуля зсуву.

Фазовий перехід відбувається при перевищенні певного значення концентрації (на рис. 3 цій концентрації відповідає лінія ЕМ). Імовірність утворення фази b зростає із збільшенням жорсткості ланцюгів.

Колагенові ланцюги, з яких складається желатин мають значну жорсткість. Концентрація желатина в досліджуваному гелі становить десятки відсотків. То ж точки зору приведених вище міркувань виникнення специфічної температурної залежності модуля зсуву для такого гелю виглядає логічним. За тією ж логікою аналогічний механізм повинен мати місце взагалі для концентрованих жорстколанцюгових гелів.

6. Вплив температури на регенерацію хрящової тканини

У вступі згадувалось про гелі, які входять до складу людського організму. До таких гелів відносять [3] хрящову тканину. В лікуванні хрящової тканини (див., наприклад [16] та ін.) широко застосовують аплікації теплоносіїв (парафін, озакерит, грязелікування). Під дією теплоносіїв на певній ділянці підвищується температура тканини. Вважається, що таке підвищення стимулює регенерацію пошкодженої хрящової тканини. Механізм згаданої стимуляції залишається невизначеним.

Таким механізмом може бути, на думку авторів, запропонований вище механізм, який зумовлює температурну залежність модуля зсуву концентрованих жорстколанцюгових гелів.

Дійсно, як відомо [3], основними компонентами хрящової тканини є колаген (10–12%), протеоглі-

кани (7–8%) та вода (75–80%): у випадку гіалінової та волокнистої хрящової тканини.

В [17] запропоновано модель структури хрящової тканини, яка фактично збігається з моделлю, зображеною на рис. 4, а, лише з тією різницею, що сітку тепер утворюють протеоглікани, волокна ж, як і раніше, складаються з колагенових ланцюгів.

Одним із об'єктів, досліджених в даному експерименті, був желатиновий гель з концентрацією 12%, такий розчин є моделлю, яка відповідала кількості колагена в хрящовій тканині. При цьому поведінка волокон хрящової тканини має бути аналогічною поведінці волокон желатинового гелю.

Як було показано, підвищення температури призводить до деструкції волокон желатинового гелю. Логічно стверджувати, що той самий ефект має спостерігатись і для волокон хрящової тканини.

Колагенові ланцюги, які при цьому відщеплюються від волокон хрящової тканини, входять до складу протеогліканової сітки, збільшуючи модуль зсуву хрящової тканини, і відновлюють тим самим здатність пошкодженої хрящової тканини протистояти дії зовнішнього навантаження.

Такий процес, по суті, є одним із етапів регенерації хрящової тканини.

7. Висновки

В фізиці гелів прийнято [4], що температурна залежність модуля зсуву полімерних гелів визначається зміною ентропії. Однак, як показано в даній статті, для концентрованих і жорстколанцюгових гелів має місце інший молекулярний механізм температурної залежності модуля зсуву. Цей механізм полягає в такому.

Згадані гелі складаються з двох фаз: сіткової та волоконної. З підвищенням температури відбувається перехід із другої фази в першу.

Цей перехід супроводжується деструкцією волокон, в результаті якої частина ланцюгів відщеплюється від волокон і приєднується до сітки, збільшуючи тим самим кількість сіткової фази.

Податливість волокон суттєво менша за податливість сітки. Фактично, зсувну пружність гелів визначає сітка. Відповідно збільшення кількості сіткової фази із підвищенням температури призводить до зростання модуля зсуву, що й спостерігається в експерименті.

Запропонований механізм пояснює позитивний вплив підвищення температури на процес регенерації хрящової тканини. Таке підвищення призводить до збільшення кількості сіткової фази, а значить: модуля зсуву, що відновлює опорну функцію хрящової тканини.

1. M. Karg *et al.* Nanogels and microgels: From model colloids to applications, recent developments, and future trends. *Lahgmuir* **35**, 6231 (2015).
2. E. Cal'ò, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252 (2014).
3. J. Eschweiler *et al.* The biomechanics of cartilage – an overview. *Life* **11**, 302 (2021).
4. P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
5. L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta, L.Yu. Vergun, O.S. Svechnikova, A.S. Yefimenko. Interfacial layers and the shear elasticity of the collagen-water system. *Ukr. J. Phys.* **64** (1), 35 (2019).
6. 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** (11), 978 (2021).
7. 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** (5), 365 (2022).
8. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Application of the light scattering method to study the hydrogel surface structure. *Ukr. J. Phys.* **67** (6), 463 (2022).
9. Ю.Ф. Забашта, В.І. Ковальчук, О.С. Свечнікова, М.М. Лазаренко, О.М. Алексєєв, А.В. Британ, Л.Ю. Вергун, Л.А. Булавін. Кластеризація в розчинах як процес утворення мезофази. *Журнал фізичних досліджень* **28** (1), 1602 (2024).
10. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svrchnikova, L.Yu. Vergun, L.A. Bulavin. The sol-gel transition in hydrogels as the first phase transition. *Ukr. J. Phys.* **69** (6), 409 (2024).
11. A. Miller, J. Wray. Molecular packing in collagen. *Nature* **230**, 437 (1971).
12. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Fluid Mechaics* (Elsevier, 2013), Vol. 6 [ISBN: 978-0-750-62767-2].
13. C. Liang *et al.* Infrared spectra of high polymers. I. Experimental methods and general theory. *J. Chem. Phys.* **25**, 543 (1956).
14. L.A. Bulavin, YU.F. Zabashta. Local Maxwellian distribution in fluids. *Ukr. J. Phys.* **57** (11), 1156 (2012).
15. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics* (Elsevier, 2013) [ISBN: 0080570461].
16. О.А. Бур'янов та ін. *Остеоартроз* ("Ленвіт", 2009) [ISBN: 978-966-8995-31-6].

17. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.Yu. Vergun, L.A. Bulavin. Deformation and the structure of cartilage tissue. *Ukr. J. Phys.* **69** (5), 329 (2024).

Одержано 22.07.24

*Yu.F. Zabashta, M.M. Lazarenko,
L.Yu. Vergun, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin*

TEMPERATURE DEPENDENCE
OF THE SHEAR MODULUS IN CONCENTRATED
POLYMER GELS: MOLECULAR MECHANISM

In addition to the conventional entropic mechanism of the temperature dependence of the shear modulus in polymer gels, another one has been found. It is implemented in concentrated

rigid-chain gels. Such gels were shown to consist of two phases: a network and fibers, with the former phase determining the magnitude of the gel shear modulus. If the temperature increases, the fibers are destroyed; some chains come off the fibers and increase the network phase fraction, thus increasing the shear modulus. Temperature dependences of the shear modulus for gelatin gels with gelatin concentrations $c = 12\%$, 20% , 30% , and 40% were measured in a temperature interval of $34\text{--}42\text{ }^{\circ}\text{C}$. They are consistent with the proposed mechanism. We will also show that this mechanism of the temperature dependence of the shear modulus is responsible for the temperature effect on the regeneration of damaged cartilage tissue.

Keywords: polymer gel, shear modulus, cartilage tissue.