

УДК 538.9

Вергун Л.Ю.¹, Британ А.В.²

^{1,2} Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
кафедра молекулярної фізики, E-mail: liena.vergun@knu.ua

ORCID: 1 <https://orcid.org/0009-0005-6086-6548>

2 <https://orcid.org/0000-0002-1754-6080>

Вплив розчинених газів повітря на механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози

Досліджується передперехідний процес в водному розчині гідроксипропілметилцелюлози з концентрацією 1,5 г/л із вмістом розчинених газів повітря. Цей процес передую фазовому переходу «золь-гель». Актуальність даного дослідження пов'язана із використанням гідрогелів на основі похідних целюлози у тканинній інженерії, сучасних методах лікування пошкоджень сполучної тканини та ін. Висунуто гіпотезу, що розчинені гази повітря на стадії передперехідного процесу приймають участь при розпорядкуванні примезових водних шарів, що входять до складу гідратних оболонок навколо глобул. Для підтвердження цієї гіпотези проведено експериментальні дослідження, використовуючи наступні методики, а саме, метод випаровування краплини, визначення коефіцієнту світлопропускання та визначення густини водного розчину гідроксипропілметилцелюлози із вмістом розчинених газів повітря та дегазованого розчину. На основі отриманих експериментальних результатів було встановлено, що при наявності розчинених газів повітря у досліджених розчинах, швидкість випаровування на початковому етапі змінюється стрибкоподібно і пов'язано із збільшенням міжфазної деформації води. При аналізі коефіцієнтів світлопропускання газованого та дегазованого розчинів було встановлено, що відмінності між цими розчинами пов'язані із змінами конфігурацій ланцюгів та короточасними взаємодіями між ними. На основі отриманих температурних залежностей густини досліджуваних розчинів зроблено висновок, що наявність розчинених газів повітря впливає на зміну ступеня щільності при утворенні сітчастої структури гелю. Запропоновано моделі структури газованих та дегазованих розчинів при передперехідному процесі. Визначено молекулярний механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози із вмістом розчинених газів повітря, який пов'язаний із зміною петлеподібних конфігурацій біополімерних ланцюгів за рахунок перерозподілу водневих зв'язків в гідратній оболонці молекул та виникненням за рахунок цих зв'язків короточасних зіркоподібних конфігурацій між окремими полімерними ланцюгами.

Ключові слова: гідроксипропілметилцелюлоза, випаровування, густина, коефіцієнт світлопропускання

Вступ. Як відомо, гідроксипропілметилцелюлоза – це водорозчинна похідна целюлози, що застосовується в фармацевтичній та харчовій промисловостях [1]. Останнім часом гідрогелі на основі похідних целюлози отримують широке застосування в тканинній інженерії [2]. Під час розробки таких гелів важливим є питання щодо визначення молекулярних механізмів в процесі переходу «золь-гель». Перехід «золь-гель» у водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози ві-

дбувається за нагрівання розчину до температури, що перевищує 60°C [3]. В роботі було встановлено для випадку водних розчинів гідроксипропілметилцелюлоза, що процесу переходу «золь-гель» передуює передперехідний процес. Цей процес характеризується виникненням пустот в примежовому водному шарі, що оточує полімерну глобулу. Виникнення даних пустот при підвищенні температури, починаючи з 23°C зумовлює формування навколо глобули, розпорядкової водної структури, яка в подальшому сприяє розгортанню глобули і утворенню полімерної сітки.

Як відомо, молекула гідроксипропілметилцелюлози містить гідрофобні метильні групи та гідрофільні гідроксипропілові групи [4]. Для макромолекул, що містять гідрофобні групи в роботі [5] було встановлено, що наявність розчинених газів повітря у воді впливає на структуру міжфазної води, яка оточує макромолекулу. Це, в свою чергу, може впливати і на структуру біополімерної системи, що утворюється під час фазового переходу «золь-гель».

Таким чином метою даної статті було визначення молекулярних механізмів впливу розчинених у воді газів повітря на передперехідний процес у водному розчині гідроксипропілметилцелюлози .

Матеріали, методи та результати експериментів. Для проведення досліджень використовувався водний розчин гідроксипропілметилцелюлози (Метолоза 65SH-50, вироблена компанією Shin-Etsu Chemical) концентрації 1.5 гр/л. В експериментах використовувались два типи попередньо підготовлених розчинів.

Перший тип розчину (І тип) готувався наступним чином. Водний розчин Метолози з концентрацією 1,5 гр/л витримувався у закритій скляній посудині, яка містила повітряний прошарок, на протязі 72 годин при температурі 16-18°C. Другий тип розчину (ІІ тип дегазований) – це водний розчин першого типу, який оброблявся ультразвуком [6] на приладі CODYSON CD-4820 з частотою 50кГц на протязі 15 хвилин. В роботі були використані наступні експериментальні методи.

Метод випаровування краплини. Одним із методів що дозволяють виявити вплив параметрів та характеристик дисперсних частинок на макроскопічні параметри рідинних систем, де вони містяться, є дослідження кінетики випаровування краплин даних систем [7]. В даній роботі на основі отриманих експериментальних даних із залежності площі поверхні краплини від часу в процесі її випаровування визначалась швидкість випаровування краплини досліджуваного розчину згідно з методикою, описаною в роботі [8]. На рис.1 наведено розраховану залежність швидкості випаровування dS/dt (S -площа поверхні краплі, t -час) крапель досліджуваних рідинних систем від часу. Температура в експериментальній камері дорівнювала 22-23°C.

Визначення коефіцієнту пропускання світла. Для дослідження змін можливих молекулярних конфігурацій [9] було експериментально визначено коефіцієнт пропускання світла (τ) в розчинах гідроксипропілметилцелюлози І типу

та II типу (дегазованого) в діапазоні довжин хвиль $315 \div 980$ нм. Температура в робочій комірці дорівнювала $22-23^\circ\text{C}$.

На рис.2 наведено експериментальні значення коефіцієнту пропускання в розчинах гідрооксипропілметилцелюлози I типу та II типу (дегазованого) в початковий момент (а), через 360 секунд після початку вимірювання (б) через 600 секунд після початку вимірювання (с).

Визначення густини. За використанням установки для визначення густини Density meter: Anton Paar DMA 4500 M експериментально визначалася густина ρ досліджуваних водних розчинів гідрооксипропілметилцелюлози. На рис.3 наведено температурні залежності густини ρ для розчину гідрооксипропілметилцелюлози типу I та для розчину типу II (дегазованого).

Обговорення результатів експериментів. Як видно з рис.1 відмінності між залежностями dS/dt для розчинів гідрооксипропілметилцелюлози I типу та II типу (дегазованого) спостерігаються в інтервалі 0-600 секунд (10 хвилин), що відповідає часу формування на поверхні краплини шару з переважним вмістом молекул гідрооксипропілметилцелюлози. Відповідно до роботи [10] це пов'язано із збільшенням міжфазної деформації води.

У вступі вказувалось, що за температури 23°C у водному розчині гідрооксипропілметилцелюлози має місце передперехідний процес, який передуює фазовому переходу «золь-гель». Впродовж самого фазового переходу відбувається розпорядкування води у примежових водних шарах, що являють собою гідратну оболонку навколо молекул досліджуваного біополімеру. Внаслідок цього процесу відбувається розгортання глобули в лист і подальше формування агрегатів [11]. Таким чином, можна припустити, що характер залежності dS/dt на рис.1 впродовж 600 секунд аналогічний характеру утворення порожнин в гідратних оболонках молекул гідрооксипропілметилцелюлози, що були заповнені розчиненими газами повітря при охолодженні розчину від температури 70° (температура приготування розчину) до температури 18°C (температура витримки розчину

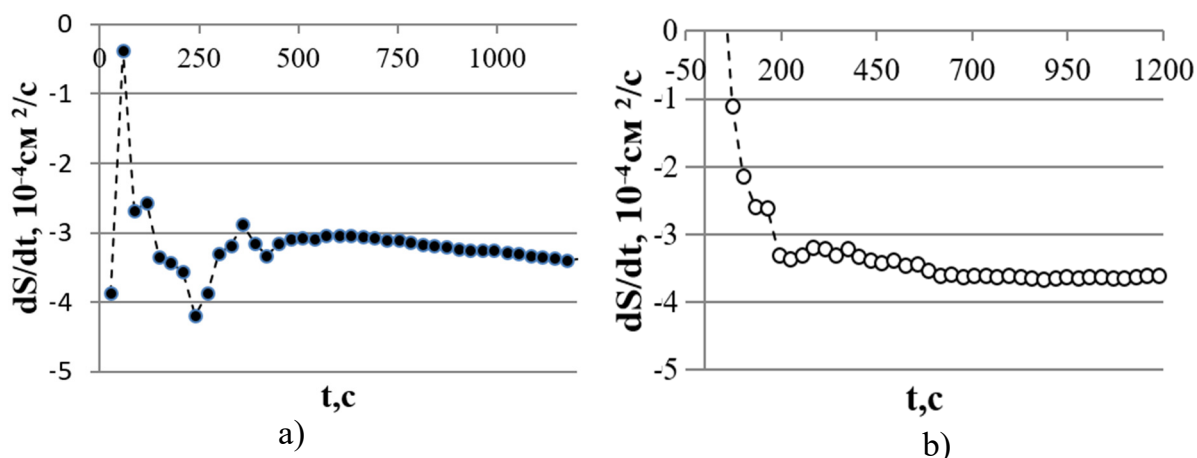


Рис.1. Швидкість випаровування dS/dt : а) водний розчин гідро-оксипропілметилцелюлози I типу – •, б) розчин гідрооксипропілметилцелюлози II типу (дегазований) – ○.

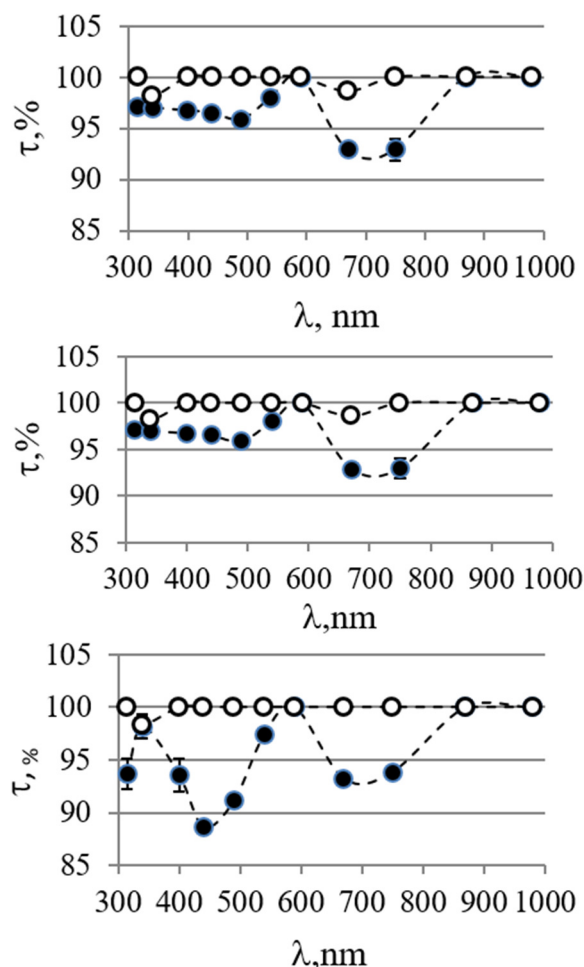


Рис.2. Залежність коефіцієнту пропускання τ від довжини хвилі λ для розчину типу I - $\bullet$ та для розчину типу II (дегазованого)- $\circ$: а) в початковий момент вимірювання, б) через 360 секунд після початку вимірювання, в) через 600 секунд після початку вимірювання.

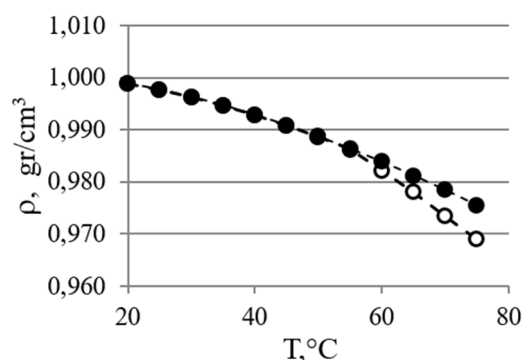


Рис. 3. Температурні залежності густини ρ розчину гідроксипро-пілметилцелюлози типу I - $\bullet$ для розчину типу II (дегазованого)- $\circ$

а протягом 72 годин). При дегазації розчину відбувається (рис.1б) розрив водневих зв'язків [12] і кінетика утворення порожнин має інший характер. Отже, відмінності між рис.1а та рис.1б, на думку авторів, пов'язані з розташуванням молекул води в прилеглому до молекули гідроксипропілметилцелюлози шарі гідратної оболонки. Як відомо [13], молекула гідроксипропілметилцелюлози може утворювати як внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (водневі зв'язки між частинами одного і того ж ланцюга) так і зовнішньомолекулярні водневі зв'язки (водневі зв'язки між різними ланцюгами). Внутрішньомолекулярні зв'язки з полімерним ланцюгом утворюють петлеподібні конфігурації [14], а зовнішньомолекулярні – зіркоподібні конфігурації [15].

Для визначення можливих конфігураційних змін [9] був визначений коефіцієнт світлопропускання розчину (рис. 2). Як видно з рис.2(а-с) залежність $\tau(\lambda)$ розчину, який не був попередньо оброблений ультразвуком (розчин типу I) має особливості, а саме, наявність мінімумів при 440-490 нм та 750 нм, а також збільшення глибини мінімуму, що відповідав 440-490нм при витримці розчину на протязі 600 секунд при температурі початку передперехідного процесу. Для розчину типу II (дегазованого) незначні мінімуми спостерігаються лише при 330нм (рис.2а-с) та при 670 нм (рис.2а-б), причому останній після 600 секунд відсутній. Характер залежності для розчину типу I та розчину типу II можна пояснити наступним чином.

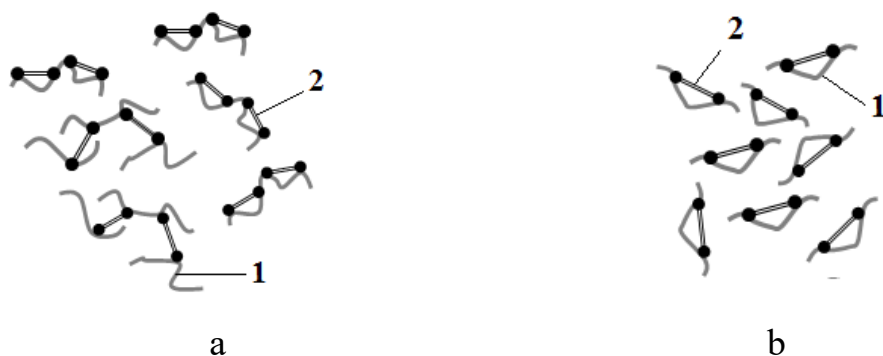


Рис.4. Моделі структур розчину I типу (а) ти розчину II типу (дегазованого) (b), полімерні ланцюги яких утворюють петлеподібні та зіркоподібні конфігурації з водневими зв'язками

Як зазначено в роботі [16] при 440 нм проявляються зміни конформації ланцюга, а саме, згортання або розгортання. В свою чергу особливості при довжині хвилі 750 нм пов'язані із міжланцюговими взаємодіями між ланцюгами [17].

Порівнюючи рис.1а та рис. 2 (а-с) можна помітити, що особливості, які були спостережені в даних експериментах для розчину типу I, а саме, нелінійний характер залежності dS/dt та наявність мінімумів на залежності $\tau(\lambda)$ пов'язані із перерозподілом водневих зв'язків як в гідратних оболонках молекул при утворенні пустот, змінюючи петлеподібні конфігурації ланцюга, для подальшого розгортання глобули [3] так і при короткочасних взаємодіях, з виникненням зіркоподібних конфігурацій між полімерними ланцюгами [1]. В дегазованому розчині, як видно з рис.1б та 2 (а-с) в основному, передперехідний процес пов'язаний з незначними змінами навколо гідратних оболонок молекул гідроксипропілметилцелюлози у зв'язку із зменшенням кількості водневих зв'язків та, як наслідок, можливості для ланцюгів змінювати петлеподібні конфігурації. Моделі структури розчину I типу ти розчину II типу, полімерні ланцюги яких утворюють петлеподібні та зіркоподібні конфігурації з водневими зв'язками схематично показано на рис.4, де 1 – полімерний ланцюг, 2 – водневий зв'язок

Наведені на рис.4 модельні структури в розчині будуть впливають також на структуру системи, що утворюється під час переходу «золь-гель». Температурні залежності густини ρ наведені на рис.3 вказують на те, що густина гелю, який утворився із водного розчину гідроксипропілметилцелюлози з вмістом розчинених газів повітря більша за густина гелю, що утворився з дегазованого розчину. Отриманий експериментальний результат пов'язаний із утворенням сітчастої структури різної щільності.

Висновки. Молекулярний механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідрооксипропілметилцелюлози із вмістом розчинених газів повітря пов'язаний із зміною петлеподібних конфігурацій біополімерних ланцюгів за раху-

нок перерозподілу водневих зв'язків в гідратній оболонці молекул та виникненням за рахунок цих зв'язків короточасних зіркоподібних конфігурацій між окремим полімерними ланцюгами.

При фазовому переході «золь-гель» зазначена рідинна система характеризується більшою густиною порівняно із дегазованим розчином, що свідчить про збільшення ступеня розгалуженості ланцюгів між вузлами сітки.

Література

1. *Viride A., Wittgren B., Andersson T., Abrahamse S. et al.* Influence of Substitution Pattern on Solution Behavior of Hydroxypropyl Methylcellulose// *Biomacromolecules*. –2009. –10. –P. 522–529.
2. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Кончанський П., Сафарік І., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А.* Ламелярно-ланцюгові гідрогелі: особливості структури// *Укр. фіз. журн.* –2023. – 68(8). – С. 538-544.
3. *Bulavin L.A., Zabashta Yu.F., Vergun L.Yu. at al.* Nanoclusters and sol–gel transition in water solutions of rigid-chain polymers//*Molecular Crystals and Liquid Crystals*. –2023. –765(1). –P.82-89.
4. *Gruber Chiaregato C., Daniel Bernardinelli O., Shavandi A., Sabadini E., Freitas Siqueira Petri D.* The effect of the molecular structure of hydroxypropyl methylcellulose on the states of water, wettability, and swelling properties of cryogels prepared with and without CaO₂. *Carbohydrate// Polymers*. –2023. – 316. – P. 121029-12039.
5. *Ya-Ling Chiang, Yu-Jen Chang, Yun-Ru Chen, Ing-Shouh Hwang.* Evidence Supporting Enrichment of Dissolved Air Gases near Hydrophobic Macromolecules in Aqueous Solutions// *Langmuir*. – 2025. – 41. –P.285–291.
6. *W. Ludwig Kuhn, Jean-Yves Hihn, Bjørn Winther Solemslie, Ole Gunnar Dahlhaug.* Comparing and combining methods that enhance liquid–gas mass transfer in a batch reactor: Ultrasonic degassing, aeration by gas bubbling, and liquid agitation// *Ultrasonics Sonochemistry*. –2025. – 119. – P.107389-107400.
7. *Venkateshwar Rao Dugyala , Hisay Lama, Dillip K. Satapathy, MadivalaG. Basavaraj.* Role of particle shape anisotropy on crack formation in drying of colloidal suspension// *Scientific Reports*. –2016. –6. –P. 30708-30715.
8. *Savenko V.S., Verbinska G.M., Bulavin L.A.* Computer simulation of evaporation process of nacl aqueous solution// *Укр. фіз. журн.* – 2016. –61(9). –С.818-824.
9. *Nabawia A Abdel-Zaher , Manal TH Moselhey , Osiris W Guirguis.* Optical Studies of Hydroxypropyl Methylcellulose Thin Films Exposed to UV/Ozone//*Journal of Scientific and Engineering Research*. –2016. – 3(2). –P.84-96.
10. *Peng Geng, Ashish Zore , Michael R. Van De Mark .* Investigation of the Evaporation Rate of Water from Colloidal Unimolecular Polymer (CUP) Systems by Isothermal TGA// *Polymers*. –2020. –12. –С.2752-2772.
11. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свечнікова О.С., Кондращенко С.В., Алексєєв С.О., Британ А.В., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А.* Особливості утворення сітки в гелях жорстколанцюгових полімерів// *Укр. фіз. журн.* –2023. – 68(2). –С.132-137.
12. *Josue Addiel Venegas-Sanchez, Motohiro Tagaya , Takaomi Kobayashi* Effect of ultrasound on the aqueous viscosity of several water-soluble polymers// *Polymer Journal*. – 2013. –45. –P.1224–1233.
13. *Saray Perez-Robles , Claudia Carotenuto , Mario Minale.* HPMC Hydrogel Formation Mechanisms Unveiled by the Evaluation of the Activation Energy// *Polymers*. – 2022. – 14. –P.635-647.

14. Yukun Bian, Xiuli Cao, Peng Li and Nanrong Zhao. Understanding chain looping kinetics in polymer solutions: crowding effects of microviscosity and collapse// *Soft Matter*. – 2018. –14. –P.8060-8072.
15. Danel Z., Halun J., Karbowniczek P. Analytical and Numerical Investigation of Star Polymers in Confined Geometries// *Int. J. Mol. Sci.* – 2024-25(17). –P.9561-9578.
16. Jumpei Kida, Keiichi Imato , Raita Goseki, Daisuke Aoki, Masakazu Morimoto, Hideyuki Otsuka. The photoregulation of a mechanochemical polymer scission// *Nature Communications*. –2018. –9. – 3504-3510.
17. Z. Hashim, S. Alomari, W. Alghamdi, R. Altuwirqi, M. Green Optically observed multiple inter-chain interactions in polyblend semiconducting polymer nanoparticles// *RSC.Adv.* – 2017. – 7. –P.48308-48314.

L.Yu. Vergun, A.V. Brytan

Influence of dissolved air gases on the mechanism of the pre-transition process in aqueous solutions of hydroxypropyl methyl cellulose

The pre-transition process in an aqueous solution of hydroxypropylmethylcellulose with a concentration of 1.5 g/l containing dissolved air gases is studied. This process precedes the "sol-gel" phase transition. The relevance of this study is associated with the use of hydrogels based on cellulose derivatives in tissue engineering, modern methods of treating connective tissue injuries, etc. It is hypothesized that dissolved air gases at the stage of the pre-transition process participate in the arrangement of boundary water layers that are part of the hydrated shells around the globules. To confirm this hypothesis, experimental studies were conducted using the following methods, namely, the droplet evaporation method, determination of the light transmission coefficient, and determination of the density of an aqueous solution of hydroxypropylmethylcellulose containing dissolved air gases and a degassed solution. Based on the experimental results obtained, it was established that in the presence of dissolved air gases in the studied solutions, the evaporation rate at the initial stage changes abruptly and is associated with an increase in the interfacial deformation of water. When analyzing the light transmission coefficients of gassed and degassed solutions, it was established that the differences between these solutions are associated with changes in chain configurations and short-term interactions between them. Based on the obtained temperature dependences of the density of the studied solutions, it was concluded that the presence of dissolved air gases affects the change in the degree of density during the formation of the gel structure. Models of the structure of gassed and degassed solutions during the pre-transition process are proposed. The molecular mechanism of the pre-transition process in aqueous solutions of hydroxypropylmethylcellulose containing dissolved air gases has been determined, which is associated with a change in the loop-like configurations of biopolymer chains due to the redistribution of hydrogen bonds in the hydrated shell of molecules and the emergence of short-term star-like configurations between individual polymer chains due to these bonds.

Keywords: *hydroxypropylmethylcellulose, evaporation, density, light transmission coefficient*