

## КЛАСТЕРИЗАЦІЯ В РОЗЧИНАХ ЯК ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ МЕЗОФАЗИ

Ю. Ф. Забашта<sup>1</sup>, В. І. Ковальчук<sup>1</sup>, О. С. Свечнікова<sup>1</sup>, М. М. Лазаренко<sup>1</sup>,  
О. М. Алексєєв<sup>1</sup>, А. В. Британ<sup>1</sup>, Л. Ю. Вергун<sup>1</sup>, Л. А. Булавін<sup>1</sup>

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

(Отримано 30 жовтня 2023 р.; в остаточному вигляді — 23 січня 2024 р.; прийнято до друку — 25 січня 2024 р.;  
опубліковано онлайн — 12 лютого 2024 р.)

Розглянуто механізм утворення кластерів у розчинах полімерів, який спільний для високо- та низькомолекулярних розчинів. Запропоновано фазову діаграму для високомолекулярних розчинів, згідно з якою гель виступає як мезофаза. Вважаємо, що аналогічна діаграма дійсна й для низькомолекулярних розчинів. Відповідно, кластеризацію (появу кластерів у розчинах) розглядаємо як фазовий перехід першого роду, що супроводжується утворенням мезофази. Наявність згаданого переходу підтверджено експериментом з розсіяння світла водним розчином гідроксипропілметилцелюлози.

Уведено модель ідеальної мезофази, характерною ознакою якої є два типи теплових коливань — дрібномасштабних вигинних коливань-ланцюгів та великомасштабних коливань, що поширюються у вигляді поперечних хвиль. Розраховано вільну коливальну енергію в такій моделі.

**Ключові слова:** полімерний розчин, кластеризація, мезофаза, фазовий перехід першого роду.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.28.1602>

### ВСТУП

Як відомо [1], у фізиці розчинів прийнято виділяти два класи: низькомолекулярні та високомолекулярні (полімерні) розчини. Відомо також, що в полімерних розчинах можуть бути два типи структур: золь- та гель-структура [2–4]. У гель-структурі, на відміну від золь-структури, полімерні ланцюги, з'єднуючись між собою на окремих ділянках, які називаються вузлами, утворюють полімерну сітку (каркас). У певному температурному інтервалі розбавлений полімерний розчин можна розглядати як матрицю із золь-структурою, у якій “плавають” кластери, що мають гель-структуру (рис. 1).

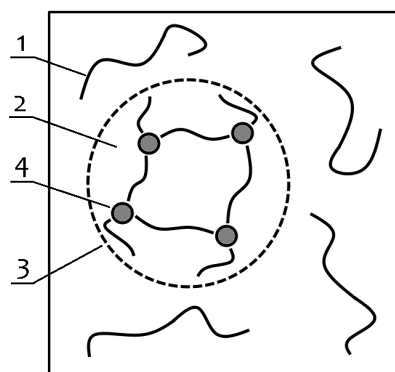


Рис. 1. Схема будови полімерного розчину: 1 — ланцюг, 2 — розчинник, 3 — кластер, 4 — вузол

Fig. 1. Schematic structure of a polymer solution: chain (1), solvent (2), cluster (3), and node (4)

Такі кластери суттєво впливають на властивості полімерних розчинів [5–7]. Кластери наявні й у низькомолекулярних розчинах. У цій праці досліджено ди-

намічне розсіяння світла водними розчинами глюкози. Вимірювання проводили за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern Ltd., Великобританія). Як відомо [8], за використання методу динамічного розсіяння світла розчин розглядають як двокомпонентний континуум. Одна компонента — це розчинник, друга — частинки, з усіх боків оточені розчинником. Згаданий метод дає змогу визначити функцію  $J(d)$  — розподіл розмірів частинок.

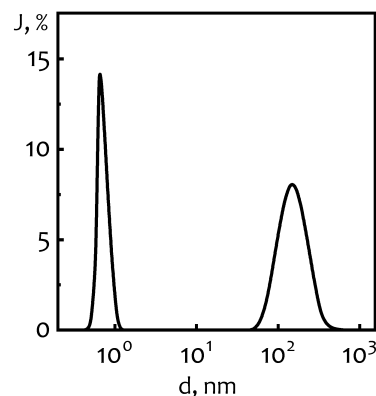


Рис. 2. Розподіл розмірів частинок  $J(d)$ , отриманий для 5% (мас.) водного розчину глюкози при температурі 293 K  
Fig. 2. Distribution of the particle sizes  $J(d)$  obtained for a 5 wt% aqueous glucose solution at a temperature of 293 K

Як приклад, на рис. 2 наведено функцію  $J(d)$  для водного розчину глюкози з концентрацією 50 г/л, отриману за температури 20°C. Аналіз рис. 2 показує, що в дослідженому розчині є два типи частинок: дрібномасштабні (розміром близько нанометра) та великомасштабні (розміром близько сотні нанометрів). Вочевидь, розміром дрібномасштабної частинки є гі-

дродинамічний діаметр молекули глюкози. Велико-масштабні ж частинки є не що інше, як кластери, про які йшлося.

Наявність кластерів у низькомолекулярних розчинах підтверджують також і результати інших досліджень [9–11]. На сьогодні все ще не з'ясоване питання про причини появи кластерів у розчині. Відповіді на це питання намагались окремо для полімерних [2–4] і окремо для низькомолекулярних розчинів [9–11]. Автори цієї праці вважають, що є єдиний спільний для обох згаданих класів розчинів механізм утворення кластерів, який пропонуємо нижче.

### І. ПОЛІМЕРНИЙ ГЕЛЬ ЯК МЕЗОФАЗА

Як відомо [12], ланцюги в розчині за певних умов можуть утворювати полімерний кристал. Саме такому випадку відповідає фазова діаграма, яка поширена в літературі [13–15] і яку в спрощеному вигляді зображено на рис. 3. Для визначеності вважатимемо далі розчинником воду.

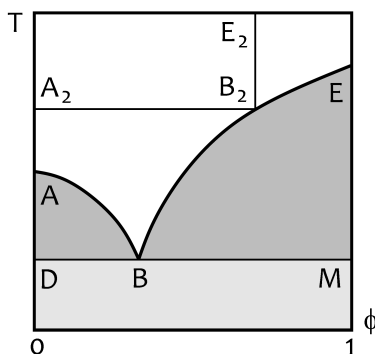


Рис. 3. Фазова діаграма системи “вода–полімер”, що відповідає можливості утворення виключно кристалічних кластерів ( $\phi$  — об’ємна концентрація полімера)

Fig. 3. Phase diagram of the “water–polymer” system corresponding to the formation possibility of exclusively crystalline clusters ( $\phi$  is the polymer volume concentration)

Згідно з рис. 3 ділянка “ $T - \phi$ ” площини ( $T$  — температура,  $\phi$  — відносний об’єм полімера у розчині), що обмежена лінією EBME, є ділянкою співіснування розчину та кристала, тобто в ділянці EBME систему можна розглядати як рівноважний розчин, у якому розташовані кристалічні кластери. З рис. 3 видно також, що наведена фазова діаграма передбачає наявність у системі “вода–полімер” трьох фаз: льоду, полімерного кристала та водного полімерного розчину.

Як відомо [16], кількість фаз  $r$ , які можуть бути в гетерофазній системі, визначається правилом фаз Гіббса

$$r \leq n + 2, \quad (1)$$

де  $n$  — кількість компонент, з яких складається система. У системі, про яку йдеться, компонентами є вода

та полімер, і отже максимальна кількість фаз чотири. Четвертою фазою на додаток до трьох уже згаданих уважатимемо гель. У разі, коли у двокомпонентній системі є чотири фази, фазова діаграма набуває вигляду [13], зображеному на рис. 4.

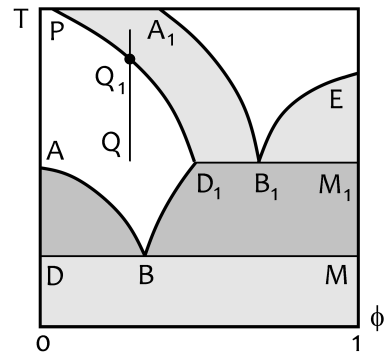


Рис. 4. Фазова діаграма системи “вода–полімер”, що відповідає можливості утворення як кристалічних, так і гелевих кластерів

Fig. 4. Phase diagram of the “water–polymer” system corresponding to the formation possibility of both crystalline and gel clusters

Згідно з рис. 4 полімерний розчин може бути у двох фазових станах: золь-фазі та гель-фазі. Перший — у ділянці, обмеженій лінією  $PQ_1D_1BA$ , другий — у ділянці, розташованій вище від лінії  $A_1B_1E$ . Ділянка, обмежена лінією  $PD_1B_1A_1$ , є ділянкою співіснування обох згаданих фаз. Саме в цій ділянці, будучи в рівновазі, розчин має структуру, зображену на рис. 1. Згідно з фазовою діаграмою, наведеною на рис. 4, золь-гель-перехід є фазовим переходом першого роду. Як відомо авторам, про таку властивість золь-гель-переходу в літературі досі не йшлося.

Пружний модуль зсуву для золь-фази прийнято вважати таким, що дорівнює нулеві, а пружному зсувному модулю  $G$  гель-фази приписують певне ненульове значення [2–4], так що з цього погляду гель-фаза ближча до твердого тіла, ніж золь-фаза. Відповідно гель-фаза займає проміжне положення між золь-фазою та кристалом, заслуговуючи тим самим на назву “мезофаза”.

### ІІ. ФЛУКТУАЦІЇ, ПОВ’ЯЗАНІ З УТВОРЕННЯМ МЕЗОФАЗИ

Проведемо експериментальну перевірку реальності діаграми, зображеної на рис. 4. Під час цього експерименту врахуємо результати праці [17], у якій показано, що в околі температури фазового переходу  $T_0$  мають виникати автохвилі, інтенсивність яких повинна зростати з наближенням температури системи до температури  $T_0$ .

За допомогою нефелометра НФМ [18] дослідили розсіяння світла у водних розчинах гідроксипропіл-метилцелюлози [19]. Визначили залежність від часу  $t$

відносної інтенсивності розсіяного світла

$$\xi(t) = I(t)/I(0), \quad (2)$$

де  $I(t)$ ,  $I(0)$  — інтенсивності розсіяного світла в моменти часу  $t$  та  $t = 0$  відповідно.

Одну з таких залежностей наведено на рис. 5.

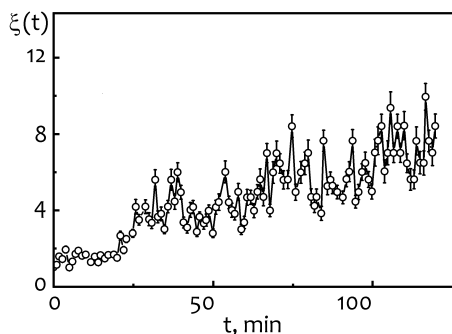


Рис. 5. Часова залежність відносної інтенсивності світла, розсіяного 3% (мас.) водним розчином гідроксипропілметилцелюлози при температурі 323 К

Fig. 5. Time dependence of the relative intensity of light scattered by a 3 wt% aqueous solution of hydroxypropyl methylcellulose at a temperature of 323 K

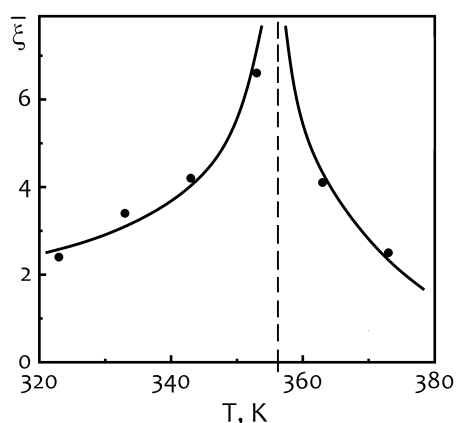


Рис. 6. Температурна залежність середньої відносної інтенсивності світла, розсіяного 3% (мас.) водним розчином гідроксипропілметилцелюлози

Fig. 6. Temperature dependence of the average relative intensity of light scattered by a 3 wt% aqueous solution of hydroxypropyl methylcellulose

Як видно з цього рисунка, величина  $\xi$  з часом знає флуктуацій, які суттєво перевищують похибку експерименту. Аналогічну поведінку  $\xi(t)$  спостерігали й для інших температур. Для набору температурних точок (рис. 6) розраховували середню відносну інтенсивність розсіяного світла

$$\bar{\xi}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \xi(\tau) d\tau. \quad (3)$$

Якщо вважати спостережені флуктуації величини  $\xi(t)$  проявом автохвиль [17], то тоді температуру  $T = 358$  К потрібно розглядати як температуру  $T_0$

деякого фазового переходу. Діаграма, зображена на рис. 3, не передбачає наявності такого переходу, на відміну від діаграми, зображеної на рис. 4, згідно з якою, підвищуючи температуру, тобто рухаючись відповідно до проведеного експерименту уздовж прямої  $QQ_1$ , ми маємо “зустріти” точку фазового переходу  $Q_1$  — переходу із золь-фази в гель-фазу. Отже, результати проведеного експерименту підтверджують реальність фазової діаграми, зображеної на рис. 4.

### III. МЕЗОФАЗА НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ

Ідеться про кластери, які утворюються в ділянці, обмеженій лінією  $A_2B_2E_2$  (рис. 3). Дані, наведені на рис. 2, відповідають саме цій ділянці. Оскільки вона не перетинається з ділянкою  $EBME$  (рис. 3), спостережні кластери не можуть мати кристалічної структури.

Розчинам, як певному типу фізичних систем, мають бути притаманні спільні риси, незалежно від того, є розчин низькомолекулярним чи високомолекулярним. На підставі цієї тези й пам'ятаючи, що кластери високомолекулярних розчинів мають структуру мезофази, уважатимемо, що аналогічна мезофаза утворює структуру кластерів низькомолекулярних розчинів, тобто, що фазовий стан останніх описує фазова діаграма, зображена на рис. 4.

Визначальною рисою мезофази високомолекулярного розчину, як згадувалось, є наявність каркаса, утвореного полімерними молекулами-ланцюгами. За аналогією вважатимемо, що в мезофазі низькомолекулярних розчинів також є каркас, утворений частинками розчиненої речовини з низькою молекулярною масою.

Структура цього каркаса має узгоджуватись із такими фактами:

- 1) каркас мусить охоплювати весь об'єм кластера (за визначенням);
- 2) кластери утворюються в розбавлених розчинах (згідно з рис. 4);
- 3) кластери в цих розчинах займають значну частину об'єму.

Оцінку цієї частини, а водночас і відповідь на питання, за яких концентрацій така оцінка досягається, одержимо, аналізуючи функцію  $J(d)$ , зображену на рис. 2. Позначимо через  $Q_1$  і  $Q_2$  площі під максимумами, що відповідають дрібномасштабним частинкам та кластерам. Як уже згадувалось,  $J(d)$  — розподіл розмірів частинок, а отже,  $\nu = Q_2/(Q_1 + Q_2)$  — відносна кількість кластерів у розчині. Згідно з рис. 2,  $\nu \approx 0.96$  для водного розчину глюкози з концентрацією 50 г/л.

Згідно з переліченими фактами, об'єм, який займають частинки розчиненої речовини в кластері, має бути суттєво меншим за об'єм кластера. Саме така порівняно невелика кількість частинок має утворити каркас кластера, тобто вказані частинки, з'єднуючись одна з одною, мають охопити весь об'єм кластера. Ця

мета може бути досягнута, імовірно, лише за умови, що згадані частинки утворюють ланцюги і каркас є сіткою таких ланцюгів. Отже, кластер — це каркас, у проміжках між ланцюгами якого розташовується розчинник (рис. 7). Оточення кластера за аналогією з високомолекулярним розчином називатимемо золь-фазою.

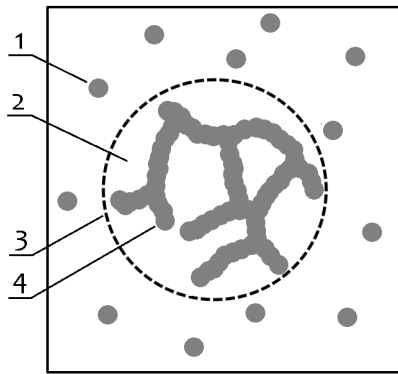


Рис. 7. Схема будови низькомолекулярного розчину: 1 — частинка розчиненої речовини, 2 — розчинник, 3 — кластер, 4 — каркас

Fig. 7. Schematic structure of a low-weight molecular solution: particle of the dissolved substance (1), solvent (2), cluster (3), and framework (4)

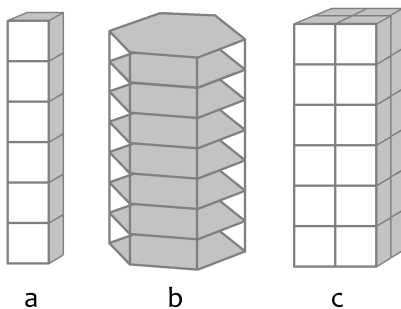


Рис. 8. Розташування частинок у ланцюгу каркаса низькомолекулярної речовини

Fig. 8. Arrangement of particles in the framework chain of a low-weight molecular substance

У поперечному перерізі вказаних ланцюгів можуть бути розташовані одна (рис. 8,а) або декілька частинок (рис. 8,с). Перший варіант реалізується, наприклад, коли в ролі частинки виступає молекула глюкози. У цьому разі площини глюкозних кілець розташовуються паралельно одна до одної (рис. 8,б).

#### IV. МОДЕЛЬ ІДЕАЛЬНОЇ МЕЗОФАЗИ

Уведемо в розгляд поняття “ідеальна мезофаза”, приписавши її каркасу форму кубічної ґратки, у якій ребрами елементарної комірки слугують ланцюги (рис. 9). У реальності (див. рис. 1,7) ланцюги кар-

каса можуть приймати довільні конфігурації. Ланцюги ж ідеальної моделі в стані рівноваги мають одну — прямолінійну конфігурацію, зображену на рис. 8,а.

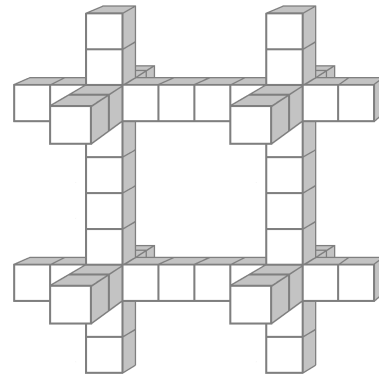


Рис. 9. Каркас ідеальної мезофази  
Fig. 9. Framework of an ideal mesophase

Частинками, з яких складається ланцюг ідеальної мезофази, є або ланки полімерного ланцюга (у високомолекулярному ланцюзі), або частинки розчиненої речовини (у низькомолекулярному розчині). Якщо  $a$  — розмір частинки, а  $m$  — кількість частинок у ланцюзі, то довжина ланцюга

$$\ell = ma. \quad (4)$$

Нехай  $V_{ch} = a^2\ell$  — об’єм полімерного ланцюга, а  $W$  — об’єм, який займає розчинена речовина в елементарній комірці з ребром  $\ell$ . Кількість ланцюгів у комірці є

$$N_{ch} = W/V_{ch}. \quad (5)$$

Об’єм комірки дорівнює  $\ell^3$ , отже відносний об’єм  $\phi$ , зайнятий розчиненою речовиною, визначаємо формулою

$$\phi = W/\ell^3. \quad (6)$$

Для кількості ланцюгів  $n$  в одиниці об’єму маємо рівність

$$n = N_{ch}/\ell^3, \quad (7)$$

яку з урахуванням формул (4)–(6) можна переписати у вигляді

$$n = \phi/V_{ch} = \phi/(ma^3). \quad (8)$$

#### V. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МЕЗОФАЗИ

В ідеальній моделі, зображеній на рис. 9, реалізується тільки одна рівноважна конфігурація ланцюгів. Відповідно в такому наближенні вільна енергія змішування, яка пов’язана з поступальним рухом частинок розчиненої речовини, дорівнює нулеві. Для утворення мезофази ця втрата має бути скомпенсована

зменшенням енергії та змінами вільної коливальної енергії.

Як відомо [13], вільна коливальна енергія  $F$ -системи, що складається з  $N$  зв'язаних частинок, визначається формулою

$$F = k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right), \quad (9)$$

де  $k_B$  — стала Больцмана,  $\hbar$  — стала Планка,  $\omega_j$  —  $j$ -та власна частота коливань системи.

Вважатимемо, що для коливань, які розглядатимуться, виконується умова

$$\frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \ll 1, \quad (10)$$

що дає змогу переписати формулу (9) у вигляді

$$F = k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \frac{\hbar \omega_j}{k_B T}. \quad (11)$$

Розгляньмо, як змінюється характер теплових коливань під час утворення мезофази. Мезофаза з каркасом, зображеним на рис. 9, характеризується просторовими масштабами  $\ell$  та  $a$ . За вибору масштабу  $\ell$  мезофазу можна розглядати як континуум. Позначимо його літерою  $M$ . Континуальну модель золь-фази позначимо літерою  $S$ . Відомо, що в  $S$ -континуумі (як і в будь-якій рідині) можуть поширюватися тільки поздовжні хвилі. Як уже згадувалось, мезофаза утворюється в розбавлених розчинах. Невелика концентрація розчиненої речовини суттєво не змінює порівняно з  $S$ -континуумом об'ємного модуля пружності  $M$ -континуума. Відповідно суттєво не відрізнятимуться й характеристики поздовжніх хвиль в обох континуумах.

Наявність каркаса в мезофазі приводить до того, що  $M$ -континуум не є вже рідиною (у реологічному розумінні цього слова) — його зсувний модуль пружності відрізняється від нуля. Відповідно в  $M$ -континуумі (на відміну від  $S$ -континуума) мають бути теплові коливання, що поширюються у вигляді поперечних хвиль. Очевидно, що йдеться про великомасштабні коливання — за вибору розміру  $\ell$  як масштабу для найменшої довжини  $\lambda_0$  відповідних хвиль маємо оцінку

$$\lambda_0 \approx 2\ell. \quad (12)$$

За вибору масштабу  $a$  справу маємо вже із сукупністю ланцюгів, оточених рідиною. Рідину виключимо з розгляду, використовуючи поняття приєднаної маси [20] і відповідно приписуючи густині ланцюгів значення, підвищене порівняно з дійсним.

Як видно з рис. 9, коливання, що відбуваються в ланцюгах, повинні мати значне відбивання від вузлів ґратки. Нехтуючи проходженням цих коливань крізь вузли, вважатимемо, що коливання локалізовані в межах ланцюгів. За визначенням, у ланцюзі можуть поширюватися поздовжня та дві вигинні хвилі. Частоти

поздовжніх коливань суттєво менші за частоти вигинних, тому внесок останніх у вільну коливальну енергію набагато вагоміший, як це видно з формули (11). Розрахуємо цей внесок.

Дисперсійне співвідношення для вигинних коливань має вигляд [21]

$$\omega_j = \beta q_j^2, \quad (13)$$

де  $q_j$  — хвильове число  $j$ -го коливання, що записуємо як рівність

$$q_j = \pi j / \ell, \quad (14)$$

а  $\beta$  визначаємо виразом

$$\beta = \sqrt{\alpha / \rho}, \quad (15)$$

де  $\alpha$  — вигинна жорсткість каркаса,  $\rho$  — його густина.

Підставляючи співвідношення (13) у формулу (11) і зважаючи на дві вигинні хвилі, отримуємо для вільної коливальної енергії ланцюга формулу

$$F = 2k_B T \sum_{j=1}^m \eta_j, \quad \eta_j = \ln \frac{\hbar \beta q_j^2}{k_B T}. \quad (16)$$

Вочевидь, у формулі (16) можна перейти від підсумовування до інтегрування за умови

$$|\eta_j - \eta_{j\pm 1}| \ll |\eta_j|, \quad (17)$$

тобто

$$F = 2k_B T \int_1^m \ln \frac{\hbar \beta q(j)^2}{k_B T} dj, \quad (18)$$

де  $q(j)$  — функція, що є лівою частиною рівності (14). Виконуючи в інтегралі (18) заміну змінних згідно з (14), одержимо

$$F = \frac{2\ell}{\pi} k_B T \int_{\pi/\ell}^{\pi/a} \ln \frac{\hbar \beta q^2}{k_B T} dq. \quad (19)$$

Результатом інтегрування в (19) за умови  $m \gg 1$  буде вираз

$$F = 2m k_B T \ln \frac{\hbar \beta \pi^2}{k_B T a^2}. \quad (20)$$

Відповідно для питомої вільної коливальної енергії  $f$  маємо

$$f = nF / \rho. \quad (21)$$

Підставляючи (8), (20) у формулу (21), отримуємо

$$f = \frac{2\phi k_B T}{\rho a^3} \ln \frac{\hbar \beta \pi^2}{k_B T a^2}. \quad (22)$$

Оцінимо величину  $f$  за температури  $T = 300\text{K}$  для полімерної мезофази — геля. Здатність геля протидіяти зсувним пружним деформаціям, яка підтверджується поширенням у гелі поперечних хвиль, завдячує

своїм існуванням опору, який здійснюють ланцюги їхньому вигині. Інакше кажучи, між величинами  $G$  та  $\alpha$  має бути зв'язок. Зважаючи на їхню розмірність, маємо наближене співвідношення

$$\alpha \approx Ga^2. \quad (23)$$

Запозичивши із [22] оцінку  $G \approx 10^4 \text{Па}$  і приймаючи  $a \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{м}$ ,  $\rho \approx 10^3 \text{кг/м}^3$ , для  $f$  з (22) отримуємо  $f \approx -6 \cdot 10^2 \phi \text{кДж/кг}$ . Отже, для розбавлених розчинів, тобто за  $\phi \sim 10^{-2}$ , маємо оцінку  $|f| \sim 10 \text{кДж/кг}$ . Вочевидь, такою самою має бути й питома теплота переходу. Ця обставина, якщо користуватися термінологією, прийнятою у [23], є підставою для того, щоб віднести золь-гель-перехід (та й узагалі перехід “золь-мезофаза”) до слабких фазових переходів першого роду.

## VI. ВИСНОВКИ

У двокомпонентній системі “розчинник-розчинена речовина” може бути чотири фази: чистий розчинник, чиста розчинена речовина та дві фази, у яких може перебувати розчин: золь-фаза та мезофаза. У золь-фазі частинки (або молекули) розчиненої речовини відокремлені одна від одної, у мезофазі згадані частинки (молекули), з'єднуючись одна з одною, утворюють каркас. Структурною одиницею каркаса є ланцюг. Для високомолекулярних розчинів такими структурними одиницями є полімерні ланцюги. У

низькомолекулярних розчинах ланцюг є лінійною послідовністю з'єднаних між собою частинок розчиненої речовини.

Наявність каркаса в мезофазі спричиняє появу в мезофазі нових, порівняно із золь-фазою, типів теплових коливань: це дрібномасштабні вигинні коливання ланцюгів та великомасштабні коливання, що поширюються у вигляді поперечних хвиль.

У високомолекулярних розчинах мезофаза є гелем.

Мезофаза – проміжна фаза між золь-фазою та чистою розчиненою речовиною.

У певному інтервалі концентрацій та температур золь-фаза та мезофаза співіснують. У цьому разі розчин переважно є золь-фазною матрицею, у якій розташовані кластери мезофази.

За такої умови кластеризація (утворення кластерів як у високомолекулярних, так і в низькомолекулярних розчинах) є фазовим переходом першого роду – переходом із золь-фази в мезофазу. Останній належить до категорії слабких переходів першого роду.

## VII. ПОДЯКИ

Робота була підтримана Міністерством освіти і науки України в межах проєктів “Молекулярні механізми фізичних процесів, які визначають застосування гідрогелів у військово-медичних технологіях” (№ 0123U101955) та “Фазові переходи та кінетичні властивості молекулярних систем з просторовими нанонеоднорідностями, актуальних для екологічної безпеки і медицини” (№ 0122U001972).

- 
- [1] G. R. Strobl, *Condensed Matter Physics: Crystals, Liquids, Liquid Crystals, and Polymers* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [2] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979).
- [3] A. R. Khokhlov, A. Yu. Grosberg, V. S. Pande, *Statistical Physics of Macromolecules* (American Institute of Physics, 1994).
- [4] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics* (Oxford University Press, 2003).
- [5] V. I. Kovalchuk, *Condens. Matter Phys.* **24**, 43601 (2021); <https://doi.org/10.5488/CMP.24.43601>.
- [6] Yu. F. Zabashta, V. I. Kovalchuk, L. A. Bulavin, *Ukr. J. Phys.* **66**, 978 (2021); <https://doi.org/10.15407/ujpe66.11.978>.
- [7] V. I. Kovalchuk, O. M. Alekseev, M. M. Lazarenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **14**, 01004 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01004](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01004).
- [8] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Dover Publications, 2000).
- [9] T. Koch, G. R. Strobl, B. Stühn, *Polymer* **34**, 1988 (1993); [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90452-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90452-G).
- [10] N. D. Afify, C. A. Ferreira-Rangel, M. B. Sweatman, *J. Phys. Chem. B* **126**, 8882 (2022); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04489>.
- [11] B. Ahn, L. Bosetti, M. Mazzotti, *Cryst. Growth Des.* **22**, 661 (2022); <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01193>.
- [12] *Handbook of Polymer Crystallization*, edited by E. Piorkowska, G. C. Rutledge (John Wiley & Sons, 2013).
- [13] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics: Course of Theoretical Physics, Vol. 5* (Butterworth-Heinemann, 1980).
- [14] M. Hess, B. L. López, *Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals* (Springer, New York, 1998).
- [15] R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, E. Nies, *Polymer Phase Diagrams: A Textbook* (Oxford University Press, 2001).
- [16] J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1: Thermodynamics* (Dover Publications Inc., 1961).
- [17] A. N. Alekseev *et al.*, *Opt. Spectrosc.* **128**, 74 (2020); <https://doi.org/10.1134/S0030400X20010038>.

- [18] В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Физико-химические методы анализа* (Наука, Москва, 1964).
- [19] *Metolose* (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd, Japan); <http://www.metolose.jp/en/industrial/metolose.html>.
- [20] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics: Course of Theoretical Physics, Vol. 6* (Butterworth-Heinemann, 1987).
- [21] L. D. Landau, L. P. Pitaevskii, A. M. Kosevich, E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity: Course of Theoretical Physics, Vol. 7* (Butterworth-Heinemann, 1986).
- [22] *Physical Acoustics: Principles and Methods*, edited by W. P. Mason, (Academic Press, 2013).
- [23] P.-G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, 1993).

CLUSTERIZATION IN SOLUTIONS AS A PROCESS OF MESOPHASE FORMATION

Yu. F. Zabashta, V. I. Kovalchuk, O. S. Svechnikova, M. M. Lazarenko, O. M. Alekseev,  
A. V. Brytan, L. Yu. Vergun, L. A. Bulavin  
*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64/13, Volodymyrs'ka St., Kyiv, UA-01601, Ukraine*

The article examines the mechanism responsible for cluster formation in polymer solutions, a phenomenon observed in both high- and low-molecular solutions. In a two-component “solvent-solute” system, four phases can exist: pure solvent, pure solute, and two phases for the solution (sol phase and mesophase) In the sol phase, the particles (or molecules) of the solute are separated from each other, while in the mesophase, these particles (molecules) combine to form a framework. The chain serves as the structural unit of this framework. In high molecular weight solutions, the structural units are polymer chains. In low molecular weight solutions, a chain represents a linear sequence of solute particles connected to each other.

A phase diagram is proposed for high molecular weight solutions, wherein the gel acts as a mesophase. The mesophase is an intermediate phase between the sol phase and the pure solute phase. In a specific range of concentrations and temperatures, the sol phase and mesophase coexist, resulting in a sol-phase matrix containing clusters of the mesophase. It is generally accepted that the aforementioned phase diagram is also applicable to low molecular weight solutions.

Accordingly, the formation of clusters in solutions, known as clustering, is regarded as a first-order phase transition accompanied by the emergence of a mesophase. The existence of this transition was experimentally verified through light scattering by an aqueous solution of hydroxypropyl methylcellulose.

A model of an ideal mesophase is proposed, characterized by the presence of two types of thermal oscillations in its framework. These are small-scale bending oscillations of chains and large-scale oscillations that propagate in the form of transverse waves.

Based on the principles of statistical physics and elasticity theory, a formula for the free vibrational energy  $f$  is derived for the proposed model. Numerical evaluation of  $f$  leads to the conclusion that clustering (the formation of clusters in both high and low molecular weight solutions) is a first-order phase transition, i.e., a transition from the sol phase to the mesophase. This type of phase transition falls into the category of weak first-order phase transitions.

**Key words:** polymer solution, clustering, mesophase, first-order phase transition.