

## Доменная структура триацетата целлюлозы

© Д.В. Новиков<sup>1</sup>, А.Н. Красовский<sup>2</sup>, С.С. Мнацаканов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru, alex-krasovski@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2011 г.)

Методом электронной микроскопии изучена топология поверхности пленок, полученных из растворов триацетата целлюлозы. Установлена доменная структура физической сетки макромолекул (перколяционного кластера) с максимальным размером  $L \approx 30$  nm областей локального ориентационного порядка. С ростом объемной доли  $\Omega$  кластера до критического значения  $\Omega = 0.91$  происходит переупаковка доменов, связанная с уменьшением параметра  $\Omega$ , бифуркацией удвоения величины  $L$  и формированием областей дальнего ориентационного порядка — мезофазы полимера.

### 1. Введение

Триацетат целлюлозы (СТА) относится к жесткоцепным полимерам с большим числом  $N$  элементарных звеньев цепи, составляющих статистический сегмент Куна ( $N = 35$ ) [1].

В растворе СТА формируются анизотропные агрегаты макромолекул, и при повышении концентрации раствора реализуется лиотропное жидкокристаллическое состояние [2]. При переходе от раствора полимера к пленке следует ожидать образования доменов — областей локального ориентационного порядка, образующихся в результате агрегации сегментов макромолекул [3].

В настоящей работе методом электронной микроскопии (ЕМ) исследована топология поверхности пленок СТА, полученных из растворов полимера. Использована модель фрактальных кластеров применительно к анализу ЕМ-изображений декорирующих наночастиц золота. Данная модель позволяет установить взаимосвязь параметров ближнего и дальнего порядка в твердом теле, что было показано нами ранее [4,5] при изучении флуктуаций плотности в пленках гибкоцепного полимера — атактического полистирола.

Цель работы — обнаружение доменной структуры СТА и установление закономерностей ее трансформации при вариации концентрационного режима получения пленок.

### 2. Методика эксперимента

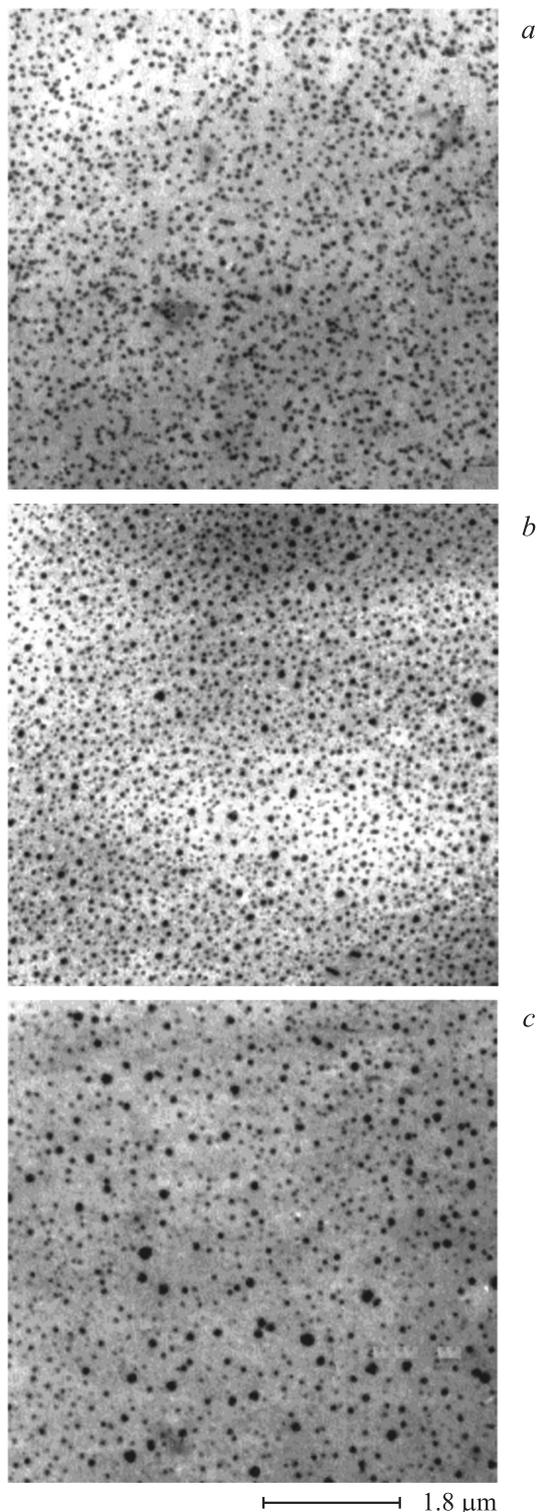
Изучен промышленный образец СТА („Свема“, Шостка, Украина), полученный гетерогенным способом [6], со степенью полимеризации  $370 \pm 30$  и содержанием связанной уксусной кислоты 61.9% (по данным инфракрасной (IR) спектроскопии [2]). Полимерные пленки толщиной 100  $\mu\text{m}$  получены на плоском стекле из растворов СТА в смеси метилхлорид — этанол (9 : 1) в области концентрации  $c = 7\text{--}10$  mass%.

Препарирование образцов для ЕМ осуществлялось по методике [4] путем предварительной активации „воздушной“ поверхности пленок бромной водой с последующим вакуумным термическим напылением золота и получением опорной угольной реплики. Молекулярные комплексы брома с карбонильными группами СТА служили активными центрами образования декорирующих наночастиц золота [7]. Действительно, плотность распределения наночастиц флуктуирует вдоль поверхности образцов (рис. 1), причем средняя плотность зависит от концентрационного режима получения пленок СТА.

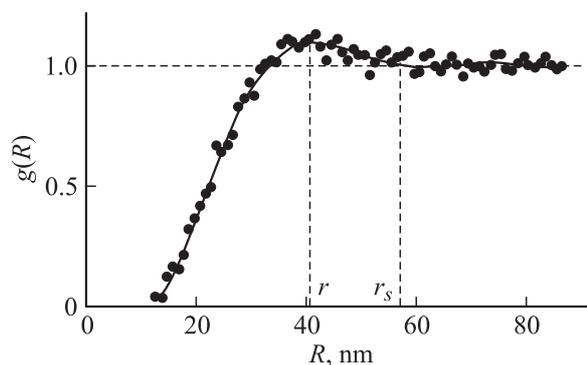
Для расчета доли  $\Omega$  поверхности, занимаемой наночастицами золота, использована модель окружностей с центрами в наночастицах. В данной модели параметр  $\Omega$  определяется как относительная площадь, занятая окружностями радиуса  $r_s/2$  [5], где  $r_s$  — радиус „координатной сферы“ [8], ограниченной первым пиком радиальной функции  $g(R)$  распределения частиц (рис. 2).

Для исследованных образцов пленок СТА функции  $g(R)$  наночастиц золота за первым пиком быстро приближаются к единице (рис. 2); следовательно, корреляционный радиус  $\xi$  флуктуаций плотности сравним по величине с наиболее вероятным расстоянием  $r$  между частицами ( $\sim 40$  nm). Поэтому для более детального анализа пространственного распределения флуктуаций использована наложенная на микрофотографию квадратная решетка с расстоянием между узлами  $l = 10$  nm. При этом помечались узлы решетки, находящиеся от наночастиц золота на расстоянии  $\leq r_s/2$ . Такие помеченные узлы формируют перколяционный кластер на квадратной решетке, и занимаемая ими доля узлов решетки соответствует доле  $\Omega$  поверхности, занимаемой наночастицами золота. В настоящей работе полагается соответствие распределения плотности помеченных узлов на квадратной решетке распределению плотности самоподобной физической сетки макромолекул (перколяционного кластера). Такое соответствие обосновано масштабно-инвариантным характером надмолекулярной структуры полимера и прочной связью наночастиц золота с макромолекулами СТА [7].

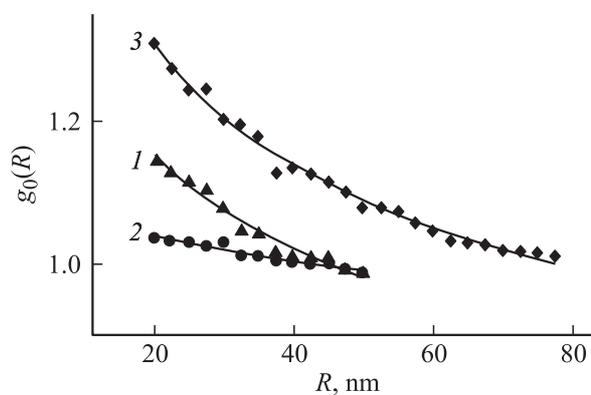
Для построения полной корреляционной функции  $h(R)$  физической сетки макромолекул использовалась радиальная функция  $g_1(R)$  распределения плотности



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок СТА, полученных из растворов в смеси метилхлорид–этанол. Концентрация  $c = 7$  (a), 9 (b), 9.5 mass% (c).



**Рис. 2.** Функция  $g(R)$  декорирующих наночастиц золота на поверхности пленки СТА. Концентрация = 9 mass%.



**Рис. 3.** Радиальные функции  $g_0(R)$  распределения плотности упаковки макромолекул на поверхности пленок СТА. Концентрация  $c = 7$  (1), 9 (2), 9.5 mass% (3).

кластера помеченных узлов решетки, рассчитанная с шагом  $2l$ . Функция  $h(R)$  получается из функции  $g_1(R)$  после вычета радиальной функции  $g_2(R)$  распределения плотности узлов квадратной решетки (периодического фона):  $h(R) = g_1(R) - g_2(R)$ , при этом функция  $g_2(R)$  рассчитывается с тем же шагом ( $2l$ ), что и  $g_1(R)$ . Функция  $h(R)$  связана с радиальной функцией  $g_0(R)$  распределения плотности упаковки макромолекул:  $g_0(R) = h(R) + 1$  [8].

### 3. Результаты и их обсуждение

На масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  флуктуаций плотности физической сетки макромолекул в пленках СТА радиальные функции  $g_0(R)$  подчиняются степенному закону (рис. 3), что позволяет использовать модель фрактального кластера [9], для которого  $g_0(R) \simeq (D/2\Omega)(R/R_0)^{D-2}$ , где  $R_0$  — радиус инерции „простой“ частицы кластера и  $D$  — его фрактальная размерность [4]. С помощью функций  $g_0(R)$  определены значения  $R_0$  и  $D$ , а также параметр  $\xi$  по условию  $g_0(\xi) = 1$  [8] (см. таблицу).

Параметры кластерной структуры пленок СТА

$c$ , mass%	$\Omega$ ( $\pm 0.02$ )	$\xi$ , nm ( $\pm 10\%$ )	$D$ при $R < \xi$ ( $\pm 0.02$ )	$L$ , nm	$R_0$ , nm	$\xi/R_0$	$n$	
							$R < L$	$R > L$
7	0.68	43	1.82	29	9	4.8	$0.52 \pm 0.03$	$5.6 \pm 0.7$
8	0.78	38	1.85	26	12	3.2	$0.55 \pm 0.06$	$6 \pm 1$
8.5	0.84	43	1.90	27	14	3.1	$0.46 \pm 0.03$	$3 \pm 1$
9	0.92	42	1.95	30	16	2.6	$0.54 \pm 0.05$	$6.7 \pm 0.7$
9.5	0.74	70	1.8	60	28	2.5	$0.97 \pm 0.07$	$4.8 \pm 0.5$

Данные таблицы показывают, что с ростом концентрации  $c$  раствора СТА радиус  $R_0$  „простой“ частицы в пленках увеличивается, а объемная доля  $\Omega$  кластера изменяется экстремально. Максимум  $\Omega \approx 0.91$ , достигаемый при  $c^* = 9$  mass%, соответствует плотной упаковке частиц на плоской решетке [8]. Концентрация  $c^* = 9$  mass% по данным [2] отвечает образованию в растворе СТА непрерывной флуктуационной сетки зацеплений макромолекул (бесконечного кластера). При  $c > 9$  mass% параметры  $R_0$  и  $\xi$  в пленках СТА скачком возрастают, а величина отношения  $\xi/R_0$  изменяется незначительно.

Полная корреляционная функция  $h(R)$  распределения плотности физической сетки макромолекул в пленках СТА имеет вид, типичный для состояний с „промежуточным“ порядком в системах с кооперативными явлениями [8]:  $h(R) \sim R^{-n} \exp(-R/\xi)$ , и линеаризуется в координатах, представленных на рис. 4. Индекс  $n$  в предэкспоненте функции  $h(R)$  зависит от мерности решетки и природы сил взаимодействия [8]. В пленках СТА он изменяется скачком на некотором масштабе  $L$  (см. таблицу): от 0.5–1 ( $R < L$ ) до 3–7 ( $R > L$ ). Величину  $L$  можно соотнести с максимальным размером доменов, так как при  $R > L$  с ростом  $R$  корреляции плотность–плотность спадают существенно быстрее. Значение  $L \approx 30$  nm (см. таблицу) согласуется с величиной сегмента Куна для эфиров целлюлозы (20–30 nm [1]).

Таким образом, можно предложить структурную модель пленок СТА в виде физической сетки макромолекул (перколяционного фрактального кластера), узлами которой являются домены радиуса  $R_0$  или агрегаты ориентированных сегментов. Такая модель подтверждается данными малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [10]. Например, для пленки СТА (степень полимеризации 300), полученной из 10 mass% раствора полимера в смеси метилхлорид–этанол, угловая зависимость интенсивности  $I(\theta)$  рассеяния в области  $\theta < 15'$  имеет вид  $I(q) \sim q^{-D}$ , где  $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$  — длина вектора рассеяния,  $D$  — фрактальная размерность рассеивающих частиц. В двойных логарифмических координатах зависимость  $I(\theta)$  состоит из двух прямолинейных участков (рис. 5), для которых  $D_1 = 2.5 \pm 0.2$  при  $\theta < 8'$  (для физической сетки макромолекул) и  $D_2 = 1.7 \pm 0.1$  при  $\theta > 8'$  (для доменов).

Важной характеристикой анизотропии формы доменов является отношение  $2R_0/L$ , которое для изотропного образования должно быть близким к единице. В пленках, полученных из растворов СТА вблизи  $c^* = 9$  mass%, при плотной упаковке частиц состояние доменов близко

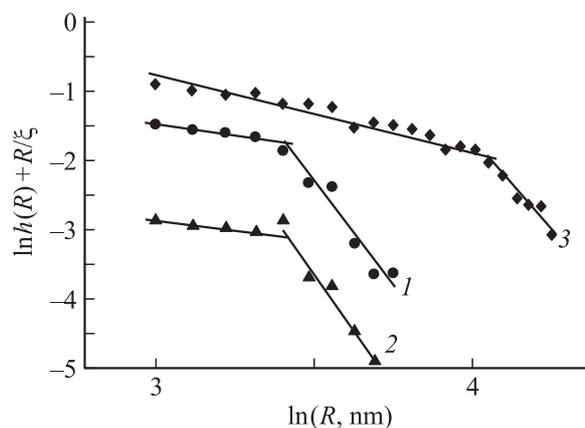


Рис. 4. Линеаризация функций  $h(R)$  для пленок СТА. Концентрация  $c = 7$  (1), 9 (2), 9.5 mass% (3).

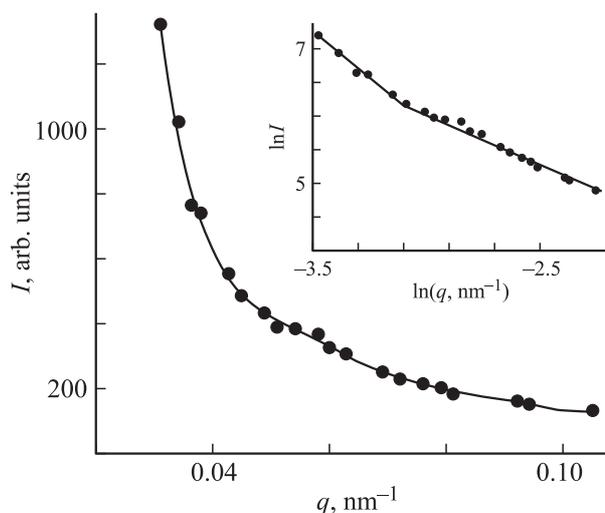


Рис. 5. Зависимость интенсивности  $I$  малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от длины вектора рассеяния  $q$  в обычных и двойных логарифмических координатах (на вставке) для образца пленки СТА (по данным работы [10]).

к изотропному, однако отклонения от  $c^*$  в растворе повышают анизотропию формы доменов (см. таблицу).

Особый интерес представляет переупаковка доменов в пленках, полученных из растворов СТА при  $c > c^*$ . По данным вискозиметрии [2] и ИР-спектроскопии [11] в растворе в этих условиях формируется лиотропная фаза СТА. Переупаковка доменов связана с бифуркацией удвоения их размера, а также с уменьшением плотности  $\Omega$  распределения частиц. При этом на масштабе  $R < L$  происходит увеличение индекса  $n$  функции  $h(R)$  от  $\sim 0.5$  до  $\sim 1$  (см. таблицу). Отметим, что индекс  $n = 0.5$  соответствует предсказаниям теории Орнштейна–Цернике для корреляционной функции  $h(R)$  в двумерной системе изинговых спинов, формирующих дискретные домены выше критической температуры перехода порядок→беспорядок [8]. В свою очередь индекс  $n = 1$  отвечает классической функции  $h(R)$  Орнштейна–Цернике в случае объемных взаимодействий в кооперативной системе [8]. Следует полагать, что трансформация функции  $h(R)$  на масштабе  $R < L$  в нашем случае связана с изменением топологии участков локализации упорядоченных сегментов СТА и переходом от дискретных доменов к протяженным областям дальнего ориентационного порядка. Действительно, в результате бифуркации удвоения размера  $L$  доменов отношение  $L/\xi$  приближается к единице (рис. 4, см. таблицу). Таким образом, переупаковка доменов приводит к изменению ближнего порядка, связана с потерей доменами своей индивидуальности и отражает формирование однородного и непрерывного кластера мезофазы СТА.

Параметр  $\xi/R_0$  физической сетки макромолекул в пленках СТА уменьшается с ростом концентрации раствора (см. таблицу). Вблизи  $c^*$  достигается значение  $\xi/R_0 \approx e$ , где  $e$  — основание натурального логарифма. Согласно [12,13], такое значение параметра  $\xi/R_0$  соответствует термодинамически равновесной структуре кластеров частиц, распределение по размеру которых задано максимумом конфигурационной энтропии или термодинамической вероятности флуктуаций энергии при постоянном объеме.

#### 4. Заключение

При изменении концентрации  $c$  раствора структура пленок СТА эволюционирует аналогично структуре агрегатов макромолекул в растворе. В растворе СТА с ростом параметра  $c$  происходит последовательный переход от изолированных цепей к дискретным анизотропным агрегатам макромолекул и далее к бесконечному кластеру макромолекул (при  $c = c^*$ ) и лиотропной фазе СТА.

Эволюция кластерной структуры раствора отображается в твердом состоянии полимера при переходе от неоднородной физической сетки зацеплений макромолекул, узлами которой являются анизотропные домены, к плотной и однородной упаковке доменов, формируемой из раствора полимера при  $c = c^*$ .

В результате бифуркационного изменения ближнего порядка в пленках СТА, сформированных при  $c > c^*$ , осуществляется переход к мезофазе, содержащей области дальнего ориентационного порядка. На поверхности пленок такой переход фактически сопряжен с изменением физической размерности системы от двух до трех.

#### Список литературы

- [1] В.Н. Цветков. Жесткоцепные полимерные молекулы. Наука, Л. (1986). 380 с.
- [2] А.Н. Красовский, Д.Н. Поляков, С.С. Мнацаканов. Высокомолекуляр. соединения А **37**, 1551 (1995).
- [3] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). 432 с.
- [4] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 364 (2007).
- [5] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ. **53**, 2242 (2011).
- [6] Г.И. Брагинский, С.К. Кудрна. Технология основы кинофотопленок и магнитных лент. Химия, Л. (1970). 380 с.
- [7] Д.В. Новиков, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов. ЖПХ **78**, 306 (2005).
- [8] J.M. Ziman. Models of disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p. [Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 529 с.].
- [9] J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.–London (1988). 260 p [Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с.].
- [10] Д.В. Новиков. Автореф. докт. дис. СПбГТИ, СПб. (2009). С. 10.
- [11] А.Н. Красовский, Д.Н. Поляков, В.Г. Баранов, С.С. Мнацаканов, А.В. Варламов. Высокомолекуляр. соединения А **33**, 1228 (1991).
- [12] H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. J. Chem. Phys. **107**, 8697 (1997).
- [13] Х.Г. Килиан, В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов. ФТТ. **43**, 2107 (2001).