

Фрактальная решетка наноглобул желатина

© Д.В. Новиков¹, А.Н. Красовский²

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

² Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения, Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2012 г.)

Методом электронной микроскопии изучена глобулярная структура полимерных покрытий на стекле, полученных из мицеллярных растворов желатина в системе изооктан–вода–(бис-2-этилгексил) сульфосукцинат натрия. Показано, что увеличению среднего размера глобул сопутствует формирование в покрытии суперпозиции фрактальной решетки наноглобул и периодической физической сетки зацеплений макромолекул. Устойчивость такой системы типа „жидкость в твердом теле“ ограничена распадом глобул и образованием однородной сетчатой структуры покрытия.

1. Введение

В работе [1] показано, что переход клубок–глобула реализуется в растворах желатина (Gel) в микроэмульсиях (ME) типа „вода в масле“ [2], в частности, в системе изооктан–вода–(бис-2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (AOT). Плотность звеньев макромолекул Gel в водной капле ME зависит от молекулярной массы M полимера, температуры T и радиуса R_d капли, зависящего от молярного отношения $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ [1]. Для заданных параметров M , T и ω_0 глобулярному состоянию макромолекул в водных каплях отвечает определенный интервал Δc значений концентрации c полимера в мицеллярном растворе. Отметим, что для образцов Gel с $M \approx 10^5$ среднеквадратичное расстояние $\langle h^2 \rangle_0^{1/2}$ между концами цепи превышает $2R_d$ ($\omega_0 < 55$, $T = 298 \text{ K}$) [1]. По этой причине макромолекулы лишь частично включены в водные капли, что уменьшает подвижность капель и тем самым повышает кинетическую (агрегативную) устойчивость ME [2].

При прочих равных условиях концентрация мицеллярного раствора должна предопределять распределение глобул по размерам. Увеличение среднего размера глобул с ростом c происходит как за счет повышения степени заполнения водных капель ME макромолекулами Gel, так и за счет слияния капель [2]. При увеличении c процесс коалесценции капель замедляется вследствие уменьшения их подвижности, и поэтому концентрация глобул в ME должна приближаться к некоторому стационарному, не зависящему от c значению. В стационарных условиях должен изменяться характер функции распределения глобул по размерам за счет самоорганизации системы [3]. Превышение концентрацией c критического значения c^* приводит к распаду глобул и образованию мицеллярного геля [1].

В работе [4] методом электронной микроскопии установлено, что наноглобулы Gel могут быть получены в покрытиях, сформированных на подложке из ми-

целлярных растворов полимера. Глобулярная структура раствора при $c < c^*$ отображается в твердом теле суперпозицией наноглобул и кластеров — агрегатов макромолекул Gel. Переходу в гель при $c > c^*$ отвечает формирование в покрытии однородной физической сетки зацеплений макромолекул.

В настоящей работе обоснованы условия образования и распада в полимерном покрытии пространственной квазирешетки наноглобул Gel, возникающей за счет самоорганизации глобулярной структуры мицеллярного раствора на пороге гелеобразования. Подробно изучены статистические свойства и структура физической сетки зацеплений макромолекул в покрытиях, полученных при вариации концентрации мицеллярного раствора Gel. С помощью электронной микроскопии получены корреляционные функции типа „плотность–плотность“, исследована фрактальная природа и рассчитаны параметры ближнего и дальнего порядка сетчатого полимера.

2. Методика эксперимента

Нами использовался образец Gel с $M = 10.3 \cdot 10^4$ („Rousselot“, Франция), представляющий собой узкую фракцию оссеина, не содержащую олигопептиды. Полимерные покрытия толщиной 4–6 μm были получены на стекле при 298 K из растворов Gel концентрацией 1–3.6 $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$ в системе изооктан–вода–AOT. Гомогенная ME ($\omega_0 = 40$), приготовленная по методике [1], предварительно прогревалась при 310 K в течение 30 min. Покрытия сушились на воздухе в течение трех суток и промывались изооктаном для удаления избытка AOT.

Препарирование образцов для электронной микроскопии осуществлялось путем вакуумного термического декорирования поверхности хлоридом серебра и получением угольной реплики. В качестве центров зародышеобразования декорирующих наночастиц AgCl служили аминные и карбоксильные группы Gel [4].

На электронных микрофотографиях (рис. 1) можно выделить две размерные фракции наночастиц AgCl — мелких, диаметром 3–5 нм, и крупных, диаметром 7–50 нм. Изображения крупных частиц имеют более высокую оптическую плотность. Согласно [4], мелкая фракция частиц отображает кластеры или агрегаты мак-

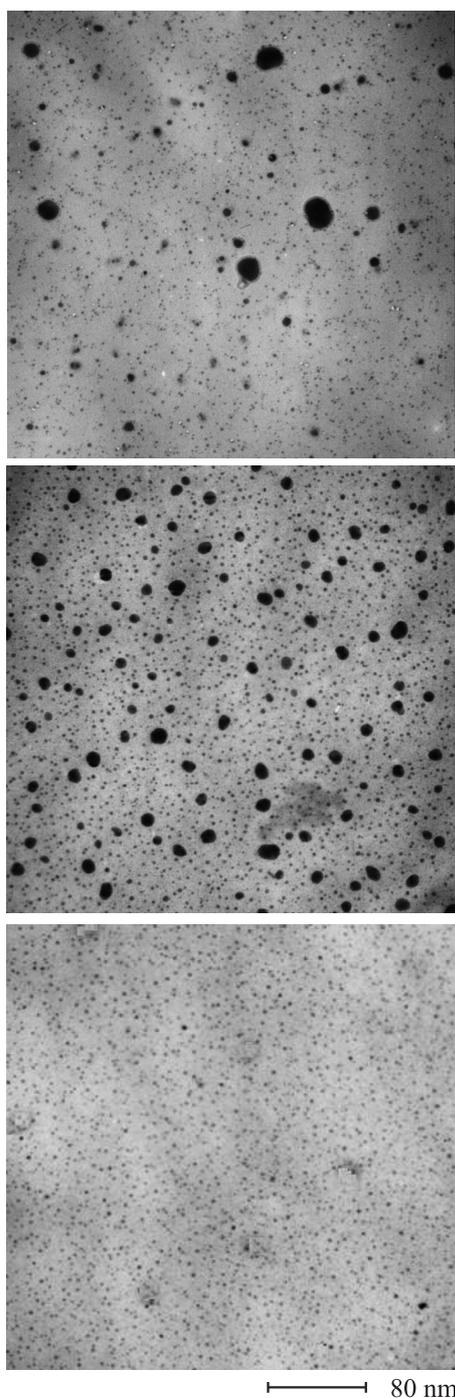


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц AgCl на поверхности покрытий, полученных из мицеллярных растворов с концентрацией $c = 1$ (a), 3 (b) и $3.6 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (c).

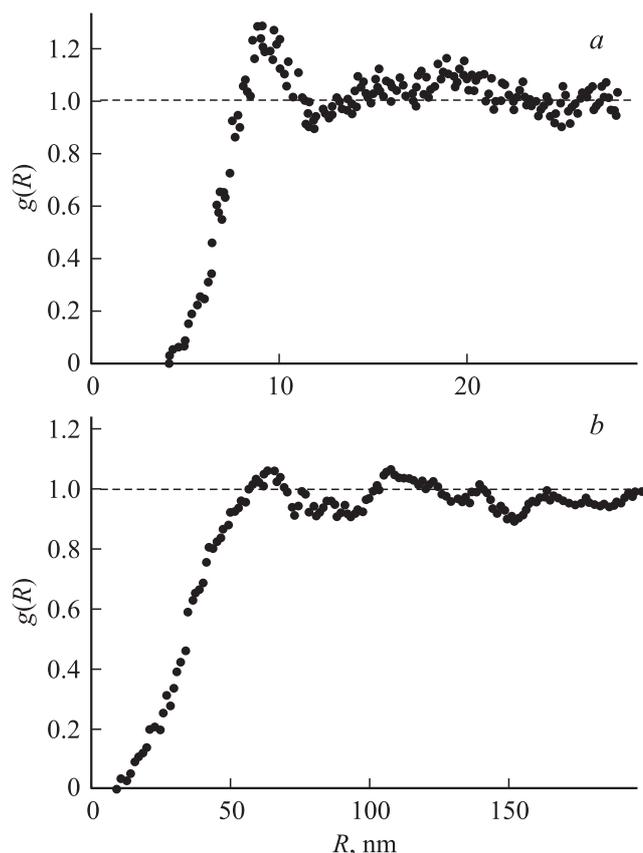


Рис. 2. Функции $g(R)$ декорирующих наночастиц AgCl, отвечающих кластерам макромолекул Gel (a) и глобулам (b). Покрытие получено из раствора с концентрацией $c = 3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$.

ромолекул Gel, а крупным частицам отвечает глобулярное состояние Gel.

Компьютерная обработка микрофотографий включала получение радиальных функций $g(R)$ распределения для каждой из двух фракций декорирующих частиц соответственно (рис. 2).

Аналогично работам [5,6], долю Ω поверхности, занимаемую агрегатами макромолекул Gel, рассчитывали как относительную площадь микрофотографии, покрываемую окружностями с центрами в декорирующих наночастицах и радиусом $r_s/2$, где r_s — радиус „координационной сферы“, ограниченной первым пиком функции $g(R)$ (рис. 2, кривая a).

Радиальную функцию $g_0(R)$ распределения плотности кластеров и связанную с ней полную корреляционную функцию $h(R)$ „плотность–плотность“ рассчитывали по методике [5,6] с использованием узлов опорной квадратной решетки, находящихся от наночастиц AgCl на расстоянии $\leq r_s/2$. Расчет функции $g_0(R)$ осуществлялся с шагом 3 нм, равным расстоянию между узлами решетки. Отметим, что опорная решетка существенно повышает точность расчета.

Корреляционный радиус ξ флуктуаций плотности в покрытиях определялся с использованием зависимо-

сти средней плотности ρ декорирующих наночастиц в окружности с центром в частице от радиуса окружности R . Величине ξ соответствует абсцисса точки выхода кривой $\rho(R)$ на асимптоту $\rho(R) \sim R^{D-2}$, где D — фрактальная размерность [5,7]. При построении графика зависимости $\rho(R)$ использовались дважды логарифмические координаты.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно вязкостным данным [8] в мицеллярном растворе исследуемого образца Gel ($\omega_0 = 40$, $T = 298$ К) глобулам отвечает концентрационный интервал $\Delta c = 0.55-3.3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$, причем критическая концентрация c^* гелеобразования составляет $3.3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$. В покрытиях, сформированных из МЕ полимера в концентрационном интервале Δc , присутствуют наноглобулы (рис. 1, *a, b*). Форма глобул близка к сферической. При этом с увеличением c внутри интервала Δc концентрация глобул $N \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ практически не изменяется, а их средний размер растет. В покрытиях, сформированных при $c = 1 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ средний диаметр глобул $\langle d \rangle = 12.7 \text{ nm}$ близок к диаметру водной капли в МЕ ($2R_d = 11.8 \text{ nm}$ [1]), а при $c = 3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ величина $\langle d \rangle$ составляет 20.5 nm . С ростом c функция $f(d)$ распределе-

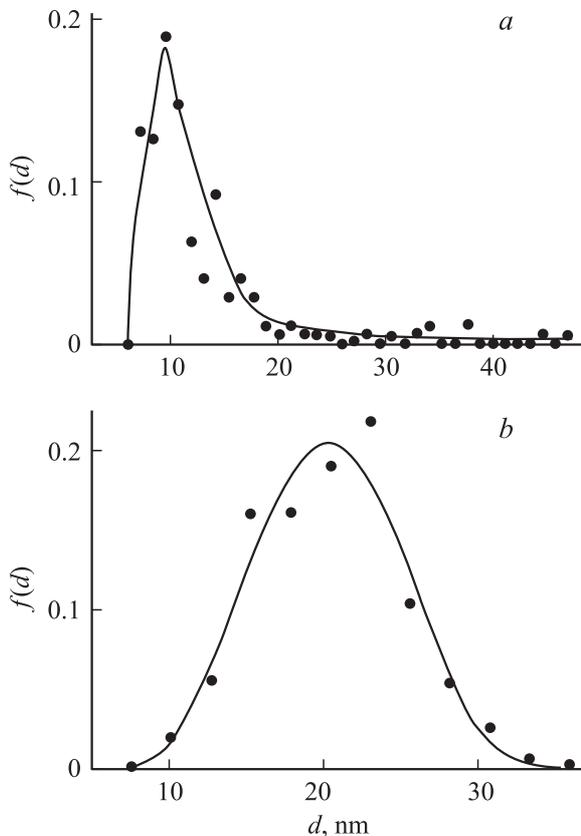


Рис. 3. Кривые $f(d)$ распределения глобул по диаметру d . Покрытия получены при концентрации мицеллярного раствора $c = 1$ (*a*) и $3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (*b*).

Параметры кластеров макромолекул Gel на поверхности покрытий

$c, \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$	m	S/k	$\Omega \pm 0.02$	$\xi_1, \text{ nm} \pm 10\%$	$D, R < \xi_1 \pm 0.02$	$\xi, \text{ nm} \pm 10\%$	$D, R > \xi \pm 0.02$
1	1.7	1.5	0.35	7	1.5	60	2
3	1.7	1.4	0.45	11	1.52	40	1.94
3.6	1.8	1.4	0.59	11	1.68	38	2

Примечание: m — координационное число, соответствующее наночастицам AgCl, отображающих кластеры макромолекул Gel.

ния глобул по размерам становится более симметричной и принимает гауссов вид вблизи c^* (рис. 3).

Трансформация функции $f(d)$ свидетельствует о самоорганизации системы [3] в стационарных условиях роста глобул при увеличении параметра c мицеллярного раствора. Самоорганизация приводит к упорядочиванию пространственного распределения глобул в покрытии. Вблизи c^* формируется квазирешетка частиц с периодом $L_g \approx 60 \text{ nm}$ и средним координационным числом $m = 3$, соответствующим числу частиц в „координационной сфере“ (рис. 2, кривая *b*). Степень ближнего порядка в квазирешетке можно оценить с помощью так называемой информационной энтропии S [9], определяемой шириной распределения частиц по координационному числу: $S/k = -\sum p_i \ln p_i$, где k — постоянная Больцмана; p_i — статистический вес (вероятность) i -го числа ближайших соседей в „координационной сфере“ частицы. Расчет приводит к значению $S/k = 1.7$ для жидкости твердых сфер [9].

Уменьшение термодинамической энтропии за счет упорядочивания глобул компенсируется ее производством внутри системы при увеличении плотности пространственного распределения кластеров, включающих участки цепей Gel, выходящие за пределы глобул. С ростом параметра c увеличивается доля Ω поверхности покрытия, занимаемая кластерами, а корреляционный радиус ξ флуктуаций плотности уменьшается (рис. 4, *a*, таблица). Вблизи c^* происходит переход от дискретных кластеров ($c < c^*$) к непрерывной сетке макромолекул ($c \geq c^*$). Такой переход сопровождается формированием суперпозиции глобул и непрерывной физической сетки макромолекул–бесконечного кластера (рис. 1, *b*).

Сетка макромолекул, отображаемая мелкими декорирующими частицами AgCl, характеризуется относительной плотностью $\Omega = 0.45$ и параметром $S/k = 1.4$ (таблица). Значение $S/k = 1.4$ типично для нагретого твердого тела, а величина $\Omega = 0.45$ отвечает бесконечному кластеру на пороге протекания [9]. Такой кластер характеризуется на масштабе $R > \xi$ фрактальной размерностью $D = 1.94 \pm 0.02$ (рис. 4, *a*, кривая 2), близкой к величине D для внутреннего перколяционного кластера [7]. Величина $\xi \approx 40 \text{ nm}$ близка к среднему размеру агрегатов макромолекул в мицеллярном растворе на пороге гелеобразования [8].

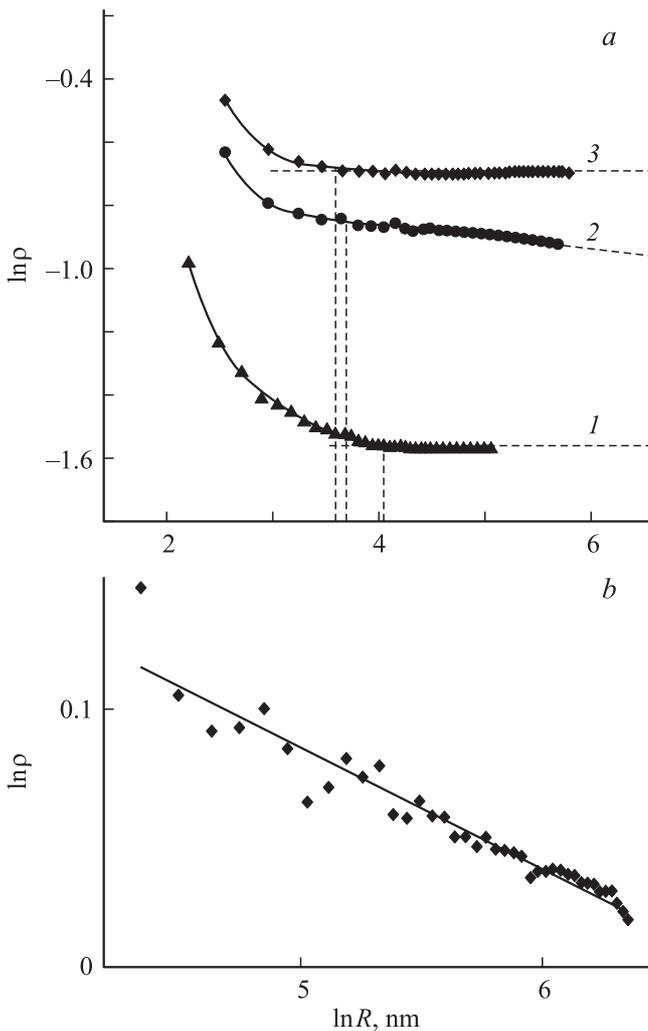


Рис. 4. Зависимости средней плотности ρ декорирующих наночастиц AgCl в окружности с центром в частице от радиуса окружности R . Безразмерная плотность ρ рассчитана относительно гексагональной решетки с расстоянием между узлами, равным наиболее вероятному расстоянию между частицами: *a* — частицы отображают кластеры макромолекул Gel [$c = 1$ (1), 3 (2) и $3.6 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (3)]; *b* — частицы отображают глобулы.

Таким образом, суперпозицию глобулярной структуры и непрерывной сетки макромолекул можно рассматривать как полимерную систему типа „жидкость в твердом теле“, представляющую собой квазирешетку глобул, сопряженную с физической сеткой макромолекул Gel. Важно, что квазирешетка глобул фрактальна (рис. 4, *b*), и фрактальная размерность решетки совпадает с величиной $D = 1.94$ непрерывной сетки макромолекул. Фрактализация системы обусловлена ее самоорганизацией вблизи критического значения c^* [10].

Радиальные функции $g_0(R)$ распределения плотности кластеров (рис. 5) с ростом R немонотонно приближаются к прямой $g_0(R) = 1$. На начальном участке ($R < \xi_1$) функции $g_0(R)$ уменьшаются с ростом R , и при

$R = \xi_1$ пересекают прямую $g_0(R) = 1$. На этом участке с высокой точностью выполняется степенной закон: $g_0(R) \sim R^{D-2}$ [5,6], что позволяет ввести величину фрактальной размерности D кластеров на масштабе $R < \xi_1$ (см. таблицу). Отметим, что значение параметра ξ_1 близко к гидродинамическому радиусу R_g макромолекулы Gel в ME ($R_g = 8 \text{ nm}$ [8]). При переходе от дискретных кластеров к однородной и непрерывной физической сетке макромолекул величина D кластеров на масштабе $R < \xi_1$ изменяется от $D = 3/2$ до $D = 5/3$ (см. таблицу). Эти значения D типичны для протекаемого и свернутого макромолекулярных клубков соответственно [11]. Значение $D = 3/2$ кластеров на пороге протекания сви-

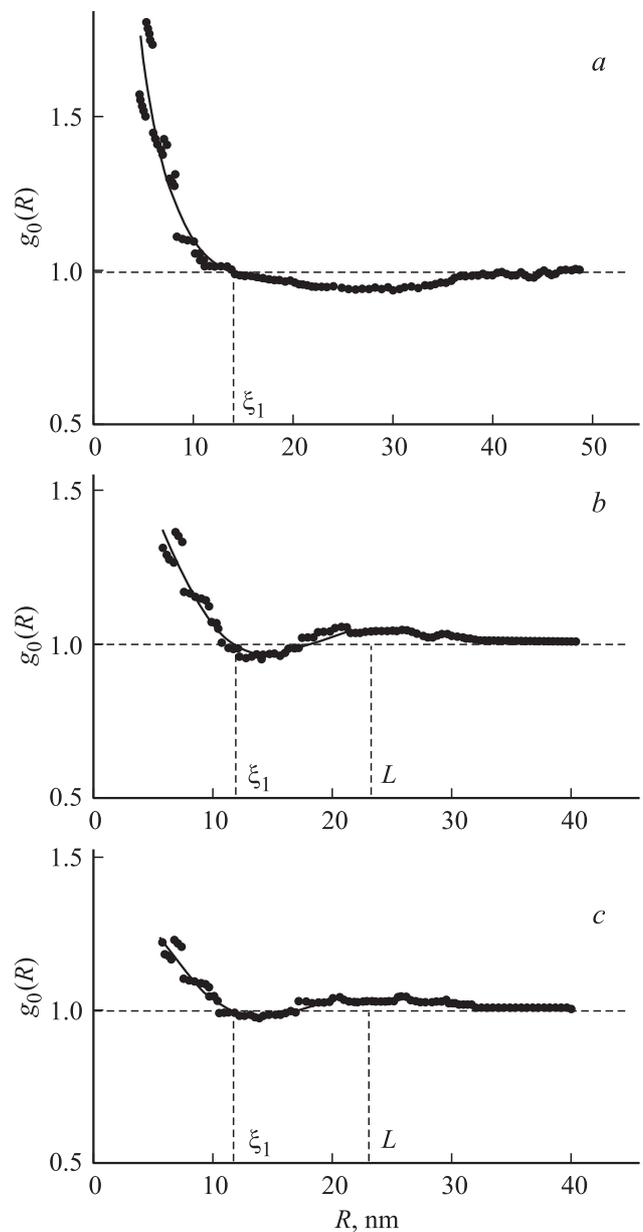


Рис. 5. Радиальные функции $g_0(R)$ распределения плотности кластеров макромолекул Gel на поверхности покрытий: $c = 1$ (*a*), 3 (*b*) и $3.6 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (*c*).

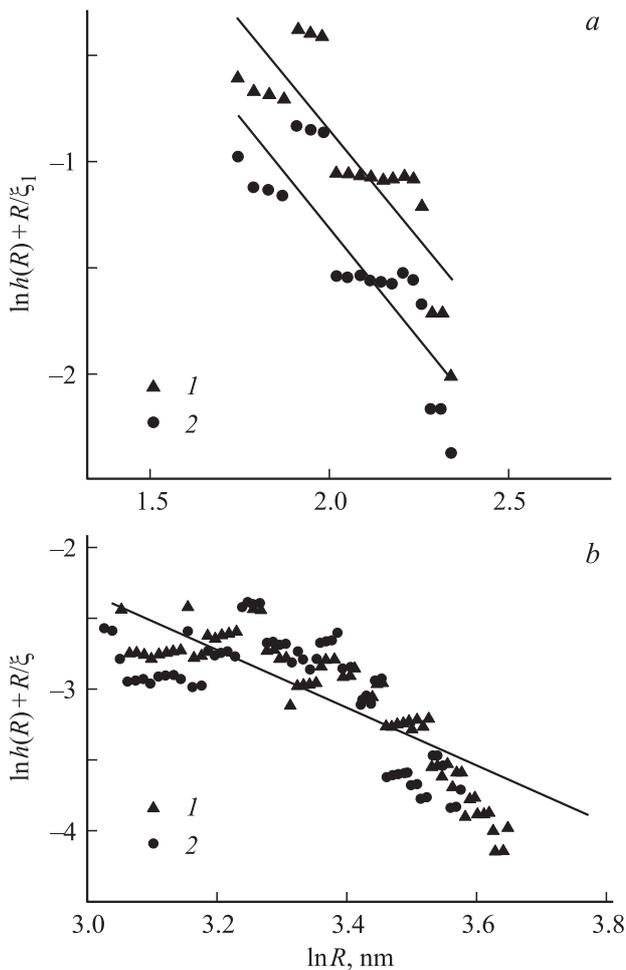


Рис. 6. Линеаризация функций $h(R)$ для физических сеток зацеплений макромолекул Gel: *a* — на масштабе $R < \xi_1$; *b* — на масштабе $L < R < \xi$. Прямая соответствует индексу $n = 2$. [$c = 3$ (1), $3.6 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ (2)].

детельствует о частичном разворачивании жесткоцепных макромолекул Gel [12].

Формирование суперпозиции фрактальной квазирешетки наноглобул желатина и физической сетки зацеплений макромолекул выражается в появлении максимума функции $g_0(R)$ (рис. 5, кривая *b*), отвечающего периоду L чередования плотности сетки на масштабе $R > \xi_1$. Величина L близка к среднему диаметру $\langle d \rangle$ глобул (см. таблицу). После распада глобул ($c > c^*$) периодическая структура сетки сохраняется (рис. 5, кривая *c*), при этом на масштабе $R > \xi$ сетка является полностью однородной ($D = 2$).

Для анализа типа топологического беспорядка в твердом теле удобно использовать полную корреляционную функцию $h(R)$ типа „плотность–плотность“: $h(R) = g_0(R) - 1$. В случае однородно неупорядоченных систем справедливо выражение Орнштейна–Цернике: $h(R) \sim R^{-n} \exp(-R/\xi)$ [9]. В двумерном пространстве переход от континуального к ячеистому типу беспорядка (от жидкости к твердому телу) связан с изменением

индекса n в предэкспоненте функции $h(R)$ от $n = 1$ до $n = 2$ [9]. Такое изменение было зафиксировано нами ранее при изучении топологии сеток зацеплений макромолекул на поверхности пленок Gel в зависимости от степени кооперативного внутримолекулярного превращения клубок \rightarrow спираль [12].

В работе [12] были исследованы пленки, полученные из водных растворов Gel. В случае покрытий, сформированных из мицеллярных растворов Gel, сетка зацеплений макромолекул на масштабе $R < \xi$ является периодической. Спад пространственных корреляций происходит лишь на масштабах $R < \xi_1$ и $L < R < \xi$ (рис. 5, кривые *b* и *c*). Исследование функции $h(R)$ на этих масштабах показывает, что она соответствует выражению Орнштейна–Цернике и линеаризуется в координатах, представленных на рис. 6 (*a*, *b*). При этом индекс n равен 2, и, таким образом, физическая сетка зацеплений макромолекул Gel в покрытиях удовлетворяет модели Изинга, элементами которой являются межузельные цепи [13]. В отличие от модели самосогласованного (случайного) поля Флори [14], модель Изинга, отображает ячеистый беспорядок в твердом теле [9] и учитывает пространственные корреляции между участками цепи, ограниченными узлами сетки.

Таким образом, физическая сетка зацеплений макромолекул в покрытиях, полученных из мицеллярных растворов Gel, по своим статистическим свойствам соответствует твердому телу. Причиной этого является, по-видимому, частичное разворачивание выходящих из глобул цепей. Отметим, что в пленках, полученных из водного раствора изученного образца Gel, флуктуации плотности описываются моделью Флори. При этом единственный корреляционный радиус ξ близок по величине к гидродинамическому радиусу макромолекулы [12].

4. Заключение

Полимерное покрытие, сформированное из мицеллярного раствора Gel при концентрации, близкой к критическому значению c^* , характеризуется необычной структурой типа „жидкость в твердом теле“. Такая структура в двумерном отображении представляет собой суперпозицию периодической физической сетки зацеплений макромолекул на пороге протекания и пространственной решетки наноглобул с фрактальной размерностью $D = 1.94$ и отношением периода к среднему диаметру частиц $L_g/\langle d \rangle \approx 3$. Период физической сетки соответствует среднему диаметру глобул.

Функцию жидкости выполняют наноглобулы Gel, распределение которых по размеру имеет гауссов вид. Распад глобул в растворе при $c > c^*$ приводит к образованию в покрытии однородной сетчатой структуры полимера.

Физическая сетка зацеплений макромолекул отождествляется с твердым телом. Спад корреляций типа „плотность–плотность“ с увеличением расстояния

в сетке наблюдается на двух характерных масштабах. Эти масштабы ограничены гидродинамическим размером макромолекулы и размером агрегатов макромолекул в растворе вблизи порога гелеобразования.

Подобная структура покрытий представляет особый интерес для синтеза наночастиц металлического золота, серебра и их солей, а также полупроводниковых кристаллов в полимерной матрице. Отметим, что параметры наночастиц твердого тела можно регулировать изменением M полимера и радиуса водных капель ME.

Список литературы

- [1] А.Н. Красовский, А.И. Андреева. ЖПХ **69**, 834 (1996).
- [2] H. Eicke, P. Kvita. In: Reverse Micelles. Biological and Technological Relevance of Amphiphilic Structure in Anpolar Media / Ed P.L. Louzee, R.E. Stroube. Schpringer (1984). P. 21.
- [3] П.Гленсдорф, И. Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Мир, М. (1973). 280 с. [P. Glansdorff, I. Prigogine. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. Wiley-Interscience, London—N.Y.—Sydney—Toronto (1971). 252 p.].
- [4] А.И. Андреева, А.Н. Красовский, Д.В. Новиков. ЖПХ **72**, 156 (1999).
- [5] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **53**, 2242 (2011).
- [6] Д.В.Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 382 (2012).
- [7] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y., London (1988). 260 p.].
- [8] А.Н. Красовский, А.И. Андреева. Журн. научн. и прикл. фот. **41**, 7 (1996).
- [9] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 529 с. [J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p.].
- [10] В.Л. Гиляров. ФТТ **47**, 808 (2005).
- [11] В.Г. Баранов, С.Я. Френкель, Ю.В. Бресткин. Докл. АН СССР **290**, 369 (1986).
- [12] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 1582 (2012).
- [13] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). 312 с.
- [14] P. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, N.Y. (1971). 452 p.