

13,14

Ячеистый беспорядок наноглобул желатина

© Д.В. Новиков

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2021 г.

Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Методом электронной микроскопии изучена топология поверхности тонких полимерных пленок, полученных на стекле из мицеллярных растворов образцов желатина в смеси изооктан–вода–(бис-2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) при вариации средней молекулярной массы M полимера и постоянном молярном соотношении $[H_2O]/[АОТ] = 40$. Показано, что из растворов с исходной концентрацией желатина, отвечающей порогу гелеобразования, формируются пленки с характерной структурой: в ячейках физической сетки зацеплений макромолекул — внутреннего перколяционного кластера частиц — находятся наноглобулы полимера. При этом с уменьшением M падает средний размер глобул и растет степень их полидисперсности. Такие же изменения наблюдаются для ячеек сетки, в которой ослабевают локальные корреляции типа плотность–плотность. Отношение средних размеров ячеек и наноглобул не зависит от M вследствие универсальной фрактальной кластерной структуры пленок.

Ключевые слова: тонкие полимерные композиционные пленки, электронная микроскопия, наноглобулы, фрактальные кластеры, размерные эффекты.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51174.082

1. Введение

В работе [1] на примере одного образца желатина (Gel) было показано, что из микроэмульсий этого полимера в смеси изооктан–вода–(бис-2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) возможно образование пленок со структурой типа „жидкость в твердом теле“. В качестве твердого каркаса пленок выступает физическая сетка зацеплений макромолекул — внутренний перколяционный кластер частиц [2]. В ячейках сетки находятся отображающие „жидкую“ фазу наноглобулы полимера [3]. Такая топологическая структура пленок формируется из мицеллярных растворов с исходной концентрацией желатина c^* , отвечающей порогу гелеобразования [1,3]. Если концентрация растворов превышает пороговое значение c^* , то происходит распад глобул и формируется однородная сетка мицеллярного геля [1].

В настоящей работе с использованием различных образцов Gel изучено влияние средней молекулярной массы (M) полимера на топологию кластерной и глобулярной подструктур композиционных пленок. Пленки формировались из микроэмульсий Gel с исходной концентрацией полимера, равной величине c^* . Известно [4], что пороговая концентрация c^* в расчете на водную фазу микроэмульсии зависит от параметра M , уменьшаясь с ростом M . В связи с этим особый интерес представляют два аспекта исследования: подтверждение универсального характера процесса самосборки фрактального кластера макромолекул при формировании пленок серии образцов Gel и установление закономерностей структурной трансформации при вариации значения M полимера.

Отметим отдельно, что микроэмульсии линейных гибкоцепных полимеров могут быть использованы для создания твердотельных полимерных матриц, содержащих наночастицы различных веществ, в частности металлического золота, серебра, их солей, а также полупроводниковых кристаллов [5,6]. В технологии таких материалов золь-гель методом [7] актуальной задачей является регулирование пространственного распределения, размера, полидисперсности и стабильности наночастиц путем изменения молекулярно-массовых характеристик полимера и концентрационного режима получения композитов.

2. Объекты и методы исследования

В работе использовались следующие полимерные образцы: образец № 1 инертного Gel ($M = 10.3 \cdot 10^4$, $c^* = 3.3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$; „Rousselot“, Франция), представляющий собой узкую фракцию оссеина и не содержащий олигопептидов [1]; образец № 2 фотографического Gel ($M = 8.9 \cdot 10^4$, $c^* = 4.3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$; „Полимерфот“, Россия), содержащий 10–30% олигопептидов [4]; образец № 3 кислотного костного Gel ($M = 5.8 \cdot 10^4$, $c^* = 5.2 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$), в котором 20–50% олигопептидов [4]. Полимерные пленки толщиной 4–6 μm формировались по методике [1] на стекле при 298 K из мицеллярных растворов образцов Gel в смеси изооктан–вода–АОТ (молярное соотношение $[H_2O]/[АОТ] = 40$). Исходная концентрация Gel в расчете на водную фазу соответствовала пороговому значению c^* для каждого образца.

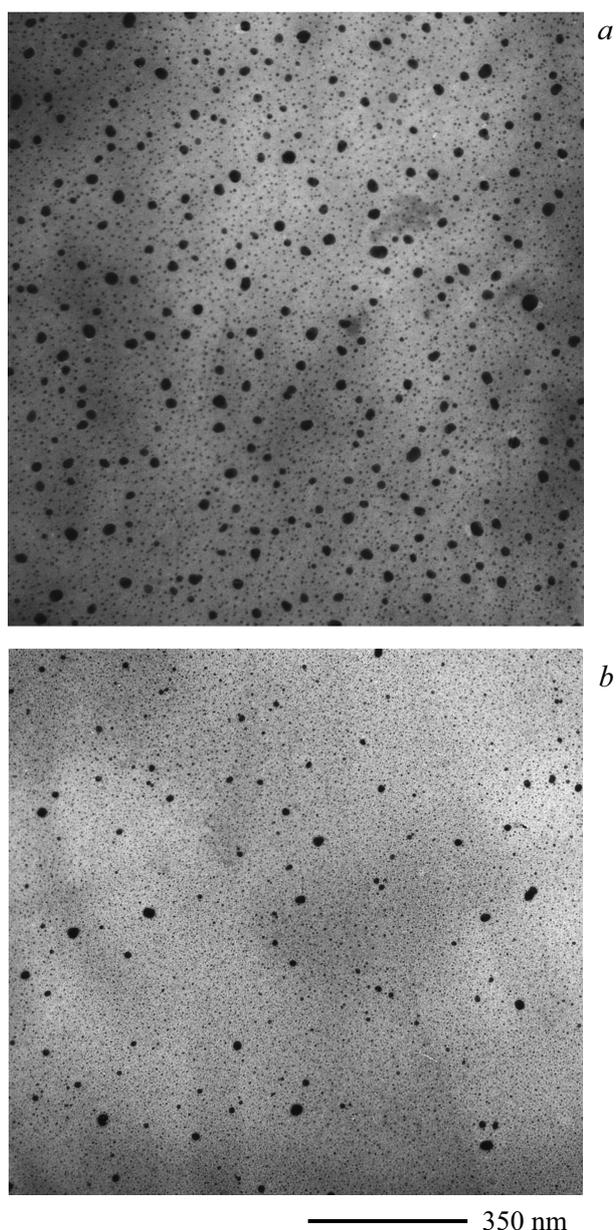


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорированной поверхности пленок Gel: образец № 1 (а), образец № 3 (б).

Препарирование пленок для просвечивающей электронной микроскопии осуществлялось путем вакуумного термического декорирования „воздушной“ поверхности образцов хлоридом серебра и получения угольной реплики. В качестве центров зародышеобразования декорирующих наночастиц AgCl служили аминные и карбоксильные группы Gel [1].

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

гаты макромолекул Gel, а крупным частицам отвечает глобулярное состояние Gel.

Компьютерная обработка микрофотографий включала построение радиальных функций $g(R)$ пространственного распределения декорирующих частиц для каждой из двух фракций в отдельности. Для получения функций $g(R)$ использовалось пошаговое сканирование плотности распределения частиц на микрофотографиях. Величина δ шага сканирования варьировалась относительно наиболее вероятного расстояния между частицами [8].

3. Результаты и их обсуждение

Средний диаметр $\langle d \rangle$ приблизительно сферических наноглобул в пленках образцов Gel изменяется симбатно со значением средней молекулярной массы M полимера. При этом значение $\langle d \rangle$ составляет 20, 16 и 12 nm для образцов № 1, 2 и 3 соответственно (рис. 2). Отметим, что величина $\langle d \rangle$ больше среднего диаметра d_0 водных капель микроэмульсии, поскольку для соотношения $[H_2O]/[AOT] = 40$ величина d_0 составляет 10 nm [4]. Размер различных наночастиц, синтезируемых в растворах обратных мицелл, также обычно превышает размер водного пула [9].

С уменьшением значения M растет полидисперсность наноглобул, а симметричная нормированная функция $f(d)$ их распределения по диаметру становится асимметричной и приобретает „хвост“ со стороны больших размеров (рис. 2). Уменьшение среднего размера наноглобул сопряжено с падением их концентрации на поверхности пленок: от $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ для образца № 1 до $\sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ для образца № 3. Последнее свидетельствует о динамической неустойчивости равновесия „малые наноглобулы \leftrightarrow кластеры макромолекул“ при формировании пленок Gel.

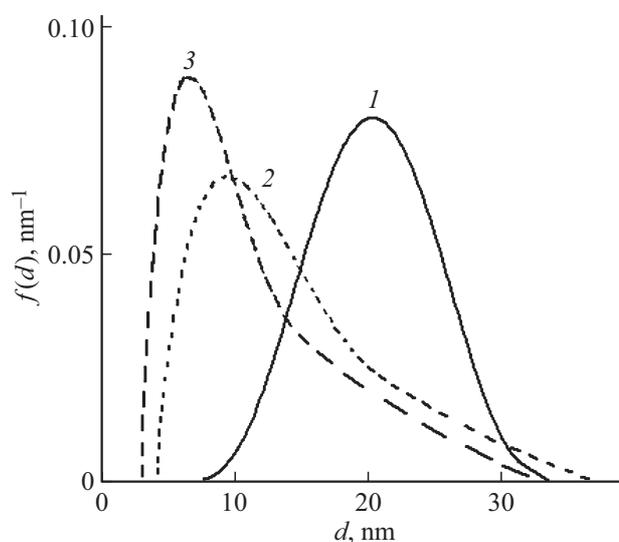


Рис. 2. Нормированные функции $f(d)$ распределения наноглобул по диаметру d . Образцы Gel: № 1 (кривая 1), № 2 (кривая 2), № 3 (кривая 3).

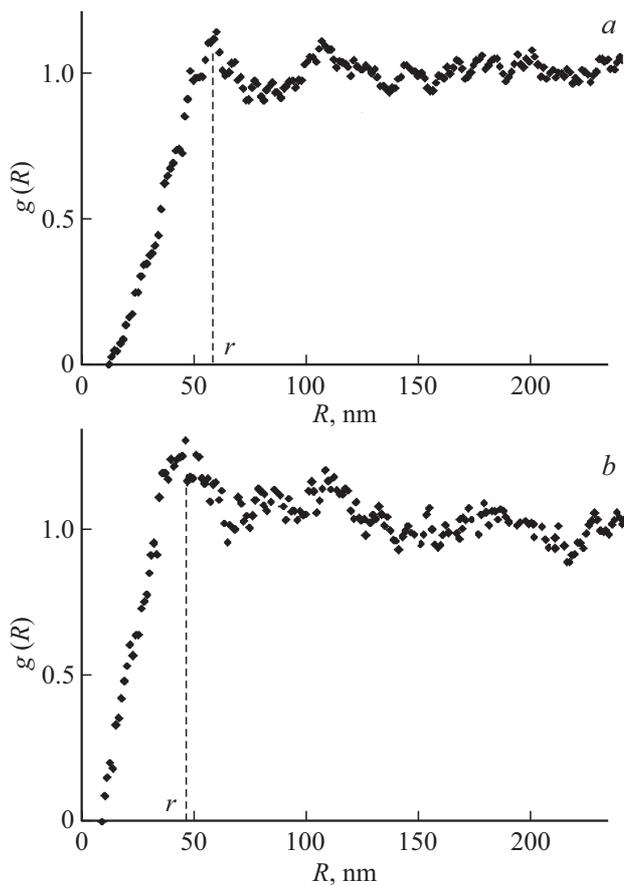


Рис. 3. Радиальные функции $g(R)$ распределения наноглобул на поверхности пленок Gel: образец № 1 (а), образец № 3 (б). Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 10$ nm.

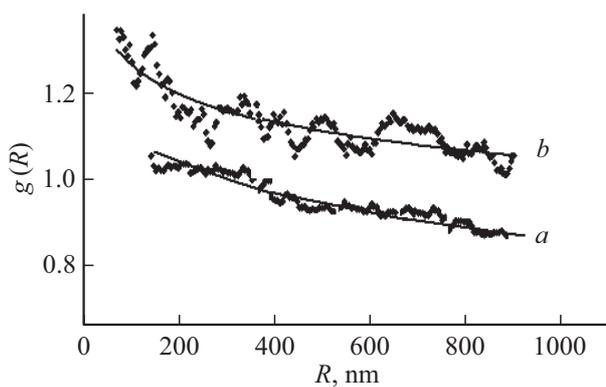


Рис. 4. „Крупнозернистые“ радиальные функции $g(R)$ распределения наноглобул на поверхности пленок Gel: образец № 1 (кривая а), образец № 3 (кривая б). Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 60$ nm.

Распределение наноглобул на поверхности полимерных пленок можно представить в виде квазирешетки частиц, наиболее вероятное расстояние r между которыми соответствует положению первого пика функции $g(R)$ (рис. 3). При этом среднее координационное число квазирешетки [1] изменяется от 3.3 (образец № 1) до 1.2

(образец № 3), отношение $r/\langle d \rangle$ для всех образцов близко к 3, а пространственные корреляции между частицами распространяются на расстояние $\sim 2r$ (рис. 3). Резкое падение среднего координационного числа при переходе от образца № 1 к образцу № 3 свидетельствует о разрушении квазирешетки наноглобул на отдельные фрагменты, что проявляется при сравнительном анализе соответствующих функций $g(R)$ (рис. 3). Второй пик функции $g(R)$ расширяется, расщепляясь при этом вследствие разупорядочения квазирешетки частиц [10].

Важной особенностью квазирешетки наноглобул является ее фрактальный характер. „Крупнозернистые“ корреляционные функции $g(R)$ для плотности распре-

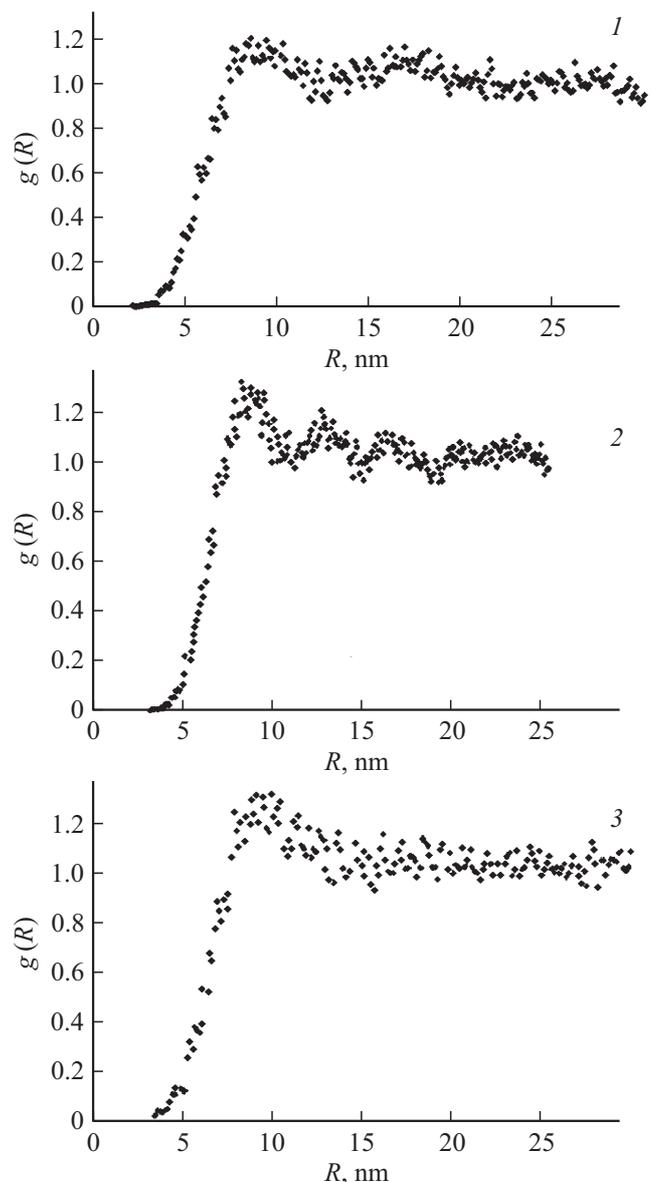


Рис. 5. Радиальные функции $g(R)$ распределения декорирующих наночастиц AgCl, маркирующих физическую сетку макромолекул в пленках Gel. Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 3$ nm. Образцы Gel: № 1 (кривая 1), № 2 (кривая 2), № 3 (кривая 3).

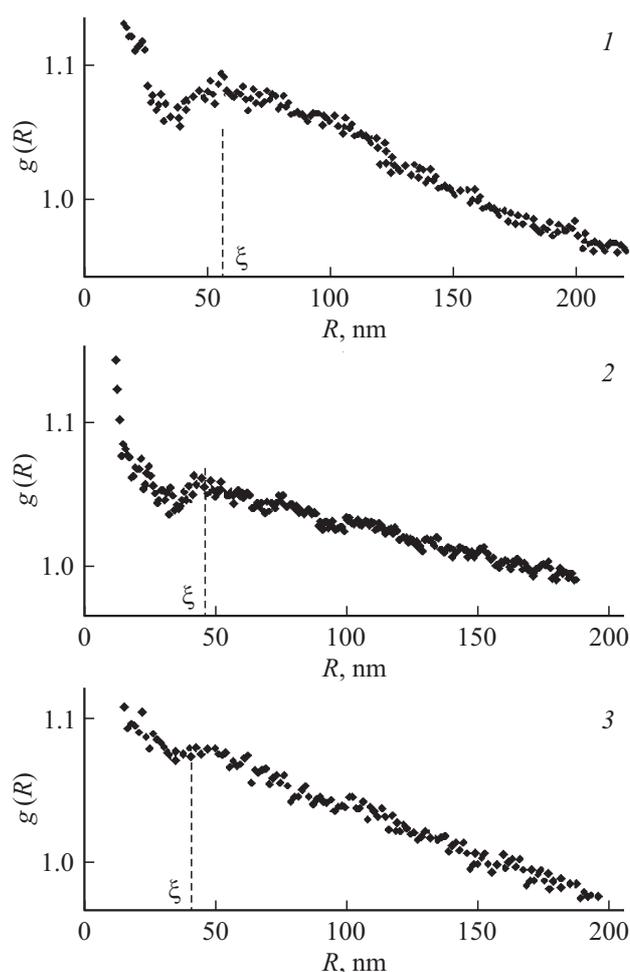


Рис. 6. „Крупнозернистые“ радиальные функции $g(R)$ типа плотность–плотность для физической сетки макромолекул. Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 15$ nm. Образцы Gel: № 1 (кривая 1), № 2 (кривая 2), № 3 (кривая 3).

деления наноглобул на поверхности пленок спадают по одному степенному закону (рис. 4): $g(R) \propto R^{D-2}$, причем значение фрактальной размерности D составляет 1.9 ± 0.03 в двумерном отображении поверхности. Разброс точек на графике функции $g(R)$ для образца № 3 увеличивается по сравнению с образцом № 1 (рис. 4), что объясняется ростом флуктуаций плотности распределения наноглобул за счет падения их концентрации на поверхности пленки.

Рост полидисперсности наноглобул, находящихся в ячейках сетки зацеплений макромолекул Gel, обусловлен увеличением степени разупорядоченности кластерной структуры полимера. Концентрация структурных дефектов в сетке изменяется симбатно с содержанием олигопептидов в образце Gel. Об этом свидетельствуют функции $g(R)$ декорирующих наночастиц AgCl, маркирующих кластерную структуру Gel — физическую сетку макромолекул (рис. 5). С уменьшением параметра M относительно образца № 1 (рис. 5, кривая 1) второй пик функций претерпевает характерные изменения [10]:

сначала наблюдается расщепление пика (образец № 2; рис. 5, кривая 2), а затем резко падает его интенсивность на фоне роста флуктуаций плотности распределения кластеров (образец № 3; рис. 5, кривая 3).

„Крупнозернистые“ корреляционные функции $g(R)$ типа плотность–плотность для кластеров макромолекул немономонны (рис. 6) и типичны для систем с так называемым „промежуточным порядком“ [11]. Локальный максимум функций при $R = \xi$ соответствует корреляционной длине флуктуаций плотности или среднему размеру ячеек сетки. С уменьшением M растет плотность узлов сетки, вместе с тем падают как корреляционная длина ξ , так и интенсивность пика функции $g(R)$. Последнее подчеркивает ослабление локальных корреляций типа плотность–плотность. Отношение средних размеров ячеек и наноглобул не зависит от M . Отметим, что положение локального минимума функций $g(R)$ соответствует эффективному размеру агрегатов макромолекул в мицеллярном растворе на пороге гелеобразования [4].

На масштабе $R > \xi$ выполняется степенной закон падения плотности распределения кластеров, и корреляционные функции имеют вид: $g(R) \propto R^{-0.1}$ (рис. 6), свидетельствующий об универсальной фрактальной структуре физических сеток макромолекул в пленках серии образцов Gel. Сетки характеризуются фрактальной размерностью $D = 1.90 \pm 0.02$, близкой к величине D внутреннего перколяционного кластера [2]. В двух взаимодополняющих подструктурах изученных образцов — физической сетке макромолекул и квазирешетке наноглобул Gel — совпадают как фрактальные размерности, так и размерные параметры: корреляционная длина ξ и период r соответственно (рис. 6 и 4).

4. Заключение

Для серии образцов Gel, различающихся по молекулярно-массовым параметрам, установлена возможность формирования из мицеллярных растворов этого полимера пленок с универсальной структурой. Эта структура образована двумя взаимодополняющими фрактальными подструктурами: физической сеткой зацеплений макромолекул и квазирешеткой наноглобул Gel, находящихся в ячейках сетки. Необходимым условием образования данной композитной структуры является такой концентрационный режим образования пленок, при котором исходная концентрация мицеллярного раствора соответствует порогу гелеобразования.

Размерные параметры композитной структуры — корреляционная длина сетки и средний диаметр наноглобул — изменяются симбатно с молекулярной массой Gel, а их соотношение не зависит от M . С увеличением содержания олигопептидов в образце Gel ослабевают пространственные корреляции типа плотность–плотность в кластерной структуре полимерных пленок, вследствие чего растет полидисперсность наноглобул.

Изученные образцы пленок Gel моделируют композитные материалы, свойства и режим получения которых можно регулировать изменением M полимера.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 2180 (2012).
- [2] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова и А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y., London (1988). 260 p.].
- [3] Г.М. Бартенева, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). 432 с.
- [4] А.Н. Красовский, А.И. Андреева. ЖПХ **69**, 834 (1996).
- [5] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.
- [6] П.В. Лебедев-Степанов. Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. НИЯУ МИФИ, М. (2015). 304 с.
- [7] А.В. Андреева. Основы физикохимии и технологии композитов. ИПРЖР, М. (2001). 192 с.
- [8] Д.В. Новиков. ФТТ **63**, 146 (2021).
- [9] C. Petite, P. Lixon, M.-P. Pileni. J. Phys. Chem. **97**, 12974 (1993).
- [10] R. Zallen. The Physics of Amorphous Solids. John Wiley & Sons, N.Y. (2008). 319 p.
- [11] Д.В. Новиков. ФТТ **60**, 1829 (2018)

Редактор Т.Н. Василевская