

12,08

## Скейлинговое описание сетчатой структуры пленок желатина

© Д.В. Новиков

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

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2023 г.

В окончательной редакции 17 октября 2023 г.

Принята к публикации 18 октября 2023 г.

Методом электронной микроскопии с разрешением 6–8 нм в масштабном интервале 8–80 нм изучена структура физических сеток макромолекул на поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов образцов желатина при охлаждении от 320 до 293 К. Анализ корреляционных функций типа плотность-плотность показал, что с ростом величины масштаба имеют место структурные переходы от клубков макромолекул к фрактальным агрегатам клубков, а затем — к однородной физической сетке зацеплений частиц. Глубина внутримолекулярного превращения клубков — спираль предопределяет степень взаимопроникновения клубков и тем самым ширину масштабного интервала структурных переходов. Разворачивание клубков увеличивает корреляционную длину и пространственную однородность сетчатой структуры полимера.

**Ключевые слова:** тонкие полимерные пленки, электронная микроскопия, корреляции плотность-плотность, сетчатая структура, клубки макромолекул.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56947.228

### 1. Введение

Изучение закономерностей формирования сетчатой структуры пленок из растворов линейных гибкоцепных полимеров представляет особый интерес по трем аспектам. Во-первых, с точки зрения влияния конформационного [1] и фазового [2,3] состояния макромолекул на плотность и пространственную однородность образующейся физической сетки зацеплений частиц. Во-вторых, из-за необходимости учета предыстории взаимодействия полимера с растворителем, а именно образования кластеров макромолекул в растворе и кластер-кластерной агрегации [4–6]. Наконец, в-третьих, в плане возможности применения фрактального подхода [7] к скейлинговому описанию сетчатой структуры полимера, поскольку как сами макромолекулы, так и их агрегаты являются фракталами [4,8,9].

Желатин (Gel) занимает важное положение среди биополимеров, находящих применение в современных технологиях [10], основанных на золь-гель-переходе [3]. К типичным свойствам макромолекул Gel относятся выраженная полимолекулярность и довольно высокая кинетическая жесткость [11]. Поэтому реализуемый при охлаждении водного раствора Gel в области температур  $T = 313–293$  К кооперативный конформационный переход типа свернутый клубок (FC) → спираль является затрудненным, и макромолекулы в ходе гелеобразования, как правило, переходят в состояние протекаемого клубка (PC) [9,12]. Ранее было показано [13], что главным фактором для конформационного перехода является конфигурационное состояние макромолекул Gel или заданная последовательность аминокислотных остатков.

Было обнаружено два структурных типа Gel — „неспирализуемый“ (№ 1) и „спирализуемый“ (№ 2), соответственно с низкой и высокой кооперативностью перехода FC → PC и, как следствие, различающихся почти в два раза по гидродинамическому объему макромолекул при 293 К [12,14]. Общим свойством образцов Gel № 1 и № 2 было их достаточно узкое молекулярно-массовое распределение, они практически не содержали фракцию олигопептидов и имели близкую средневязкостную молекулярную массу  $M \approx 10^5$  [13]. Такое значение  $M$  соответствует одиночным так называемым  $\alpha$ -полипептидным цепям [15].

В работе [16] были изучены пространственные корреляции на поверхности пленок, сформированных из водных растворов образцов Gel № 1 и № 2 при охлаждении от  $T = 320$  до  $T = 293$  К. Для визуализации топологической структуры пленок была использована электронно-микроскопическая методика в варианте декорирования поверхности золотом. Поверхность предварительно активировалась молекулярным бромом [17] с целью создания центров зародышеобразования декорирующих наночастиц при вакуумном термическом напылении золота. Разрешающая способность данной методики зависит от наиболее вероятного расстояния между частицами и составляет 6–8 нм в зависимости от типа Gel и концентрационного режима формирования пленок. В работе [16] корреляционные функции  $g(R)$  типа „плотность-плотность“ были получены на масштабе  $R < 15$  нм, соответствующем гидродинамическому радиусу отдельной макромолекулы [14]. Поэтому обнаруженные корреляции [16] фактически касаются особенностей распределения плотности массы цепи в пределах одной

макромолекулы, и для анализа влияния типа Gel на топологию сетки зацеплений частиц требуется рассмотрение функций  $g(R)$  на большем масштабе.

С этой целью в настоящей работе электронно-микроскопические изображения декорированной золотом поверхности пленок образцов Gel № 1 и № 2 были исследованы в масштабном интервале 8–80 nm. Для реализации задач исследования была усовершенствована методика компьютерной обработки изображений, что позволило оцифровать достаточно большие массивы координат декорирующих наночастиц и установить достоверные пространственные корреляции в указанном масштабном интервале. В продолжение работы [16] рассмотрены новые подходы к расчету плотности и степени однородности сетчатой структуры полимера на основе анализа картин дискретного распределения декорирующих наночастиц золота.

## 2. Методика эксперимента

Использовались образцы Gel № 1 и № 2 с близкой средневязкостной молекулярной массой ( $\approx 10^5$ ), но с различной способностью цепей к разворачиванию в водном растворе. Гидродинамический радиус макромолекул при  $T = 293$  К составлял 14.4 и 17.7 nm соответственно. Пленки толщиной 4–6  $\mu\text{m}$  формировались на стекле при  $T = 293$  К из водных растворов Gel концентрацией 1.5 и 3  $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$ . Растворы предварительно прогревались при  $T = 320$  К в течение 30 min. Содержание воды в пленках в результате их вакуумной обработки (при декорировании золотом) составляло 4% [16].

Изучение пространственных корреляций типа плотность-плотность на „воздушной“ поверхности пленок проводилось с использованием так называемых „крупнозернистых“ радиальных функций  $g(R)$  распределения декорирующих наночастиц золота. Для получения этих функций применялась компьютерная процедура пошагового сканирования плотности  $\rho$  распределения частиц на двумерных изображениях поверхности с шагом  $\delta$ , соответствующим наиболее вероятному расстоянию между частицами [18]. Корреляционная длина определялась по положению особых точек функций  $g(R)$ . Площадь участков обрабатываемых изображений составляла не менее  $0.5 \mu\text{m}^2$  и включала более 8000 наночастиц. В отличие от работы [16] в настоящей работе не применялось наложение вспомогательной решетки на изображение декорирующих наночастиц, что существенно повысило точность расчета функций  $g(R)$ .

Топология сетчатой структуры Gel изучалась с использованием модели перколяции по связанным окружностям [19] с центрами в наночастицах золота. По мере последовательного увеличения радиуса  $R$  окружностей происходит их перекрывание и связывание в кластеры. При определенном значении  $R$  формируется перколяционный кластер, отображающий непрерывную физическую сетку макромолекул. Образование такого

кластера фиксируется при исследовании зависимости вероятности  $P$  протекания по связанным окружностям от значения степени  $\omega$  заполнения ими поверхности. Расчет величины  $P$  проводился по выражению:  $P = s_{max}/N$ , где  $s_{max}$  — максимальное число частиц (окружностей), связанных в единый кластер при заданном значении  $R$  или  $\omega$ ;  $N$  — полное число частиц на изображении декорированной золотом поверхности. Точка перегиба зависимости  $P(\omega)$  отвечает порогу протекания [8], а критическое значение  $\omega^*$  характеризует плотность сетчатой структуры полимера.

Степень пространственной однородности физической сетки макромолекул оценивалась с использованием скейлинга флуктуаций числа декорирующих наночастиц. Как известно [20], флуктуация  $FL$  числа частиц в двумерном пространстве выражается формулой

$$FL = 1 + 2\pi\rho \int_0^{\infty} (g(R) - 1)RdR, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность распределения частиц и  $g(R)$  — радиальная функция их распределения. При обработке изображений конечного масштаба  $R$  в формуле (1) использовалась численная поправка  $\varepsilon$  [21]:

$$I(R) = 1 + 2\pi\rho \int_0^R (g(R) + \varepsilon - 1)RdR. \quad (2)$$

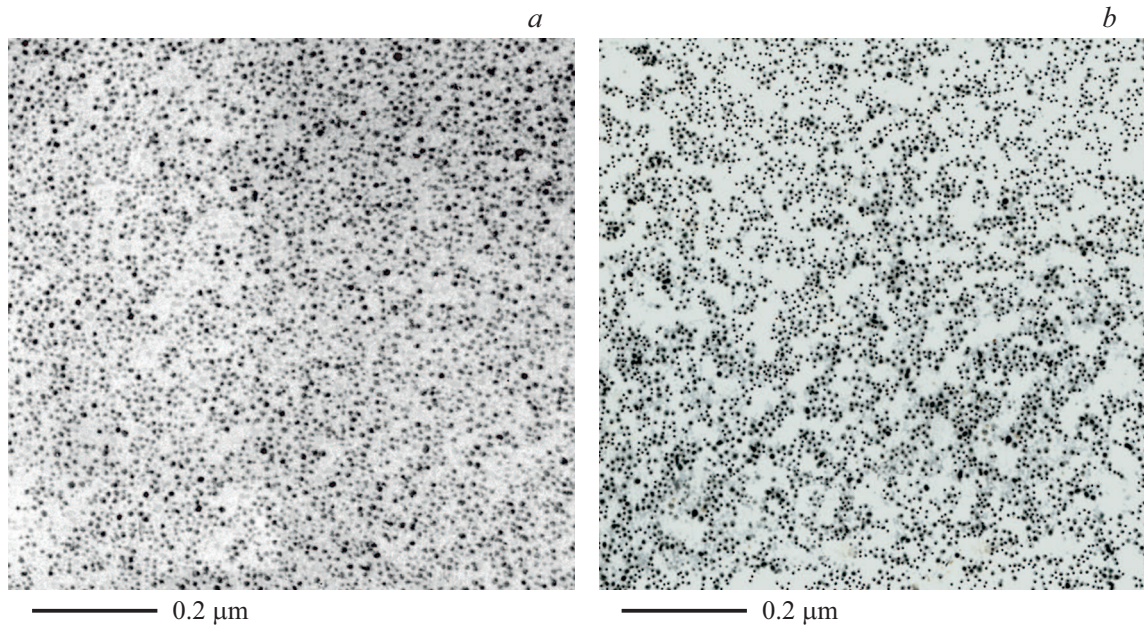
Подбором величины  $\varepsilon$  достигался выход зависимости  $I(R)$  на горизонтальную асимптоту, соответствующую значению  $FL$  [21,22]. Выражение (2) представлялось в виде

$$I(R) = N(R) + (\varepsilon - 1)\pi\rho R^2, \quad (3)$$

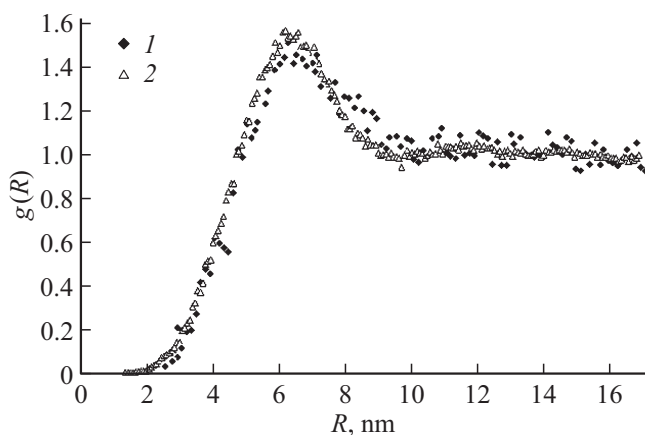
где  $N(R)$  — среднее число частиц в области с центром в частице и ограниченной радиус-вектором  $R$ . Формула (3) использовалась для компьютерного расчета и оптимизации значения  $FL$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

Ансамбль декорирующих наночастиц золота (рис. 1) отображает непрерывную физическую сетку макромолекул в полимерных пленках. На электронных микрофотографиях отчетливо выделяются свободные от золота области, соответствующие ячейкам сетки. Компьютерный анализ изображений декорированной поверхности образцов пленок показывает, что плотность  $\rho$  распределения наночастиц золота возрастает при переходе от образца № 1 к образцу № 2. Например, в пленках, сформированных из растворов полимера концентрацией  $c = 1.5 \text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$ , близкой к пороговой концентрации  $c_{thr}$  гелеобразования при  $T = 293$  К [14], величина  $\rho$  составляет  $9.6 \cdot 10^3$  и  $12.8 \cdot 10^3 \mu\text{m}^{-2}$  для образцов № 1 и № 2 соответственно. При этом наиболее вероятное расстояние между частицами уменьшается (рис. 2).



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии декорированной золотом поверхности пленок Gel, полученных из водных растворов концентрацией  $1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ . Образцы: № 1 (a) и № 2 (b).



**Рис. 2.** Функции  $g(R)$  распределения отдельных наночастиц золота на поверхности пленок Gel, полученных из водных растворов концентрацией  $1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ . Шаг сканирования изображения поверхности  $\delta = 2 \text{ nm}$ . Образцы: № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2).

Полученные данные свидетельствуют о росте числа активных центров образования наночастиц золота на поверхности образца № 2 по сравнению с № 1 и объясняются разворачиванием клубков макромолекул.

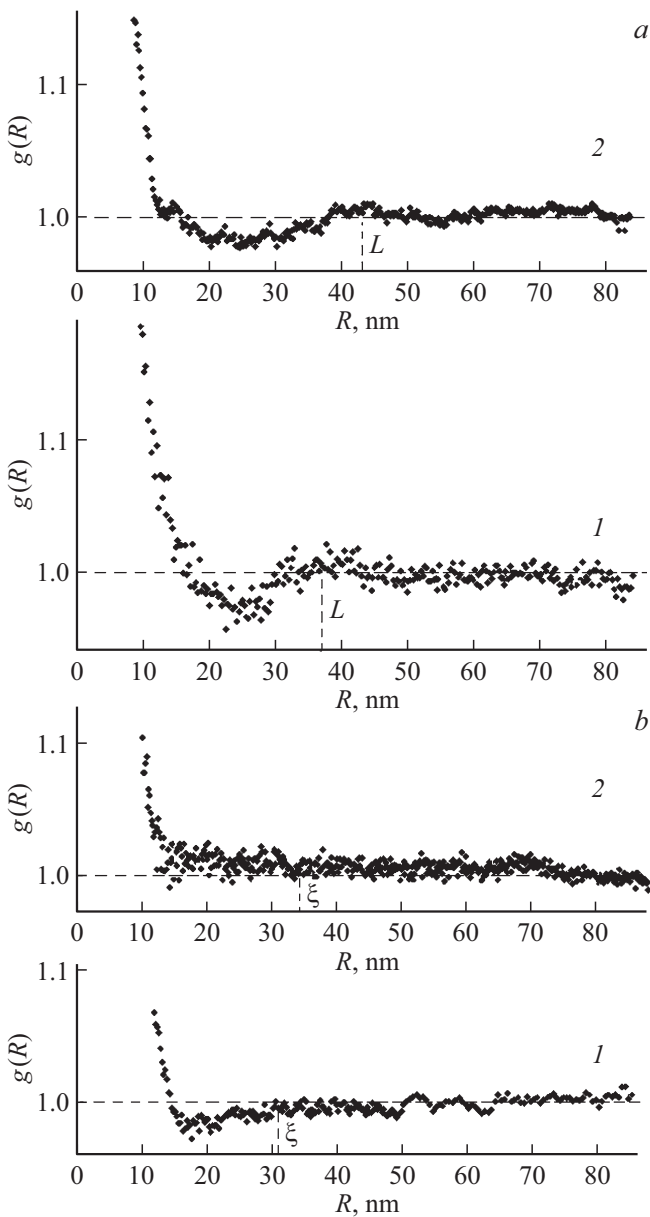
„Крупнозернистые“ радиальные функции  $g(R)$  распределения плотности ансамблей наночастиц демонстрируют особенности сетчатой структуры образцов Gel № 1 и № 2 (рис. 3, a, b). Пороговой концентрации  $c_{thr}$  полимера в растворе соответствуют функции  $g(R)$  со слабо выраженным максимумом, отвечающем периоду  $L$  чередования плотности или среднему размеру ячеек

сетчатой структуры полимера (рис. 3, a). Периодичность структуры пленок свидетельствует о достаточно узком распределении ячеек по размеру, что согласуется с установленными методами вискозиметрии и светорассеяния относительно небольшим интервалом размеров кластеров макромолекул в растворе вблизи порога гелеобразования [12]. Важно отметить, что при этом величина эффективного гидродинамического радиуса кластеров соответствует значению  $L$  в пленках, что полностью удовлетворяет кластерной модели формирования надмолекулярной структуры пленок [23].

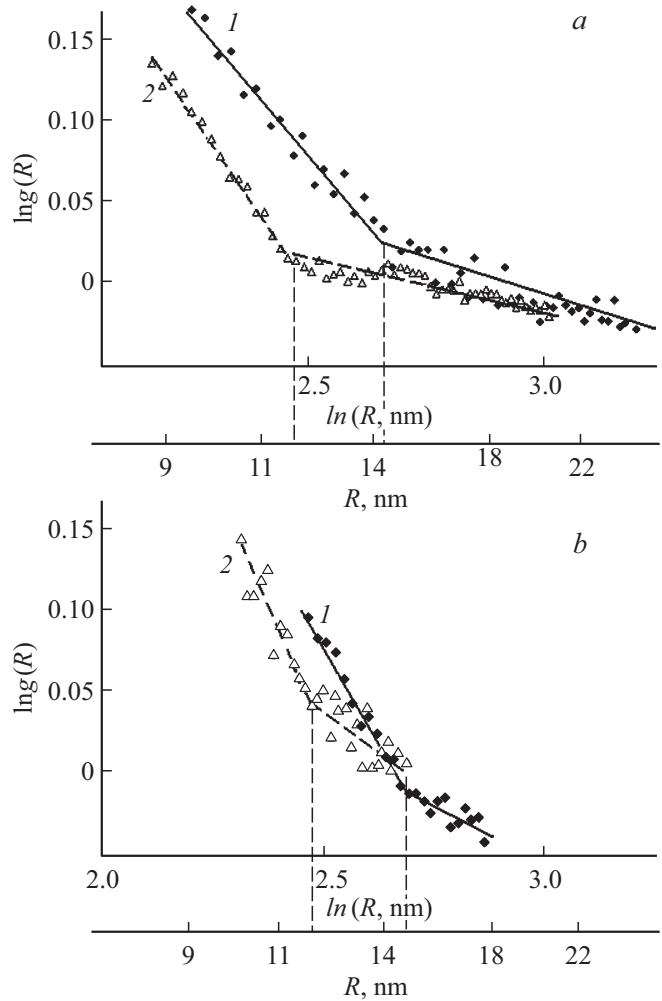
Плотность физических сеток макромолекул в пленках изменяется симбатно с концентрацией  $c$  растворов образцов Gel, причем с ростом  $c$  наблюдается уменьшение корреляционной длины  $\xi$  сетчатой структуры полимера, и функции  $g(R)$  приближаются к единице при  $R = \xi$  (рис. 3, b).

Флуктуации локальной плотности  $\rho$  приводят к неравномерному изменению функций  $g(R)$  с ростом масштаба  $R$ . На начальном участке ( $R < 15\text{--}25 \text{ nm}$ ) функции спадают по степенному закону  $g(R) \propto R^{D-2}$ , справедливому для фрактальных объектов с фрактальной размерностью  $D$  [4]. При этом по шкале масштаба выявляются две области изменения функций  $g(R)$ : первая отвечает значениям  $D = 1.66 \pm 0.01$  (образец № 1) и  $1.55 \pm 0.02$  (образец № 2), а вторая соответствует  $D = 1.9 \pm 0.02$  для каждого из двух образцов. Эти масштабные области в виде двух линейных участков четко обнаруживаются при построении функций  $g(R)$  в двойных логарифмических координатах (рис. 4). Первый линейный участок соответствует клубкам макромолекул. Его граница для образца № 1 точно равна гидродинамическому радиусу

$R_g = 14.4 \text{ nm}$  [14] свернутого клубка ( $D = 5/3$  [9]), а для образца №2 меньше величины  $R_g = 17.7 \text{ nm}$  [14] протекаемого клубка ( $D = 3/2$  [9]). Таким образом, в образце №2 по сравнению с образцом №1 имеет место разворачивание и перекрывание клубков макромолекул вследствие перехода  $FC \rightarrow PC$ . Второй линейный участок зависимости на рис. 4 относится к фрагментам агрегатов клубков, для которых  $D = 1.9 \pm 0.02$ . Как известно [7], величина  $D = 1.9$  характеризует топологию внутреннего перколяционного кластера частиц в двумерном пространстве. Такой кластер макромолекул формируется в растворе полимера на пороге гелеобразования при



**Рис. 3.** „Крупнозернистые“ радиальные функции  $g(R)$  типа плотность-плотность для физической сетки макромолекул. Шаг сканирования изображения поверхности  $\delta = 8 \text{ nm}$ . Концентрация раствора  $c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$  (a) и  $c = 3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$  (b). Образцы: №1 (кривая 1) и №2 (кривая 2).

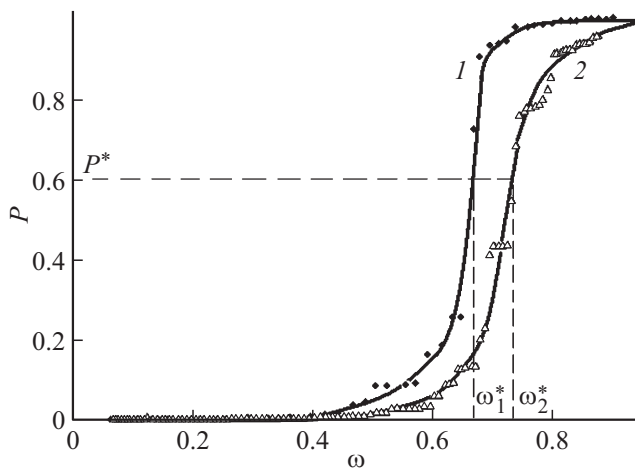


**Рис. 4.** „Крупнозернистые“ радиальные функции  $g(R)$  типа плотность-плотность в двойных логарифмических координатах. Концентрация раствора  $1.5$  (a) и  $3 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$  (b). Образцы: №1 (кривая 1) и №2 (кривая 2).

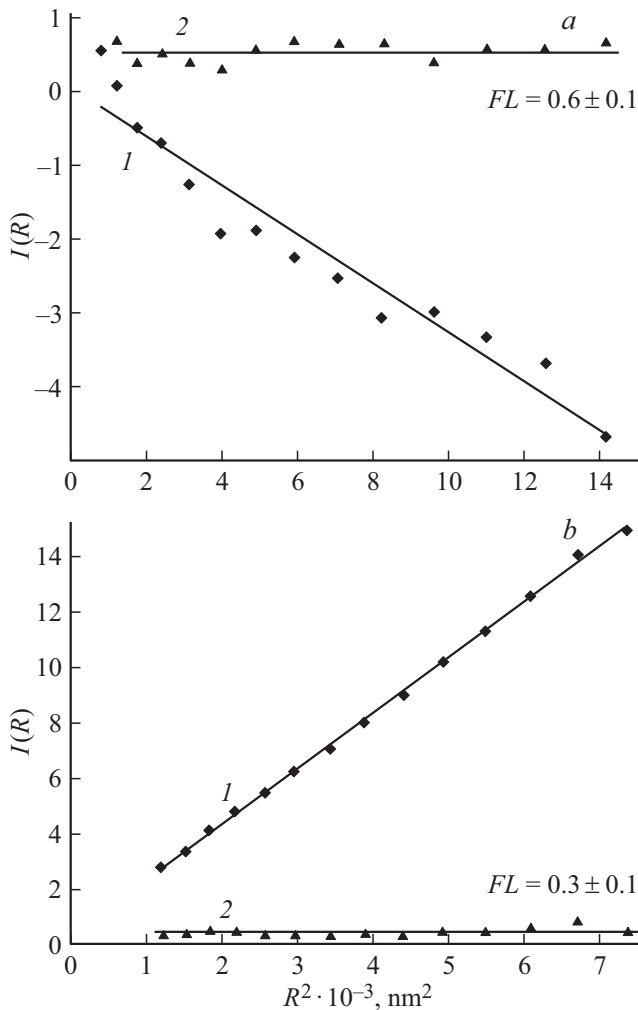
$c = c_{thr}$  [12,14]. Масштабный интервал, относящийся к агрегатам клубков, для образца №2 также меньше по сравнению с образцом №1 вследствие перекрывания клубков.

Установленные пространственные корреляции типа плотность-плотность соответствуют многоуровневой кластерной структуре пленок и отображают структурные переходы от клубков макромолекул к фрактальным агрегатам клубков, а затем — на масштабе  $R > L$  (или  $R > \xi$ ) к однородной физической сетке зацеплений частиц.

На рис. 5 представлены кривые зависимостей вероятности  $P$  образования перколяционного кластера из связанных окружностей с центрами в декорирующих наночастицах от степени  $\omega$  заполнения окружностями двумерных образов поверхностей пленок изученных образцов Gel. Точка перегиба кривых, отвечающая критической вероятности протекания  $P^* = 0.6$ , определяет



**Рис. 5.** Кривые вероятности  $P(\omega)$  для схемы перколяции по связанным окружностям. Концентрация раствора  $1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ . Образцы: № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2).



**Рис. 6.** Расчет по формуле (3) и оптимизация значений  $FL$  флуктуаций числа декорирующих наночастиц. *a)* Образец № 1, численная поправка  $\varepsilon = 0$  (кривая 1) и  $\varepsilon = -0.031$  (кривая 2); *b)* Образец № 2, численная поправка  $\varepsilon = 0$  (кривая 1) и  $\varepsilon = 0.0006$  (кривая 2). Концентрация раствора  $1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ .

плотность  $\omega^*$  сетчатой структуры полимера. В ходе разворачивания клубков макромолекул величина  $\omega^*$  возрастает. Например, в пленке, сформированной из раствора образца № 2 концентрацией  $c \sim c_{thr}$ , вследствие перехода  $FC \rightarrow PC$  физическая сетка макромолекул заполняет пространство плотнее более чем на 10% по сравнению с образцом № 1 (рис. 5).

Флуктуации  $FL$  числа декорирующих наночастиц уменьшаются с ростом плотности  $\rho$  их распределения на поверхности пленок, причем значения  $FL$  для двух образцов Gel значительно отличаются. Так в пленках, сформированных вблизи порога гелеобразования раствора, значение  $FL$  для образца № 2 в два раза меньше, чем для образца № 1 (рис. 6). Это свидетельствует об увеличении однородности сетчатой структуры полимера по мере разворачивания клубков макромолекул.

#### 4. Заключение

Применение фрактального подхода к скейлинговому описанию декорированной наночастицами золота поверхности пленок Gel позволило отобразить все стадии структурообразования физической сетки зацеплений макромолекул — переход от клубков макромолекул к агрегатам клубков и далее — к бесконечному кластеру частиц в ходе кластер-кластерной агрегации. Геометрические размеры элементов многоуровневой кластерной сетчатой структуры Gel в пленках согласуются с гидродинамическими размерами частиц в растворе на пороге гелеобразования. Различия в размерах обусловлены взаимопроникновением клубков при разворачивании макромолекул вследствие конформационного перехода  $FC$  (фрактальная размерность  $D = 5/3$ )  $\rightarrow$   $PC$  ( $D = 3/2$ ). Внутримолекулярный кооперативный переход  $FC \rightarrow PC$  повышает корреляционную длину и пространственную однородность надмолекулярной сетчатой структуры полимера.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Т.М. Бирштейн. Высокомолекуляр. соединения **61A**, 542 (2019).
- [2] И.М. Лифшиц, А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Успехи физ. наук **127**, 353 (1979).
- [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] H. Boediker, P. Doty. J. Phys. Chem. **58**, 968 (1954).
- [6] S. Popa-Nita, P. Alcouffe, C. Rochas, L. David, A. Domard. Biomacromolecules **11**, 6 (2010).

- [7] 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].
- [8] J. Feder, T. Jossang, E. Rosenqvist. Phys. Rev. Lett. **53**, 1403 (1984).
- [9] В.Г. Баранов, С.Я. Френкель, Ю.В. Бресткин. Докл. АН СССР **290**, 369 (1986).
- [10] В.Н. Измайлова, С.Р. Деркач, М.А. Сакварелидзе, С.М. Левачев, Н.Г. Воронько, Г.П. Ямпольская. Высокомолекуляр. соединения **46С**, 2216 (2004).
- [11] А. Вейс. Макромолекулярная химия желатина / Пер. с англ. под ред. В.Н. Измайловой. Пищ. промышл., М. (1971). 477 с. [A. Veis. The macromolecular chemistry of gelatin. Academic Press, N.Y. (1964). 433 p].
- [12] А.Н. Красовский, В.П. Николаев, А.М. Шляков, С.С. Мнацаканов. Высокомолекуляр. соединения **37А**. 273 (1995).
- [13] А.Н. Красовский, В.Г. Баранов, Е.П. Бочко, С.С. Мнацаканов. ЖПХ **66**, 796 (1993).
- [14] А.И. Андреева. Сравнительное изучение вязкости и структура желатина в водных и мицеллярных растворах в системе изооктан-вода-(бис-2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. Автореф. дисс. канд. тех. наук. СПб, СПбГУКиТ, (1998). 29 с.
- [15] A. Rich, F.H.C. Krick. Nature **176**, 915 (1955).
- [16] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 1582 (2012).
- [17] Д.В. Новиков, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов. Высокомолекуляр. соединения **35Б**, 1693 (1993).
- [18] Д.В. Новиков. ФТТ **63**, 146 (2021).
- [19] А.Л. Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. Наука, М. (1982). 176 с.
- [20] А. Исихара. Статистическая физика. Мир, М. (1973). 471 с. [A. Ishara. Statistical Physics. Academic Press, N.Y. (1971). 450 p].
- [21] P. Wojtaszczyk, E.K. Mann, B. Senger, I.C. Voegel, P.J. Schaaf. J. Chem. Phys. **103**, 8285 (1995).
- [22] Д.В. Новиков. ЖПХ **81**, 157 (2007).
- [23] Б.М. Смирнов. Физика фрактальных кластеров. Наука, М. (1991). 134 с.

Редактор Д.В. Жуманов