

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.016.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ

© 2020 г. В. К. Герасимов¹, *, А. Е. Чалых¹, **, А. С. Вишнеvский¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: vladger@mail.ru

**e-mail: chalykh@mail.ru

Поступила в редакцию 24.10.2018 г.

После доработки 30.11.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

Исследованы фрактальные характеристики индивидуальных макромолекулярных клубков блок- и статистических сополимеров. Установлено, что зависимость массы макромолекул от радиуса инерции статистически достоверной выборки хорошо описывается уравнением де Жена с фрактальной размерностью 5/3. Установлено, что тонкая структура полимерного клубка также имеет фрактальную природу. Фрактальная размерность внутри макромолекулярного клубка значительно изменяется по мере удаления от центра масс.

Ключевые слова: электронная микроскопия, макромолекулярный клубок, радиальная функция распределения плотности, фрактальная размерность

DOI: 10.31857/S0044185620030158

ВВЕДЕНИЕ

Фрактальными объектами называются объекты, обладающие свойствами самоподобия, или масштабной инвариантности [1]. Их важнейшей характеристикой является фрактальная размерность (d), которая показывает степень заполненности пространства объектом.

Различают два типа фрактальных структур: математические [2] и физические [3]. Математические фракталы характеризуются неограниченным интервалом самоподобия и их фрактальная размерность может быть точно рассчитана. Среди самых известных математических фракталов можно упомянуть кривую Коха, ковер Серпинского, снежинку Вичека, “пыль” Кантора и другие [3–5].

Физические фракталы, в отличие от математических, сохраняют способность к самоподобию лишь в ограниченных геометрических пределах. Все природные фракталы, такие как облака, деревья, трахея и бронхи человека, полимеры, аэрогели, пористые среды, дендриты, коллоидные агрегаты, трещины, поверхности разрушения твердых тел и т.д., являются нерегулярными, так как они обладают лишь статистическим самоподобием, которое имеет место лишь в ограниченном интервале пространственных масштабов [6–11]. Для полимеров экспериментально установлено, что нижний предел масштабов самоподобия имеет порядок нескольких ангстрем (соответствует раз-

мерам мономерных звеньев), а верхний — нескольких микрометров (соответствует размерам макромолекул и их ассоциатов) [13].

Структура полимерных объектов может обладать, как довольно высокой степенью упорядочения, так и очень низкой, соответственно фрактальная размерность полимеров может в широком диапазоне величин — от чуть более единицы для палочкообразных жесткоцепных полимеров до почти трех для дисперсных систем [13–15].

Особый интерес представляют неперекрывающиеся одиночные полимерные клубки. Их фрактальная размерность описывается теорией де Жена [16], в которой зависимость радиуса инерции (R_g) отдельно взятого гибкоцепного клубка со степенью полимеризации N , имеет вид:

$$R_g = \text{const} N^{\nu}. \quad (1)$$

Универсальным в этом уравнении является показатель степени ν , он одинаков практически для всех полимерных клубков и близок к 3/5 при условии, что длина макромолекулы много больше длины сегмента Куна ($N \gg 100$).

Один из простейших методов определения фрактальной размерности клубка связан с использованием зависимости молекулярной массы (ММ) клубка как пространственного объекта от его размера (R) [16].

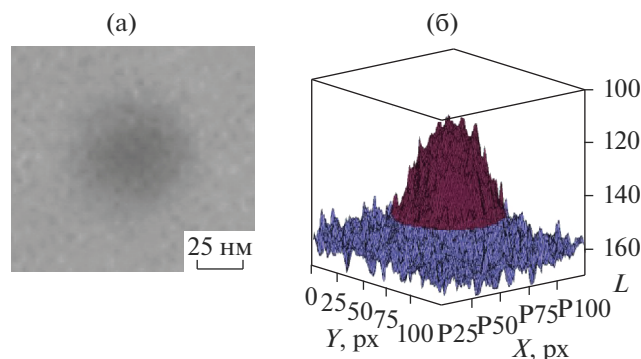


Рис. 1. Электронная микрофотография одиночной макромолекулы СКС-45 в матрице ПС (а) и соответствующее ей распределение уровней серого по площади изображения макромолекулы (б).

$$M = \text{const}R_g^d. \quad (2)$$

Легко заметить, что показатель степени ν в уравнении де Жена — это ни что иное как величина обратная фрактальной размерности d . Таким образом, масса полимерных клубков должна быть пропорциональна их радиусу инерции в степени $5/3$. Однако, не столь очевидно, как это соотношение будет соблюдаться для ансамбля отдельных макромолекул, поскольку известно [17], что, отдельный полимерный клубок представляет собой сильно флуктуирующую систему. Следовательно, для отдельно взятых макромолекул следует ожидать дисперсию их распределения вокруг среднего значения.

Кроме того, отдельный интерес представляет исследование распределения масс внутри отдельных клубков. Является ли это распределение масс фрактальной величиной.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов для исследования были выбраны макромолекулы двух типов: статистические сополимеры бутадиена и стирола марок СКС-96 и СКС-45 (Россия) со среднемассовой молекулярной массой 100 кДа и различающиеся содержанием стирольных звеньев в составе сополимера (96 и 45% соответственно), а так же блок-сополимеры стирола и изопрена, марок SIS-4114 и SIS-4215 (США) со средневязкостной молекулярной массой 100 кДа, различающиеся длиной изопренового блока (85 и 70 кДа соответственно). В качестве полимера-матрицы для всех четырех типов макромолекул использовался полистирол (ПС) с $M_M = 230$ кДа. В предыдущих работах [18–22] были описаны: методика приготовления тонких пленок ПС (меньше 300 нм с растворенными в них сополимерами); методика их препарирования для электронно-микроскопических исследо-

ваний, включающая селективное контрастирование макромолекул сополимеров парами осмиевой кислоты; методика доказательства индивидуальности макромолекул; методики обработки изображения, включающие в себя определение центра масс макромолекулярного клубка, радиуса инерции и радиальной функции распределения плотности сегментов внутри клубка. Содержание исследуемых сополимеров в матрице полистирола соответствовало бесконечно разбавленному раствору и составляло 0.01–0.025 мас. %, т.е., при исследовании мы имеем дело с неперекрывающимися одиночными полимерными клубками. Следует отметить, что методика приготовления электронно-микроскопических объектов построена так, что мы получаем мгновенный снимок флуктуирующих макромолекулярных клубков в момент стеклования ПС матрицы. Для каждого сополимера, растворенного в матрице ПС анализировали от 100 до 150 изображений индивидуальных макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения отдельных макромолекул, полученные в режиме “на просвет” [18, 20] содержат в себе информацию о степени почернения сополимера на фоне ПС, которая однозначно связана с их молекулярной массой (рис. 1). Следует отметить, что для блок-сополимеров стирола и изопрена (SIS), масса, извлекаемая из функции почернения это масса не всего клубка, а лишь изопреновых блоков, так как только они содержат двойные связи, которые восприимчивы к контрастированию OsO_4 .

На рис. 2 представлены данные о радиусах инерции исследованных макромолекул и их M_M . Каждой точке соответствуют данные о M_M и R_g конкретной макромолекулы. Непрерывными кривыми показаны зависимости (2) и стандартная модель, связывающая M_M и R_g клубкообразной макромолекулы принятой в физико-химии полимеров [23]:

$$M \sim R_g^2. \quad (3)$$

Из рисунка видно, что весь массив экспериментальных данных удовлетворительно описывается обеими зависимостями. Отклонения радиусов инерции конкретных макромолекул от их равновесных (усредненных по ансамблю) значений мы трактуем как флуктуации размеров конкретных полимерных молекул в момент фиксации структуры — стеклования полистирольной матрицы.

Обладея информацией о радиальной функции распределения плотности сегментов, был проведен аналогичный фрактальный анализ каждой

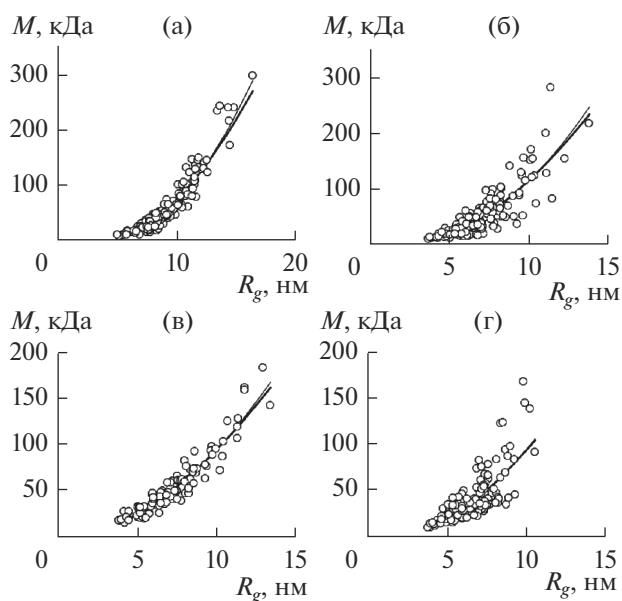


Рис. 2. Зависимость ММ сополимеров СКС-96 (а) и СКС-45 (б) и изопреновых блоков SIS-4114 (в) и SIS-4215 (г) от их радиуса инерции. Толстая непрерывная линия – описание уравнением (2), тонкая – уравнением (3).

индивидуальной макромолекулы – построена зависимость типа уравнения (2).

$$M = \text{const } r^d, \quad (4)$$

где r – текущее расстояние от центра масс.

Следует отметить, что радиальную функцию распределения сегментов $\rho(r)$ определяли в предположении сферической симметрии макромолекулярного клубка (рис. 1). На рис. 3 в качестве примера представлены два крайних случая функций распределения плотности сегментов и соответствующие им зависимости (4) в двойных логарифмических координатах.

Видно, что большая часть макромолекул достаточно хорошо описывается в рамках фрактального подхода (2), (4) (рис. 3в). Другая часть макромолекул (примерно одна треть) плохо описывается линейной аппроксимацией в двойных логарифмических координатах (рис. 3г), что не позволяет оценить их фрактальную размерность. Мы связываем такое поведение макромолекул с выраженным отсутствием сферической симметрии конкретных зафиксированных макромолекулярных конформаций. Тем не менее, и на зависимости, показанной на рис. 3г можно выделить участок, удовлетворительно описываемый уравнением (4), т.е. обладающий свойством самоподобия и фрактальной размерностью.

Из [24] известно уравнение, описывающее радиальную функцию распределения плотности сегментов внутри макромолекулы:

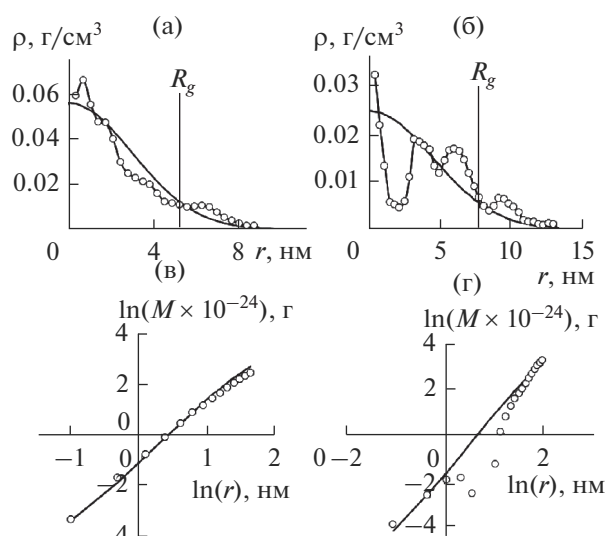


Рис. 3. Радиальные функции распределения плотности сегментов внутри макромолекулярного клубка для СКС-45 (ММ = 9.6 кДа) (а) и СКС-96 (ММ = 23.6 кДа) (б). R_g – радиус инерции. Зависимости массы от расстояния от центра масс в двойных логарифмических координатах (в, г), соответствующие функциям распределения а, б. Гладкие непрерывные линии – описание уравнением (5).

Здесь $\rho(r)$ – радиальная функция распределения плотности, N – число сегментов.

Из рис. 3в, 3г видно, что полученные на основании уравнения (5) зависимости в двойных логарифмических координатах могут быть удовлетворительно аппроксимированы линейной зависимостью и, соответственно, может быть определена фрактальная размерность внутренней структуры исследуемой макромолекулы. Дальнейший анализ фрактальных размерностей структуры индивидуальных клубкообразных макромолекул будем проводить, опираясь на $\rho(r)$, полученную из уравнения (5) и параметры N и R_g реальных макромолекул на интервале радиусов от 0 до R_g .

На рис. 4 представлены гистограммы распределения фрактальных размерностей для исследованных сополимеров.

Видно, что средние фрактальные размерности всех исследованных сополимеров достаточно близки друг к другу (2.39–2.45) и значительно превышают 1.67 в модели де Жена. Общность полученных фрактальных закономерностей более обширных экспериментальных исследований.

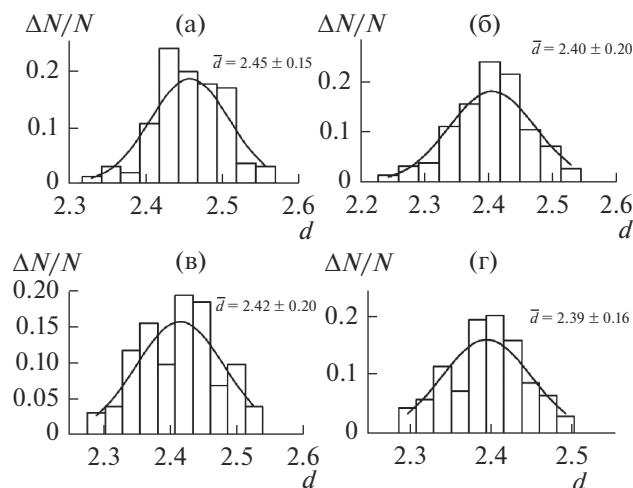


Рис. 4. Гистограммы распределения фрактальных размерностей СКС-96 (а), СКС-45 (б), SIS-4114 (в) и SIS-4215 (г). Непрерывные линии – описание кривой Гаусса. Средние значения d и доверительный интервал $\pm 3\sigma$ (99.5%) показаны на рисунке.

Представлялось интересным найти связь между фрактальными характеристиками сополимеров, растворенных в ПС матрице и термодинамическими характеристиками их взаимодействия. Термодинамической характеристикой взаимодействия полимерной пары является параметр Флори–Хаггинса (χ), рассчитываемый, в частности из средних размеров клубков [20]. Многими исследованиями полимерных растворов [25–28] показано, что чем хуже взаимодействие, тем больше χ и тем плотней клубок, чем лучше взаимодействие – тем χ меньше, а клубок набухает. На рис. 5 показаны корреляционные зависимости между фрактальными размерностями индивидуальных макромолекул и их параметрами взаимодействия с полистирольной матрицей.

Видно, что в первом приближении наблюдается обратная зависимость – с увеличением параметра взаимодействия Флори–Хаггинса уменьшается фрактальная размерность. Вероятно, этот вопрос требует дополнительных исследований.

Таким образом, показано, что зависимость размера макромолекул от их размера хорошо описывается моделью де Жена с фрактальной размерностью $5/3$; тонкая (внутренняя) структура индивидуальных клубкообразных макромолекул также демонстрирует фрактальные характеристики. Фрактальные размерности внутренней структуры индивидуальных клубков значительно превышают модель де Жена; выявлена зависимость между фрактальной размерностью внутренней структуры индивидуальных макромолекул и параметром взаимодействия Флори–Хаггинса со-

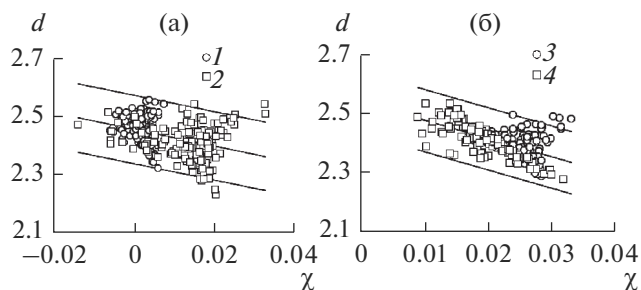


Рис. 5. Зависимости фрактальной размерности сополимеров от параметра взаимодействия Флори–Хаггинса. СКС (а) и SIS (б). СКС-96 (1), СКС-45 (2), SIS-4114 (3), SIS-4215 (4). Границы показывают доверительный интервал $\pm 2\sigma$ (95%).

полимеров с полистирольной матрицей противоречащая первоначальному предположению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта №17-03-00197А). Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (№АААА-А19-119011790097-9). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandelbrot B.B. Les Objects Fractals: Forme, Hasard et Dimension. Paris: Flammarion, 1975. 192 p.
2. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
3. Фракталы в физике. Под ред. Пьетронеро Л., Тотатти Э. М.: Мир, 1988.
4. Ролдугин В.И. Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 931.
5. Ролдугин В.И. Успехи химии. 2003. Т. 72. № 11. С. 1027.
6. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San-Francisco: W.H. Freeman and Comp. 1982. 459 p.
7. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во МО СССР, 1991. 404 с.
8. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1998. 112 с.
9. Шогенов В.Н., Козлов Г.В. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. Нальчик: Полиграфсервис и Т., 2002. 268 с.
10. Иванова В.С., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1988. 366 с.
11. Землянов М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Паршин П.П., Соколов А.П. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 1. С. 284.
12. Горшкова О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2010.
13. Горшкова О.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К. и др. // Нелинейный мир. 2009. Т. 7. № 10. С. 772.
14. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Горшкова О.В. и др. // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 3. С. 138.

15. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Горикова О.В. и др. // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 3. С. 144.
16. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
17. Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
18. Бусыгин В.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1989.
19. Алексеенко Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
20. Вишневецкий А.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К. и др. // Вестник казанского технологического университета 2017. Т. 20. № 6. С. 15.
21. Вишневецкий А.С., Чалых А.Е., Писарев С.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 153.
22. Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. Б 2001. Т. 43. № 11. С. 2015.
23. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 342 с.
24. Семчиков Ю.Л. // Высокомолекулярные соединения. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 1993. 368 С.
25. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка. 1984. 298 с.
26. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов. Изд. СГУ, 1995. 734 с.
27. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров М.: Химия, 1980. 304 с.
28. Герасимов В.К. Дис. ... докт. хим. наук М.: ИФХЭ РАН, 2012.