

14,13

Структурный переход в пленках триацетата целлюлозы

© Д.В. Новиков

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

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 октября 2021 г.

В окончательной редакции 21 октября 2021 г.

Принята к публикации 25 октября 2021 г.

По данным электронной микроскопии проведен сравнительный анализ топологической структуры поверхности двух образцов пленок триацетата целлюлозы (СТА). Образцы были получены из растворов СТА без использования (образец № 1) и с применением малой добавки фторида натрия, понижающего вязкость раствора (образец № 2). Показано, что в образце № 1 узлами сетки зацеплений макромолекул являются периодически чередующиеся области локального ориентационного порядка — микродомены среднего размера $d \sim 18$ nm. В образце № 2 за счет переупаковки микродоменов на масштабе $R > d$ формируется однородно неупорядоченный фрактальный кластер мезофазы СТА. Фрактализация поверхности и рост структурной анизотропии согласуются с падением вязкости раствора и объясняют изменение деформационных свойств образца № 2 по сравнению с № 1.

Ключевые слова: полимерные пленки, электронная микроскопия, микродомены, мезофаза, структурный переход, фрактальные кластеры.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51941.224

1. Введение

Образцы триацетата целлюлозы (СТА) с содержанием связанной уксусной кислоты $\alpha = 60.0\text{--}61.9\%$ относятся к полимерам с жесткими макромолекулами [1], способными к образованию в растворе анизотропных агрегатов [2].

Известно, что исходная массовая концентрация c полимера определяет характер агрегации макромолекул СТА в растворе [2], на межфазной границе раствор–твердое тело [3] и при пленкообразовании [4]. Образование агрегатов частиц в растворах различных образцов СТА фиксируется методом ИК-спектроскопии [2,3]: при $c > 6$ wt% число анизотропных кластеров резко возрастает, а при $c > 10$ wt% формируется лиотропное жидкокристаллическое состояние [5].

В работе [4] с применением метода электронной микроскопии (ЕМ) обоснована микродоменная структура пленок, полученных из растворов СТА ($\alpha = 61.9\%$). Под микродоменами понимались локальные области максимального размера $d \sim 30$ nm, которым должна отвечать нематическая упорядоченность сегментов макромолекул [6]. Было показано, что с ростом концентрации c полимера в растворе увеличивается плотность упаковки микродоменов в пленке. В серии образцов пленок, сформированных из растворов различной концентрации, был обнаружен структурный переход по шкале параметра c вблизи значения $c \sim 9$ wt%. Этот переход указывает на возникновение однородного бесконечного кластера мезофазы СТА и связан с распространением корреляций типа плотность–плотность на расстояние, существенно превышающее d .

Поскольку характер агрегации макромолекул в растворе зависит также от природы (качества) растворителя [2,7], существует возможность регулирования анизотропной надмолекулярной структуры СТА [8] в пленках путем введения в пленкообразующий раствор модифицирующих добавок [9,10]. Например, усиление специфической сольватации карбонильных групп ацетильных заместителей СТА молекулами протонодонорных растворителей при введении в раствор небольших количеств (0.001–0.1 wt.% от СТА) некоторых неорганических солей, в частности фторида натрия, приводит к заметному снижению динамической вязкости [2,11]. Падение вязкости является признаком упорядочения кластерной структуры раствора и согласуется с изменением деформационных свойств получаемых пленок — увеличением относительного удлинения при разрыве и уменьшением термостатной усадки [11]. Однако в работе [11] отсутствуют данные структурного анализа, объясняющие изменения ряда физико-механических характеристик пленок.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ топологической структуры поверхности двух образцов пленок СТА, полученных из растворов полимера без использования и с применением малой добавки фторида натрия. Для структурного анализа поверхности в субмикронном диапазоне масштаба использована оригинальная ЕМ-методика декорирования золотом электрически активной реплики из аморфного германия [12]. По данным ЕМ рассчитаны индикатрисы плотности распределения декорирующих наночастиц золота, корреляционные функции типа плотность–плотность и параметры надмолекулярной структуры СТА на поверх-

ности пленок. Цель работы — объяснение взаимосвязи „состав–структура–свойства“ на основе микродоменной (кластерной) модели строения пленок СТА.

2. Объекты и методы исследования

В работе использовался промышленный частично гидролизванный СТА с содержанием связанной уксусной кислоты $\alpha = 60.1\%$ и степенью полимеризации 300. Рентгеноаморфные [4] пленки толщиной $\sim 130 \mu\text{m}$ формировались из 10 wt.% растворов СТА в смеси метиленхлорид–этанол (9:1) на зеркальном стекле при 298 К без использования (образец № 1) и с применением малой добавки (0.005 wt.% от СТА) фторида натрия (образец № 2). Указанное количество модификатора соответствует минимуму динамической вязкости пленкообразующего 10 wt.% раствора полимера [11].

Концентрация $c = 10 \text{ wt.}\%$ для использованного образца СТА несколько превышает пороговое значение $c^* = 9.7 \text{ wt.}\%$ [2], соответствующее формированию в растворе непрерывной сетки зацеплений макромолекул [7]. Согласно результатам работы [4] выбранный концентрационный режим пленкообразования должен приводить к возникновению в пленках бесконечного кластера мезофазы СТА.

С „воздушной“ поверхности полимерных пленок формировались двухслойные германиево-угольные реплики. Для получения реплик на поверхность образцов проводилось последовательное вакуумное термическое напыление аморфного слоя особо чистого германия толщиной 5 nm и опорного слоя углерода. В ходе отрыва двухслойной реплики от пленки-подложки слой германия приобретал электрический заряд, пространственная локализация которого соответствовала характеру распределения электронодонорных ацетильных заместителей СТА на поверхности образца [12]. Электрически активные реплики декорировались золотом [13] путем вакуумного термического напыления металла до эффективной толщины слоя 0.4 nm [14]. Во избежание фотоэмиссии электронов и релаксации электрического заряда получение реплик и их декорирование золотом производилось в темноте.

Полученные в просвечивающем электронном микроскопе изображения декорированных золотом германиево-угольных реплик отображают распределение плотности упаковки макромолекул СТА на поверхности образцов (рис. 1). Важно отметить, что в данном случае наиболее вероятное расстояние r между наночастицами золота составляет 6 nm. Это значительно повышает разрешающую способность описанной выше ЕМ-методики по сравнению с использованной в работах [4,14] методикой декорирования золотом „химических меток“ хемосорбированного молекулярного брома, поскольку в последнем случае величина r существенно выше.

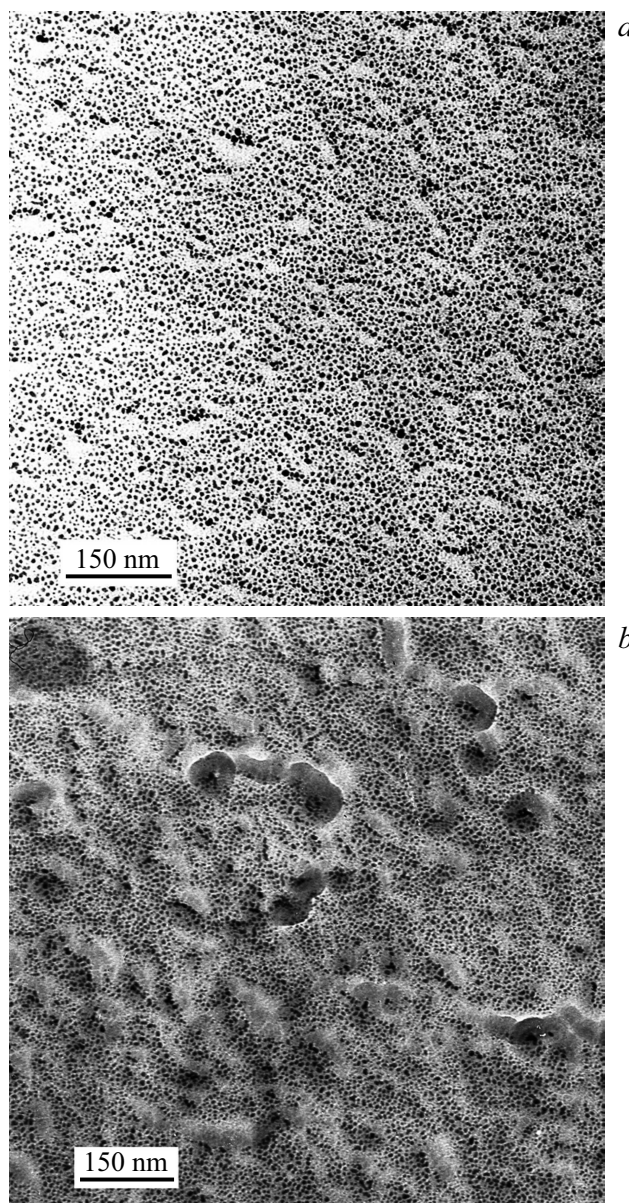


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорированных золотом германиево-угольных реплик с поверхности пленок СТА: образец № 1 (а), образец № 2 (б).

Изучение пространственных корреляций типа плотность–плотность на поверхности образцов проводилось с использованием так называемых „крупнозернистых“ радиальных функций $g(R)$ распределения декорирующих наночастиц золота. Для получения этих функций использовалась компьютерная процедура пошагового сканирования плотности распределения частиц на двумерных изображениях поверхности с шагом δ , соответствующим величине r [14]. Корреляционная длина ξ определялась по положению особых точек функций $g(R)$. Индикатрисы плотности ρ распределения наночастиц золота рассчитывались при усреднении по прямоугольникам $2r \times \xi$

с центром в частицах и изменении угла θ ориентации прямоугольников [14].

3. Результаты и их обсуждение

На электронных микрофотографиях декорированных реплик с поверхности образцов пленок (рис. 1) наночастицы золота локализованы неоднородно: наряду с областями достаточно плотного расположения декорирующих частиц имеются свободные от золота области. Непрерывная квазирешетка наночастиц соответствует бесконечному кластеру плотноупакованных макромолекул СТА (мезофазе полимера). Степень Ω заполнения поверхности кластером [15] составляет 0.64 и 0.54 для образцов № 1 и 2 соответственно. Уменьшение величины Ω при переходе от образца № 1 к образцу № 2 сопровождается уплотнением узлов квазирешетки, что отображается небольшим уширением первого пика функции $g(R)$ радиального распределения декорирующих наночастиц (рис. 2). При этом среднее координационное число квазирешетки [15] возрастает от 4 до 6.

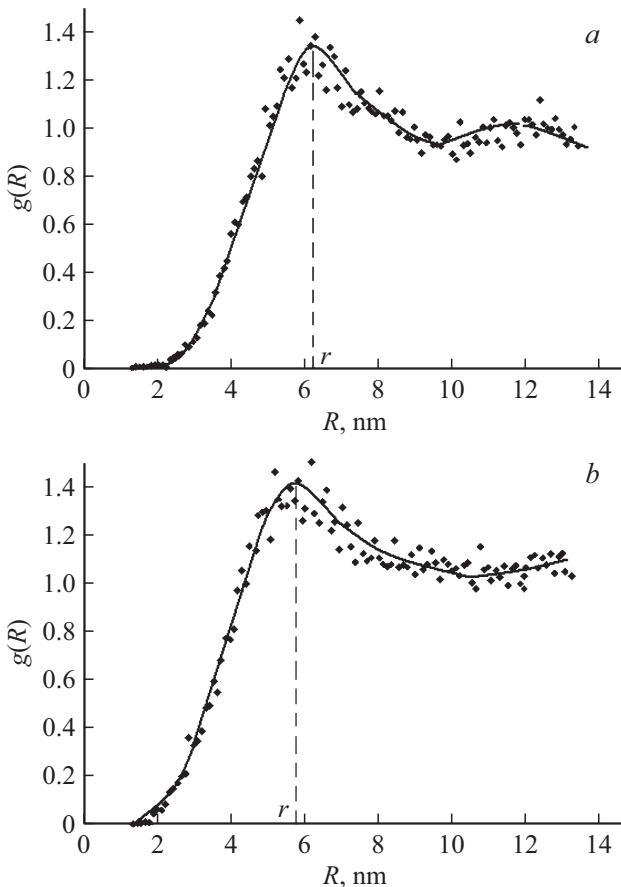


Рис. 2. Радиальные функции $g(R)$ распределения наночастиц золота на декорированных репликах с поверхности пленок СТА: образец № 1 (а), образец № 2 (б). Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 1$ nm.

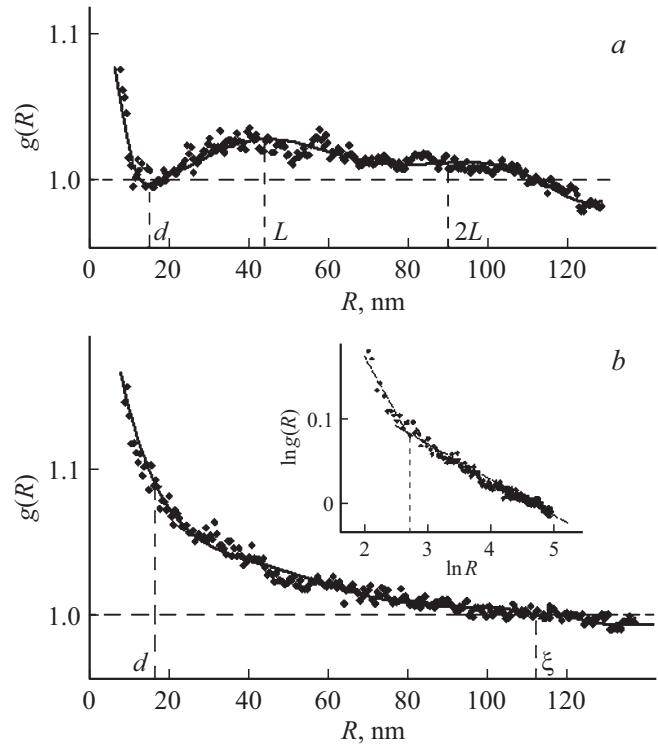


Рис. 3. „Крупнозернистые“ радиальные функции $g(R)$ распределения наночастиц золота на декорированных репликах с поверхности пленок СТА (корреляционные функции $g(R)$ типа плотность–плотность): образец № 1 (а), образец № 2 (б). Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 6$ nm. На вставке: функция $g(R)$ в двойных логарифмических координатах для образца № 2.

Трансформация квазирешетки декорирующих наночастиц сопутствует изменению характера пространственных корреляций типа плотность–плотность в кластере мезофазы СТА. „Крупнозернистые“ радиальные функции $g(R)$ распределения декорирующих наночастиц (рис. 3) демонстрируют принципиально разное поведение с ростом величины масштаба R .

В образце № 1 корреляционная функция $g(R)$ типа плотность–плотность испытывает периодические осцилляции с периодом $L \sim 42$ nm вблизи значения $g(R) = 1$ (рис. 3, а), что свидетельствует о периодически-неоднородной топологической структуре кластера мезофазы СТА. Пространственные корреляции распространяются на расстояние $\xi = 2L$, где ξ — корреляционная длина. Вид функции $g(R)$ согласуется с микромоленной моделью СТА для периодически чередующихся частиц среднего размера $d \sim 18$ nm и фрактальной размерности [16] $D = 1.80 \pm 0.05$, определяемой при аппроксимации начального участка графика функции $g(R)$ степенной зависимостью $g(R) \propto R^{D-2}$. Параметры d и D микромонов соответствуют данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [4]. Компьютерная обработка угловой зависимости интенсивности $I(\theta)$ рассеяния в области $8' < 2\theta < 15'$, в том числе

с применением процедуры Гинье, приводит к значениям параметров $d = 24 \text{ nm}$ и $D = 1.7 \pm 0.1$ для рассеивающих структуронов [4,17]. Следует отметить, что на рентгенограмме SAXS образца № 1 не проявляется дискретный рефлекс, отвечающий периоду $L \sim 42 \text{ nm}$ чередования микродоменов, вследствие малой рассеивающей способности полимерной пленки [4,17].

В отличие от образца № 1 в образце № 2 „крупнозернистая“ корреляционная функция $g(R)$ с ростом величины масштаба R спадает по степенному закону (рис. 3, *b*): $g(R) \propto R^{D-2}$, причем, значение фрактальной размерности D зависит от R . Построение функции $g(R)$ в двойных логарифмических координатах (рис. 3, *b*, вставка) показывает, что при $R < 18 \text{ nm}$ величина $D = 1.84 \pm 0.02$ соответствует микродоменам, а при $R > 18 \text{ nm}$ фрактальная размерность $D = 1.96 \pm 0.01$ характеризует тело кластера мезофазы СТА. Отметим, что средний размер $d \sim 18 \text{ nm}$ микродоменов в двух изученных образцах пленок сохраняется неизменным (рис. 3, *a, b*) и согласуется с величиной термодинамического сегмента для различных эфиров целлюлозы [1].

Таким образом, при сравнении образцов № 1 и 2 на масштабе $R > d$ наблюдается структурный переход, связанный с переупаковкой упорядоченных микродоменов и формированием тела однородно неупорядоченного фрактального кластера мезофазы СТА.

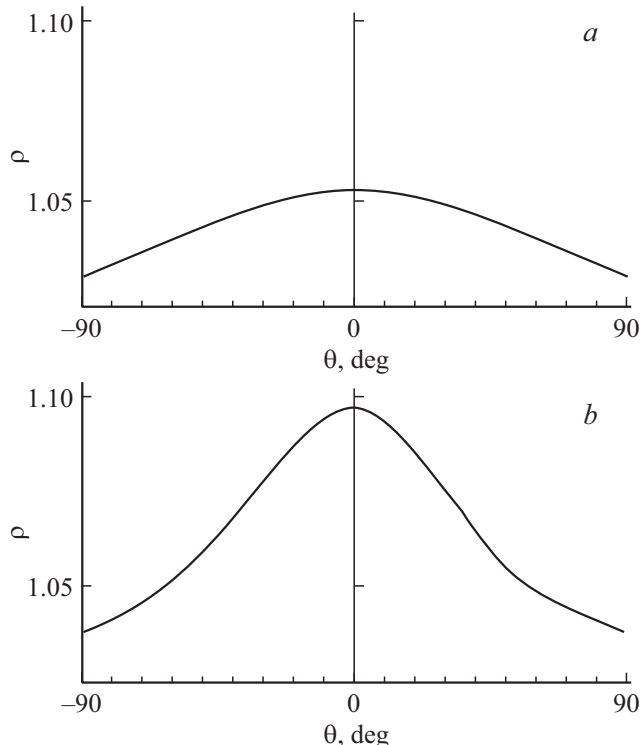


Рис. 4. Индикатрисы относительной (по отношению к средней по поверхности) плотности ρ распределения наночастиц золота на декорированных репликах с поверхности пленок СТА: образец № 1 (*a*), образец № 2 (*b*). Ось ординат ($\theta = 0$ градусов) соответствует оси текстуры — направлению с максимальным значением ρ .

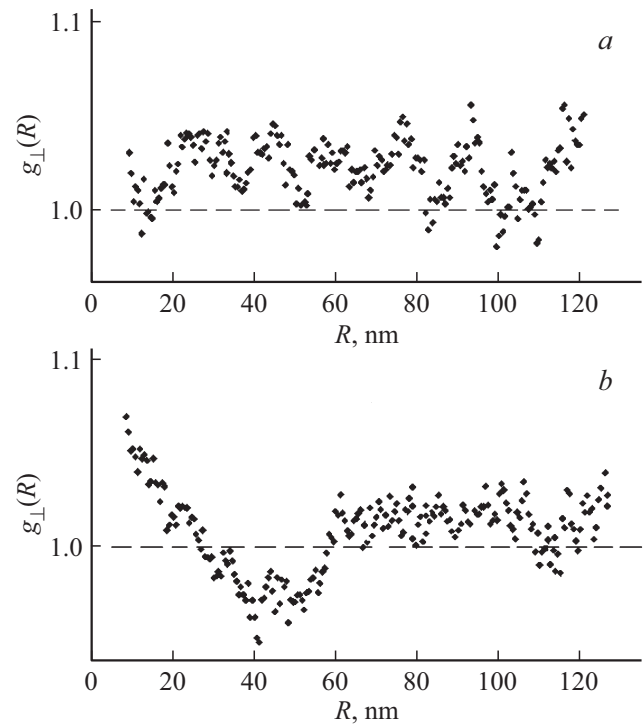


Рис. 5. Радиальные функции распределения плотности, построенные поперек оси аксиальной текстуры на поверхности пленок СТА: образец № 1 (*a*), образец № 2 (*b*). Шаг сканирования изображения поверхности $\delta = 1 \text{ nm}$.

На рис. 4 представлены индикатрисы относительной локальной плотности ρ распределения наночастиц золота на поверхности образцов. Полученные угловые зависимости $\rho(\theta)$ свидетельствуют об аксиальной текстуре поверхности пленок. Наличие аксиальной текстуры может быть связано как с ориентационными эффектами при формировании пленок [12], так и с образованием мезофазы. При переходе от образца № 1 к образцу № 2 анизотропия плотности возрастает, причем отличие в плотности вдоль и поперек оси текстуры увеличивается более чем в два раза, достигая 5% для образца № 2 (рис. 4, *b*).

На рис. 5 приведены корреляционные функции $g_{\perp}(R)$, рассчитанные поперек оси текстуры исследуемых образцов. В образце № 1 в направлении, перпендикулярном оси текстуры, наблюдаются периодические осцилляции плотности с периодом $\sim 18 \text{ nm}$ (рис. 5, *a*). Корреляции плотность–плотность распространяются на расстояние более 120 nm, не затухая при этом на всем изученном масштабном интервале. Важно отметить, что по данным SAXS [18] для пленок СТА, прогретых при 453–483 K, в области углов рассеяния $2\theta = 18\text{--}24'$ имеются плато или перегиб, соответствующие большим периодам $\sim 15\text{--}21 \text{ nm}$. Такая особенность рентгенограмм является следствием процессов термической деструкции и кристаллизации СТА [18]. Таким образом, прослеживается генетическая связь между одномерной периодич-

ностью в структуре кластера мезофазы образца № 1 и выявляемыми методом SAXS [18] большими периодами в пленках СТА, подвергнутых термообработке.

В образце № 2 по сравнению с № 1 отсутствуют периодические осцилляции плотности поперек оси текстуры (рис. 5, *b*), что свидетельствует об относительном разупорядочении кластерной структуры СТА.

4. Заключение

Использование малых количеств модификаторов, понижающих вязкость концентрированных растворов жесткоцепных полимеров, позволяет изменять топологическую структуру кластера мезофазы в получаемых пленках. К таким модификаторам для СТА относятся некоторые неорганические соли, например, фторид натрия. Эти соли влияют на сольватацию растворителем функциональных групп полимера и тем самым определяют характер агрегации макромолекул [2].

Между двумя образцами пленок СТА, полученных в одних условиях из растворов полимера без использования и с применением малой добавки фторида натрия, обнаруживается структурный переход типа порядок–беспорядок. Этот переход связан с переупаковкой упорядоченных микродоменов, являющихся узлами сетки зацеплений макромолекул в теле кластера мезофазы СТА. При этом периодически-неоднородный кластер трансформируется в однородно неупорядоченный, приобретая фрактальные свойства, увеличивая свою локальную плотность и анизотропию. Такая трансформация объясняет изменение деформационных свойств пленок: увеличение на 30% относительного удлинения при разрыве и уменьшение в два раза термостатной усадки [11].

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Р.Г. Жбанков, П.В. Козлов. Физика целлюлозы и ее производных. Наука и техника, Минск (1983). 296 с.
- [2] А.Н. Красовский, Д.Н. Поляков, С.С. Мнацаканов. Высокомолекуляр. соединения **37A**, 1551 (1995).
- [3] А.Н. Красовский, Д.Н. Поляков, В.Г. Баранов, С.С. Мнацаканов, А.В. Варламов. Высокомолекуляр. соединения **33A**, 1228 (1991).
- [4] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, С.С. Мнацаканов. ФТТ **54**, 382 (2012).
- [5] Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. Наука, М. (1988). 500 с.
- [6] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). 432 с.
- [7] В.Н. Цветков, В.Э. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Наука, М. (1964). 719 с.
- [8] О.А. Ханчич. Анизотропные структуры в полимерах и их изучение методом малоуглового рассеяния поляризованного света. Изд-во МТИ, М. (2014). С. 9.
- [9] Д.В. Новиков, А.В. Варламов. Коллоид. журн. **59**, 355 (1997).
- [10] А.М. Бочек, И.В. Серов, И.Л. Шевчук, В.К. Лаврентьев, Е.Н. Попова, Е.Н. Власова, Б.З. Волчек, Е.В. Юдин. ЖПХ **93**, 564 (2020).
- [11] И.В. Сидорова. Автореф. канд. дис. Институт киноинженеров, СПб (1992). 24 с.
- [12] Д.В. Новиков, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов, Е.Ф. Парнарин. ДАН СССР **318**, 1406 (1991).
- [13] Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М. Герасимов. Декорирование поверхности твердых тел. Наука, М. (1976). 111 с.
- [14] Д.В. Новиков. ФТТ **63**, 146 (2021).
- [15] Д.В. Новиков, А.В. Варламов. Поверхность **6**, 117 (1992).
- [16] 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.].
- [17] Д.В. Новиков. Автореф. докт. дис. СПбГИТИ, СПб (2009). 10 с.
- [18] Ш. Туйчиев, Н.С. Султанов, Д. Рашидов, Е.Т. Магдалев, Б.М. Гинзбург. Высокомолекуляр. соединения **18A**, 1498 (1976).

Редактор Д.В. Жуманов