

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ. I. СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

<sup>1</sup>Л.В. Жеренкова, <sup>1,2</sup>П.В. Комаров, <sup>1</sup>А.Н. Белов

<sup>1</sup>Кафедра общей физики ТвГУ

<sup>2</sup>Кафедра теоретической физики ТвГУ

<sup>3</sup>ИНЭОС, РАН, г. Москва

*На основе теории интегральных уравнений исследуются структурные свойства гибкоцепного полимера в ионной жидкости. Наличие специфического взаимодействия между полимерными цепями и анионами растворителя обеспечивает условия хорошей растворимости полимера. Изучаются условия, при которых в растворе существуют крупномасштабные корреляции полимерной компоненты. Исследуется характер дальнего упорядочения макромолекул в зависимости от концентрации полимера, длины полимерных цепей и силы притяжения между полимерными цепями и анионами ионной жидкости.*

В последние годы все больший научный и практический интерес вызывают системы, представляющие собой различные комбинации макромолекул с ионными жидкостями (ИЖ) [1; 2]. При этом используется весь диапазон процентного соотношения ИЖ и полимера – от систем, в которых ИЖ является растворителем, до систем, в которых ИЖ является добавкой. Известно, что ИЖ способны растворять даже плохо растворимые макромолекулы, в частности биополимеры, благодаря гибкости молекулярного дизайна ИЖ. Например, ИЖ часто используются в качестве среды, в которой полимер растворяется для осуществления дальнейших химических преобразований. Широкое применение эти соединения получили в качестве среды для различных видов полимеризации. В качестве добавок ИЖ активно используются при разработке новых функциональных полимерных материалов.

Данная работа выполнена в рамках продолжающегося теоретического исследования закономерностей структурообразования в полимерсодержащих ИЖ на основе теории интегральных уравнений, или PRISM-метода (Polymer Reference Interaction Site Model) [3; 4]. Главной целью предпринятого авторами цикла работ является описание структурных особенностей системы в условиях хорошей растворимости гибкоцепного полимера в ИЖ.

Необходимо отметить, что теоретическое изучение полимерсодержащей ИЖ встречает известные трудности, связанные с тем, что в данном случае растворитель (ИЖ) должен учитываться явно. Многокомпонентность системы, полимерный фактор, наличие электростатических взаимодействий и другие факторы усложняют теоретическое рассмотрение такой системы даже при использовании примитивных моделей. Это объясняет тот факт, что до публикации наших статей отсутствовали теоретические работы, включая компьютерное моделирование, направленные на изучение структурообразования в полимерсодержащих ИЖ. PRISM-метод является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих преодолеть трудности, связанные с изучением системы «ИЖ + макромолекулы».

Растворимость полимера в ИЖ может быть обусловлена его специфическими взаимодействиями или с гетероциклической системой катиона или с анионами ИЖ. В данной работе предполагается наличие притяжения между полимером и анионами ИЖ. В предыдущих работах [3-4] рассматривался случай, когда растворимость полимера обеспечивалась за счет наличия притяжения между полимером и заряженной частью катиона ИЖ.

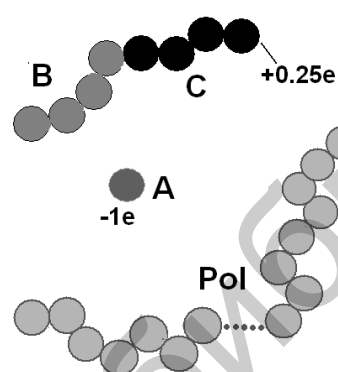


Рис. 1. Схематическое представление модели изучаемой системы «ионная жидкость + полимер»: C – катионные мономеры, несущие заряд; B – катионный неполярный хвост; A – анионы; Pol – полимер

Катион моделируется гауссовой цепью. Анион несет заряд  $-1.0e$ , где  $e$  является элементарным зарядом, а каждый из четырех заряженных мономеров катиона имеет заряд  $0.25e$ . Полимер представлен гауссовой цепью с равномерно распределенными по ее длине  $N_{Pol}$  сферическими силовыми центрами диаметра  $\sigma$ . Суммарная среднечисленная плотность системы  $\rho$  фиксирована и равна  $0.63\sigma^{-3}$ . Все расчеты проводились при постоянной температуре 350 K.

Модель системы «ИЖ + полимер» схематически представлена на рис. 1. Катион является линейной молекулой с  $N_B = 4$  незаряженными сферическими силовыми центрами (компонента B, или катионный хвост) и  $N_C = 4$  заряженными головными центрами (компонента C). Анионы моделируются заряженными мономерами диаметра  $\sigma$  (компонента A). Все мономеры катиона также имеют диаметр  $\sigma$ , который используется как единица

Парный потенциал взаимодействия  $u_{\alpha\beta}$  между двумя произвольными силовыми центрами  $\alpha$  и  $\beta$  записывается следующим образом:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{diel}r}, & r > \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $q$  – заряд силового центра;  $\epsilon_{diel}$  – диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{diel} = 1$ ). Для описания притяжения между полимерной компонентой и ионами ИЖ используется короткодействующий потенциал Юкавы:

$$u^{attr}(r) = \begin{cases} 0, & r > 6\sigma, \\ -\frac{\epsilon^{attr}\sigma}{r} \exp(-(r-\sigma)/\sigma), & \sigma < r \leq 6\sigma. \end{cases} \quad (2)$$

Растворимость полимера в ИЖ может быть обусловлена его специфическими взаимодействиями или с гетероциклической системой катиона или с анионами ИЖ. Поэтому расчеты проводятся для двух случаев: когда притяжение имеется между полимером и (а) заряженной частью катиона ИЖ, (б) анионом ИЖ. Отметим, что между полимерными цепями нет никакого другого взаимодействия помимо исключенного объема.

В рамках PRISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [5]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{D}\mathbf{H}), \quad (3)$$

где символ  $*$  означает интегральную свертку, а матрицы  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{D}$  состоят из полных  $h_{\alpha\beta}(r)$ , прямых  $c_{\alpha\beta}(r)$ , внутримолекулярных  $w_S(r)$ ,  $w_C(r)$ ,  $w_A(r)$  и  $w_P(r)$  корреляционных функций и приведенных плотностей  $\rho_S$ ,  $\rho_C$ ,  $\rho_A$ ,  $\rho_P$  соответственно.  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают компоненты системы. Матрицы  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{D}$  являются заданными, а  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{C}$  определяются из решения (3) с молекулярным замыканием Лариа–Ву–Чандлера (R-LWC) [6].

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta}$$

$$[\mathbf{W} * \mathbf{C} * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} = [\mathbf{W} * (\mathbf{C}^{(ref)} - \mathbf{P}) * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta}(r) - h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) - \ln \frac{g_{\alpha\beta}(r)}{g_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)}, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}$$

Компоненты матрицы  $\mathbf{P}$  определяются как  $p_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)/kT$ . Индекс «ref» обозначает решение уравнения (3), полученного при тех же плотностях, но с использованием потенциала твердых сфер и с замыканием Перкуса–Йевики:

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) &= -1, & r \leq \sigma_{\alpha\beta}, \\ c_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) &= 0, & r > \sigma_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Основными параметрами расчетов являются плотность полимера  $\rho_{\text{Pol}}$ , длина полимерной цепи  $N_{\text{Pol}}$  и энергетический параметр  $\epsilon^{\text{attr}}$  потенциала Юкавы (2). Основной характеристикой структурных свойств системы являются структурные факторы  $S(q)$ . Парциальные структурные факторы  $S_{\alpha\beta}(q) = [\mathbf{E} - \hat{W}(q)\hat{C}(q)]^{-1}\hat{W}_{\alpha\beta}(q)$  характеризуют крупномасштабные корреляции в системе и пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюдаемой в эксперименте. Здесь  $\mathbf{E}$  является единичной диагональной матрицей. Символ « $\hat{\ }$ » используется как стандартное обозначение фурье-образов соответствующих функций.

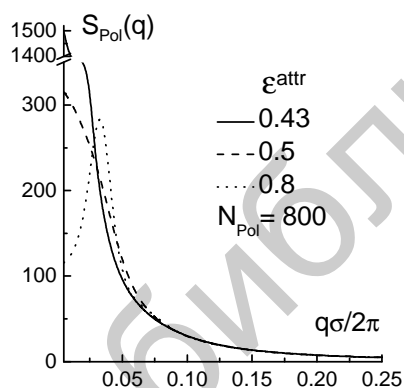


Рис. 2. Структурные факторы полимера  $S_{\text{Pol}}(q)$  для различных значений энергетического параметра  $\epsilon^{\text{attr}}$  при  $\rho_{\text{Pol}} = 0.0135$

По мере ослабления притяжения между полимерными цепями и анионами ИЖ, т.е. с уменьшением значения  $\epsilon^{\text{attr}}$ , малоугловой пик постепенно исчезает. Исчезновение крупномасштабных корреляций сопровождается ростом изотермической сжимаемости  $\chi(\chi/\rho kT = \lim[S(q)]_{q \rightarrow 0})$ . При  $\epsilon^{\text{attr}} < 0.43$  малое уменьшение этого параметра приводит к резкому увеличению значения  $\chi$ , что указывает на тенденцию к макрофазному расслоению в полимерном растворе. Таким образом, ослабление притяжения между полимерной цепью и анионами ведет к исчезновению дальнего упорядо-

чения полимерной компоненты и к ухудшению растворимости полимера в ИЖ вплоть до образования отдельной фазы. Заметим, что макрофазное разделение наступает при некотором  $\epsilon^{\text{attr}}$ , существенно превышающем нулевое значение. Это означает, что растворимость полимера в ИЖ обеспечивается только при достаточно сильном специфическом взаимодействии между полимером и анионами ИЖ. Природа этого взаимодействия может быть различной. В качестве примера можно привести образование водородных связей между полимером и анионами ИЖ, что является довольно типичной ситуацией для полимерсодержащих ИЖ.

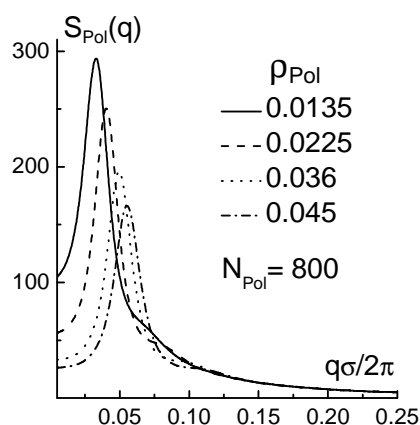


Рис. 3. Структурные факторы полимера  $S_{\text{Pol}}(q)$  для различных значений плотности  $\rho_{\text{Pol}}$  при  $\epsilon^{\text{attr}} = 0.1$

называют жидкостным. При таком структурном характере можно сделать следующее разбиение полимерных молекул на корреляционные объемы. Если представить фрагмент каждой полимерной цепи (или всю цепь в зависимости от характерного масштаба упорядочения) заключенным в сферу, то упорядочение этих сфер будет аналогичным упорядочению жестких шариков простой жидкости. Чем больше полимерных фрагментов задействовано в таком разбиении, тем большей степени упорядочения соответствует данная система при сохранении характера упорядочения.

На рис. 4 показана зависимость волнового числа  $q^*$ , определяющего положение малоуглового пика на полимерном структурном факторе, от плотности полимера  $\rho_{\text{Pol}}$  при различных длинах полимерных цепей  $N_{\text{Pol}}$ . При  $N_{\text{Pol}} = 512$  и  $800$  существует достаточно широкая область полимерных плотностей, где зависимость  $q^*(\rho_{\text{Pol}})$  имеет вид  $q^* \sim \rho_{\text{Pol}}^{\nu}$ . Степенной показатель  $\nu$  слабо зависит от силы взаимодействия между полимерными цепями и анионами ИЖ и принадлежит интервалу значений  $[0.42; 0.45]$ .

Характер полученной зависимости  $q^*(\rho_{\text{Pol}})$  позволяет проводить аналогию между структурным поведением полимера в ИЖ и полиэлектролитной системы в условиях хорошего растворителя. Зависимость  $q^*(\rho_{\text{Pol}})$  для полиэлектролита также является степенной с показателем степени 1/2 для полуразбавленного режима. При этом в эксперимен-

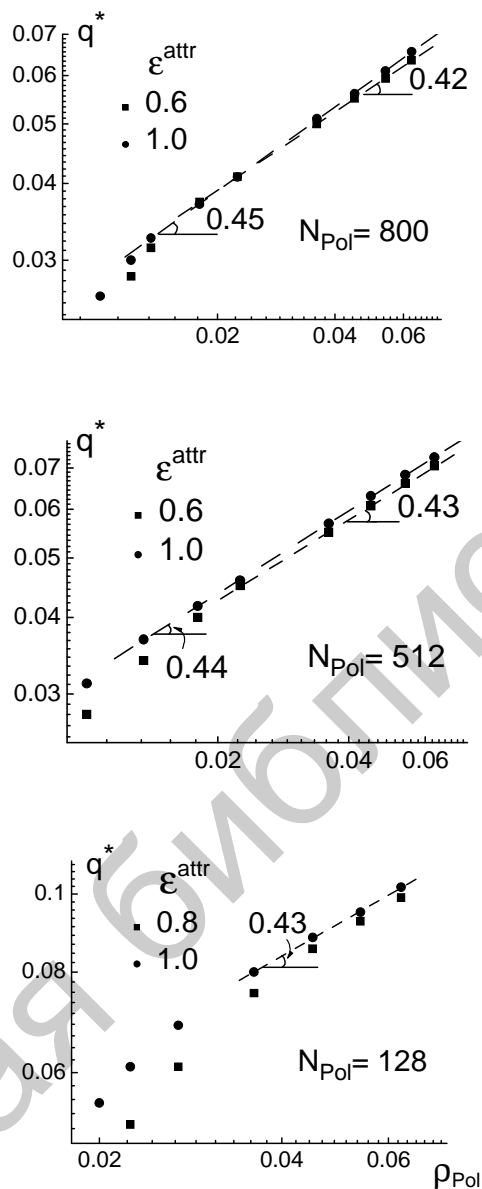


Рис. 4. Зависимость положения малоуглового пика  $q^*$  на полимерном структурном факторе от плотности полимера  $\rho_{\text{Pol}}$ , построенная в бипологарифмических координатах

тальных и теоретических работах для полуразбавленного полиэлектролитного раствора в условиях хорошего растворителя неоднократно были получены значения показателя степени  $\nu$ , лежащие в интервале от 0.43 до 0.5. Аналогия структурного поведения полимера в ИЖ с полиэлектролитом объясняется тем, что притяжение полимерной цепи к анионам растворителя делает цепь эффективно заряженной. Однако подобная аналогия верна только для полуразбавленного и концентрированного растворов полимера в ИЖ. Действительно, дальнейшее упорядочение цепей наблюдается и в разбавленном полиэлектролитном растворе (с другим показателем степени  $\nu$ ), в то время как крупномасштабные корреляции макромолекул в разбавленном растворе полимера в ИЖ отсутствуют. Заметим, что для  $N_{\text{Pol}} = 128$  малоугловой пик появляется при больших плотностях полимера, чем для  $N_{\text{Pol}} = 512$  и  $800$ , а область концентраций, соответствующих степенной зависимости  $q^*(\rho_{\text{Pol}})$ , сильно сужается и наблюдается только при достаточно сильном притяжении между цепями и анионами растворителя. Очевидно, что

взаимодействие эффективных зарядов полимерной цепи в ИЖ, роль которых выполняют анионы, сильно экранируется ионами растворителя, концентрация которых возрастает с уменьшением плотности полимера. Поэтому взаимодействие эффективных зарядов полимерных цепей проявляется только при достаточно высоких полимерных концентрациях, что и отражают представленные структурные характеристики полимерной компоненты.

Одним из наиболее важных выводов, которые можно сделать из представленного анализа структурных характеристик полимера в ИЖ, является зависимость характера крупномасштабных корреляций полимерных цепей от их длины. Это означает, что результаты, полученные для коротких цепей, нельзя обобщать на растворы более длинных полимерных цепей. В этом отличие от полиэлектролитных растворов, где длина цепи влияет только на границы раздела между различными концентрационными режимами. Данный факт, установленный нами для полимерного раствора в ИЖ, является принципиальным. В частности, его надо учитывать при интерпретации результатов компьютерного моделирования, когда рассмотрение длинных цепей ограничено техническими трудностями.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00030-а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ueki T., Watanabe M.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 3739–3749.
2. *Winterton N.* // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 4281–4293.
3. *Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Павлов А.С.* // *Высокомолекулярное соединение*, Сер. А. 2010. Т. 52, №8.
4. *Zherenkova L.V. Komarov P.V., Pavlov A.S.* // *J. Phys. Chem. Letters*. 2010. V. 1. P. 1186–1190.
5. *Curro J.G., Schweizer K.S.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 1928–1934.
6. *Laria D., Wu D., Chandler D.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 4444–4453.

## **STRUCTURE FORMATION IN POLYMER-CONTAINING IONIC LIQUIDS. I. STRUCTURE PROPERTIES OF POLYMER**

**L.V. Zherenkova, P.V. Komarov, A.N. Belov**

The structural properties of flexible polymer in ionic liquids are investigated on the base of the integral equation theory. The presence of specific interaction between the polymer chains and the anions of the solvent provides good polymer solubility. We study the conditions under which long-range correlations of polymer in the solvent become apparent. The characteristic features of long-range ordering of macromolecular solutes depending on polymer density, chain length and the strength of attraction between polymer chains and the anions of an ionic liquid are investigated.