

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

### **ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ РАСТВОРА ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ**

**А.Н. Белов<sup>1</sup>, Л.В. Жеренкова<sup>1</sup>, А.С. Павлов<sup>2</sup>**

Тверской государственный университет

<sup>1</sup>кафедра общей физики

<sup>2</sup>кафедра физической химии

Для исследования структурных свойств раствора диблок-сополимера в ионной жидкости используется теория интегральных уравнений. Показано, что добавка сополимера приводит к появлению набора характерных масштабов упорядочения ионов растворителя и блоков сополимера в нанометровом диапазоне. Наличие двух блоков в цепи сополимера, различным образом взаимодействующих с катионами ионной жидкости, обуславливает появление дополнительного масштаба нанометрового упорядочения по сравнению с набором характерных масштабов упорядочения в растворе ИЖ/гомополимер.

**Ключевые слова:** ионная жидкость, сополимер, структурный фактор, теория интегральных уравнений, нанометровое упорядочение

Макромолекулы сополимеров, состоящие из звеньев различной химической природы, способны формировать частично упорядоченные пространственные структуры с разнообразной морфологией [1]. Способность к самоорганизации определяется, с одной стороны, различным характером взаимодействия звеньев сополимеров, а с другой стороны – ковалентной связанностью звеньев в пределах одной и той же макромолекулы. Второй фактор препятствует расслоению системы на однородные макроскопические фазы, что при определенных условиях может стабилизировать те или иные типы микродоменных структур.

Комбинация блок-сополимеров с ионными жидкостями (ИЖ) позволяет получить новый класс функциональных материалов, который характеризуется структурообразованием на нанометровых масштабах [2–4]. Функциональность обеспечивается уникальными физико-химическими свойствами ИЖ, в то время как формирование структуры обусловлено самоорганизацией блок-сополимера. Широкий спектр технологических приложений таких систем стимулирует теоретическое изучение структурных свойств ИЖ, содержащих блок-сополимер.

Ионные жидкости (ИЖ) являются низкотемпературными расплавами органических солей, состоящих из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов [5; 6]. Формированию кристаллической структуры в области комнатной температуры препятствует несимметричность строения и

пространственная изолированность зарядов. По современным представлениям ИЖ на основе солей имидазолия являются надмолекулярными структурами с высокой степенью самоорганизации. В структуре ИЖ присутствуют трехмерные сетки из анионов и катионов. Наличие структурной гетерогенности обуславливает необычные физико-химические свойства ИЖ, включая их способность растворять как полярные, так и неполярные соединения.

В настоящей работе на основе теории интегральных уравнений (метод PRISM) исследуются характерные масштабы упорядочения в ИЖ, содержащей диблок-сополимер. Рассматривается случай, когда один блок сополимера специфически взаимодействует с полярной группой катиона ИЖ, а другой блок – с неполярной группой, то есть с алкильной цепочкой (катионным хвостом). Структурные свойства раствора блок-сополимера в ИЖ анализируются на основе рассчитанных парциальных структурных факторов.

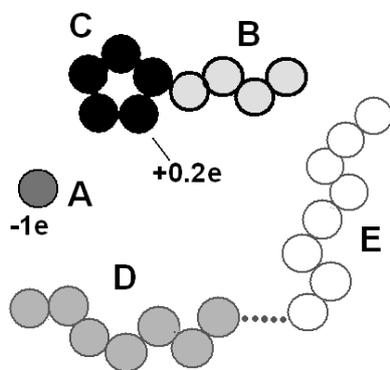


Рис. 1. Схематическое представление модели ИЖ + диблок-сополимер: А – анионы; В – незаряженные мономеры катиона (катионный хвост); С – катионные мономеры, несущие заряд; D и E – мономеры диблок-сополимера.

На рис. 1 схематически представлена модель исследуемой системы ИЖ/диблок-сополимер. Гетероциклическая структура катиона ИЖ моделируется полярной группой (компонент С), состоящей из пяти сферических силовых центров  $N_C = 5$ , заряд каждого из которых равен  $+0.2e$ , где  $e$  является элементарным зарядом. Катионный хвост (компонент В) представлен свободно-сочлененной цепью с  $N_B = 4$  незаряженными сферическими силовыми центрами. Силовые центры молекул будем называть мономерами. Анионы моделируются сферическими мономерами с зарядами  $-1.0e$  (компонент А). Диблок-сополимер представлен гауссовой цепью с равномерно распределенными по ее длине сферическими мономерами, число которых в каждом блоке (компоненты D и E) равно 100. Мономеры всех компонент имеют одинаковый диаметр  $\sigma$ , который используется как единица длины. Отметим, что в реальной гетероциклической структуре катиона заряд распределен неравномерно, однако сделанное нами упрощение позволяет рассматривать полярную группу катиона как одну компоненту. Описанная модель катиона ИЖ используется нами впервые (в наших предыдущих работах гетероциклическая структура катиона моделировалась свободно-сочлененной линейной цепью).

Суммарная среднечисленная плотность системы  $\rho$  фиксирована и равна  $0.9\sigma^{-3}$ . Все расчеты проводились при постоянной температуре 300К.

Парный потенциал взаимодействия  $u_{\alpha\beta}$  между двумя произвольными силовыми центрами  $\alpha$  и  $\beta$ , разделенными расстоянием  $r$ , записывается как сумма кулоновского и леннард-джонсовского потенциалов

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{diel}r} + 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r > \sigma. \end{cases}$$

Здесь  $q$  – заряд силового центра,  $\epsilon_{diel}$  – диэлектрическая проницаемость, равная единице.

В зависимости от природы растворяемого вещества, оно может взаимодействовать преимущественно а) с полярной катионной группой, б) с анионами, в) как с катионами, так и с анионами, г) с катионным хвостом [6–8]. В данной работе рассматриваются условия хорошей растворимости блок-сополимера в ИЖ, являющиеся следствием наличия специфического взаимодействия одного блока сополимера с гетероциклической структурой катиона, а другого блока – с катионным хвостом. Природа этого взаимодействия может быть различна. Чтобы обеспечить описанное условие растворимости, значения энергетического параметра  $\epsilon$  потенциала Леннард-Джонса выбираются таким образом, чтобы значения  $\epsilon_{C-D}$  и  $\epsilon_{B-E} = 0.9$  были больше остальных тринадцати значений этого параметра. Точный расчет параметров дисперсионного взаимодействия не имеет смысла в силу следующих причин. Во-первых, излишняя степень детализации потенциала не требуется при изучении общих закономерностей, присущих ИЖ как классу соединений. Во-вторых, при моделировании полярной группы катиона все пять мономеров считаются идентичными и несут одинаковые заряды. Такое упрощение исключает точный расчет дисперсионного взаимодействия между мономерами гетероциклической структуры. В-третьих, ранее нами была доказана слабая чувствительность масштаба структурной гетерогенности ИЖ к силе дисперсионного взаимодействия [9; 10]. Поэтому при выборе остальных девяти значений энергетических параметров  $\epsilon$  потенциала Леннард-Джонса мы приводим их к грубому соответствию с известными значениями параметров взаимодействия типичных групп, из которых состоят ионы имидазолиевых ИЖ и могут состоять мономеры растворенного олигомера. Выбраны следующие значения

энергетических параметров:  $\epsilon_{A-A} = \epsilon_{A-C} = \epsilon_{A-B} = \epsilon_{A-D} = \epsilon_{A-E} = 0.2$ ,  $\epsilon_{B-B} = 0.5$ ,  $\epsilon_{B-D} = \epsilon_{D-D} = \epsilon_{C-E} = 0.35$ ,  $\epsilon_{C-C} = \epsilon_{B-C} = \epsilon_{D-E} = \epsilon_{E-E} = 0.4$ .

В рамках PRISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [11]

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{DH})$$

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  $w_A(r)$ ,  $w_B(r)$ ,  $w_C(r)$ ,  $w_D(r)$ ,  $w_E(r)$  корреляционных функций, и приведенных плотностей  $\rho$ . Здесь и далее  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают компоненты системы. Матрицы  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{D}$  являются заданными, а  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{C}$  определяются из решения интегрального уравнения. В работе используется молекулярное замыкание Лариа-Ву-Чандлера.

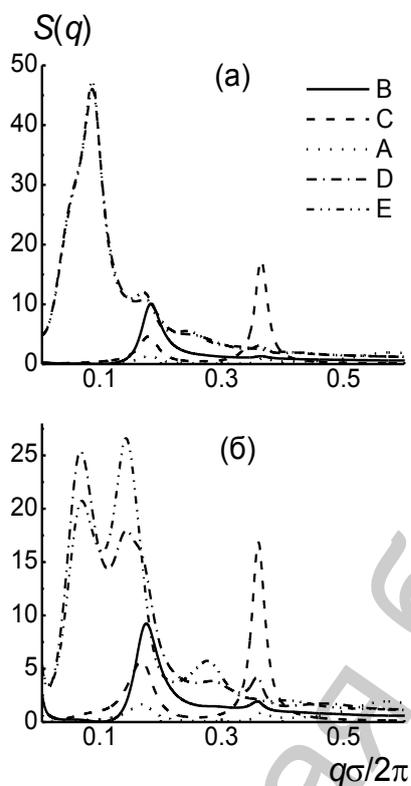


Рис. 2. Структурные факторы  $S(q)$  всех компонентов раствора при различных концентрациях сополимера  $\rho_{\text{pol}} = \rho_D + \rho_E = 0.06$  (а) и 0.15 (б).

Специфическая наномасштабная сегрегация в ИЖ возникает вследствие кулоновского взаимодействия между полярными компонентами ИЖ и дисперсионного взаимодействия между неполярными алкильными цепями. Масштаб структурных неоднородностей лежит в области 0.5-3 нм. Различная дальность и сила этих взаимодействий приводит к агрегации алкильных цепей в мезоскопические домены и формированию трехмерной сетки ионных каналов. Средний размер домена зависит от длины катионного хвоста (алкильной цепи) [8], поэтому длина хвоста катиона является главным инструментом настройки масштаба структуры ИЖ для конкретных применений. Масштаб корреляций, или характерный масштаб упорядочения, извлекается из парциального структурного фактора, который является одной из основных структурных характеристик системы, полученных на основе метода PRISM.

Парциальные структурные факторы  $S_{\alpha\beta}(q) = [\mathbf{E} - \hat{W}(q)\hat{C}(q)]^{-1} \hat{W}_{\alpha\beta}(q)$  пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюдаемой в эксперименте.  $\mathbf{E}$  – единичная диагональная матрица, а символ “ $\hat{\phantom{x}}$ ” обозначает фурье-образ функции.

На рис. 2 показаны структурные факторы  $S(q)$  всех компонентов системы ИЖ/диблок-сополимер при двух различных концентрациях сополимера. Наличие пиков на структурных факторах указывает на неоднородное распределение всех компонентов раствора. Положение пика позволяет рассчитать пространственную *корреляционную длину*  $D$ , соответствующую масштабу структурной гетерогенности, характеризующей морфологию раствора ИЖ/сополимер. Корреляционная длина, или *характерный масштаб упорядочения*,  $D = 2\pi/q^*$ , определяется положением пика, которому соответствует волновое число  $q^*$ .

Первый пик на структурных факторах ионов ИЖ (компоненты А, В и С) возникает вследствие промежуточного (нанометрового) типа упорядочения, характерного для ИЖ [7–9], и обычно отсутствующего в случае молекулярных растворителей. Этот пик отражает наличие структурной гетерогенности с нанометровым пространственным масштабом и дает основание говорить об амфифильной природе ИЖ. Масштаб составляет несколько  $\sigma$  и зависит от длины катионного хвоста. В нашем случае при  $\rho_{\text{пол}} = 0.06$  характерный масштаб  $D$  одинаков для всех трех компонентов, как и в чистой ИЖ, и равен  $5.5\sigma$ . Второй пик на структурных факторах  $S(q)$  ионов ИЖ обусловлен взаимодействием непосредственных соседей и внутримолекулярными корреляциями и характерен также для обычных растворителей. Масштаб ближнего упорядочения, который отражает положение этого пика, определяется размером катионного кольца и не зависит от длины катионного хвоста. Заметим, что интенсивность второго пика на структурном факторе полярной группы катиона (компонент С) превышает интенсивность первого пика, то есть ближнее упорядочение этого компонента доминирует над промежуточным упорядочением в отличие от чистой ИЖ [8].

С ростом концентрации сополимера масштаб нанометрового упорядочения ионов ИЖ незначительно увеличивается и начинает различаться для полярных ( $D = 6\sigma$ ) и неполярных ( $D = 5.7\sigma$ ) компонентов ИЖ. При этом для катионных хвостов и анионов доминирует промежуточное упорядочение. Таким образом, для выбранных концентраций диблок-сополимера его добавка в ИЖ не разрушает нанометровый тип упорядочения, характерный для чистой ИЖ, но при этом в пространственном распределении катионных колец доминирует ближнее упорядочение.

Структурные факторы двух блоков сополимера при  $\rho_{\text{Pol}} = 0.06$  мало отличаются друг от друга. Первые выраженные пики функции  $S(q)$  для компонентов D и E совпадают как по положению, так и по амплитуде, и определяют корреляционную длину блоков сополимера  $D = 11.5\sigma$ . Отметим, что близкий по значению характерный масштаб упорядочения показывают полимерные цепи той же длины, что и цепь диблок-сополимера, при той же концентрации в ИЖ и при наличии специфического взаимодействия между полимером и полярными группами катионов [9; 10; 12]. Было показано, что с ростом полимерной концентрации характерный масштаб упорядочения полимера уменьшается. Из рис. 2 видно, что для рассматриваемой системы изменение характерных масштабов упорядочения блоков сополимера с ростом его концентрации в ИЖ подчиняется более сложным закономерностям. При  $\rho_{\text{Pol}} = 0.15$  на структурных факторах каждого блока наблюдается уже два хорошо выраженных малоугловых пика, которые в прямом пространстве определяют два характерных масштаба упорядочения блоков сополимера, равные  $14.7\sigma$  и  $7\sigma$ . Необычность поведения структурного фактора с ростом концентрации сополимера по сравнению с изменениями функции  $S(q)$  для гомополимера заключается в том, что характерный масштаб упорядочения блоков сополимера может возрастать ( $14.7\sigma > 11.5\sigma$ ).

Можно предположить, что меньший промежуточный характерный масштаб упорядочения блоков сополимера  $D = 7\sigma$  связан с наличием структурной гетерогенности ИЖ, так как его значение не намного превосходит масштаб упорядочения ионов растворителя. Соответствующий пик на структурном факторе более выражен для тех блоков сополимера (компонент E), которые специфически взаимодействуют с катионными хвостами. Как обсуждалось ранее, именно неполярные катионные группы в большей степени сохраняют нанометровый тип упорядочения, характерный для чистой ИЖ, при добавлении диблок-сополимера. На структурном факторе блоков D, специфически взаимодействующих с заряженной группой катиона – катионным кольцом, доминирующим малоугловым пиком является первый пик, определяющий характерный масштаб упорядочения, равный  $14.7\sigma$ . Возникновение этого масштаба не связано с наличием характерной наноструктурной организации ИЖ, хотя, как было показано нами ранее, зависимость корреляционной длины  $D$  полимерных цепей от их концентрации в растворителе различается для ИЖ и молекулярного растворителя [12].

Выполненные расчеты указывают на сложную мезоскопическую пространственную организацию в растворе ИЖ/диблок-сополимер. Для описания закономерностей структурообразования в таких системах необходимы серии расчетов при различных типах взаимодействия

блоков сополимера с ионами ИЖ, в частности, в условиях селективного растворителя, при различных концентрациях и длинах цепей сополимера. Важным параметром расчетов, несомненно, должна являться длина катионного хвоста ИЖ, так как именно она определяет масштаб структурной гетерогенности растворителя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00283-а).*

### Список литературы

1. Hamley I. Block Copolymers. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999. 432 p.
2. Ueki T., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41, № 11, P. 3739.
3. Hoarfrost M.L., Segalman R.A. // *Macromolecules*. 2011. V. 44, № 13, P. 5281.
4. Mok M.M., Liu X., Bai Z., Lei Yu, Lodge T.P. // *Macromolecules*. 2011. V. 44, № 4, P. 1016.
5. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* / Ed. By Kokorin A. Croatia: InTech, 2011.
6. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 6, С. 516.
7. Canongia Lopes J.N.A., Padua A.A.H. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Т. 110, С. 3330.
8. Russina O., Triolo A., Gontrani L., Caminiti R. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3, № 1, P. 27.
9. Zherenkova L.V., Komarov P.V., Pavlov A.S. // *J. Phys. Chem. Letters*. 2010. V. 1, P. 1186.
10. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Павлов А.С. // *Высокомолекулярное соединение*, Серия А. 2010. Т. 52, № 8, С. 1474.
11. Curro J.G., Schweizer K.S. // *J. Chem. Phys.* 1987. Т. 87, С. 1842.
12. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Белов А.Н., Павлов А.С. // *Высокомолекулярное соединение*, Серия А. 2012. Т. 54, № 2, С. 281.

## **THE CHARACTERISTIC LENGTHS OF THE ORDERING OF DIBLOCK-COPOLYMER SOLUTIONS IN IONIC LIQUIDS**

**A.N. Belov, L.V. Zherenkova, A.S. Pavlov**

Tver State University, Tver

The integral equation theory is used to study the structural properties of diblock copolymer solutions in ionic liquids. Adding copolymer chains was shown to lead to the formation of a set of the characteristic lengths of the ordering of the ions and copolymer blocks in a nanometer range. The presence of two blocks in a copolymer chain, which interact with cations of an ionic liquid in different ways, causes the appearance of a new nanometer scale of the ordering as compared with the set of the characteristic lengths of the ordering in homopolymer solutions in ionic liquids.

**Keywords:** *ionic liquid, copolymer, structure factor, integral equation theory, nanometer ordering.*

*Об авторах:*

БЕЛОВ Александр Николаевич – ассистент кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: [abelov@tversu.ru](mailto:abelov@tversu.ru).

ЖЕРЕНКОВА Любовь Витальевна – доцент кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: [zherenkova@mail.ru](mailto:zherenkova@mail.ru).

ПАВЛОВ Александр Сергеевич – доцент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [as\\_pavlov@list.ru](mailto:as_pavlov@list.ru).