

УДК 541.64:539.2

ДИБЛОК-СОПОЛИМЕР В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ КАТИОННОГО ХВОСТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК

А.Н. Белов, С.А. Васильев, Л.В. Жеренкова

Тверской государственной университет
Кафедра общей физики

Микроскопическая полимерная теория интегральных уравнений применяется для исследования самоорганизации в полуразбавленном растворе симметричного диблок-сополимера в ионной жидкости на основе анализа малоугловых парциальных структурных факторов. Изучается влияние длины катионного хвоста на вид зависимости температуры перехода порядок–беспорядок от концентрации блок-сополимера.

Ключевые слова: *ионные жидкости, теория интегральных уравнений, блок-сополимеры.*

Макромолекулы сополимеров, состоящие из звеньев различной химической природы, способны формировать упорядоченные пространственные структуры с разнообразной морфологией [1]. Способность к самоорганизации определяется, с одной стороны, различным характером взаимодействия звеньев сополимеров, а с другой – ковалентной связанностью звеньев в пределах одной и той же макромолекулы. Вторым фактором 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) позволила получить новый класс функциональных материалов, который характеризуется структурообразованием на нанометровых масштабах [2]. Широкий спектр технологических приложений стимулирует теоретическое изучение структурных свойств системы ИЖ/блок-сополимер, проводящие и механические свойства которой можно оптимизировать независимо.

В течение последних семи лет появилось несколько экспериментальных работ, посвященных самосборке мицелл из блок-сополимера в ИЖ [3–6]. Было показано, что процесс самосборки в ИЖ характеризуется определенными особенностями, отличными от процессов мицеллообразования в обычных молекулярных растворителях. Например, критическая концентрация мицеллообразования в ИЖ существенно выше, чем в воде. В самой ранней работе [3] на примере четырех амфифильных диблок-сополимеров было продемонстрировано формирование универсальных мицеллярных структур при изменении длины блоков, образующих мицеллярную корону. Растворимым в ИЖ блоком являлся

полиэтиленоксид. При этом были обнаружены отличные от водного раствора особенности, такие, как температурная независимость мицеллярной морфологии в широком интервале температур от 25 до 100⁰С. Экспериментально исследованы условия формирования мицелл в ИЖ из термочувствительного блок-сополимера, имеющего нижнюю и верхнюю критическую температуру мицеллообразования [4; 5]. Полученные результаты показали, что температурой, при которой в ИЖ происходит самосборка блок-сополимера в определенные упорядоченные структуры, можно управлять путем изменения как структуры полимера, так и структуры растворителя, т. е. ИЖ. В работе [6] изучено влияние длины и композиционного состава блок-сополимера на критическую концентрацию мицеллообразования в ИЖ. Процесс самосборки характеризуется аномально слабой зависимостью критической концентрации от длины лиофобного блока по сравнению с аналогичной зависимостью для блок-сополимера в молекулярном растворителе.

Данная публикация является продолжением работы [7], в которой на основе метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) исследовалось микрофазное разделение в растворе диблок-сополимера в ИЖ в условиях селективного растворителя. Была получена зависимость среднеполевой температуры спинодали T_S от концентрации сополимера при различных длинах катионного хвоста. В настоящей работе для той же самой системы рассчитывается температура T_{ODT} перехода порядок-беспорядок.

PRISM метод применялся для изучения структуры и фазового поведения расплавов и растворов блок-сополимеров при неявном учете растворителя Швейцером и соавторами в ряде классических работ [8–10]. Сравнения с экспериментальными данными и предсказаниями других теорий показали хорошую точность расчета среднеполевой температуры T_S спинодали микрофазного разделения на основе теории интегральных уравнений, а также возможность расчета температуры T_{ODT} перехода порядок – беспорядок. Авторы данной статьи на протяжении последних лет активно применяют PRISM теорию для изучения чистых ИЖ, бинарных смесей ИЖ/низкомолекулярный растворитель и полимерсодержащих ИЖ [7; 11–14].

Модель изучаемой системы диблок-сополимер/ИЖ и метод PRISM описаны в работе [7].

Теория интегральных уравнений эффективна для изучения фазового поведения полимерных растворов в режимах слабой и средней сегрегации. При этом адекватное описание режима сильной сегрегации практически не доступно для PRISM-метода в силу принципиальных ограничений, лежащих в основе этой теории. PRISM теория хорошо подходит для исследования микросегрегирующей среды, которая при этом в целом остается пространственно однородной. Этот метод не яв-

ляется среднеполевой теорией и включает концентрационные флуктуации всех масштабов. Следовательно, непосредственное предсказание истинной нестабильности (линии спинодали), сопровождающееся расхождением значения структурного фактора $S(q^*)$ при ненулевом волновом векторе q^* , на основе теории интегральных уравнений невозможно. Однако применение PRISM метода для исследования сополимеров показало, что адекватный расчет температуры микрофазного разделения возможен на основе обратной величины парциального структурного фактора $1/S(q^*)$, который в среднеполевых теориях полимеров и экспериментах по малоугловому рассеянию рассматривается в качестве параметра порядка, стремящегося к нулю на линии спинодали.

Таким образом, в данной работе не рассматривается высокоупорядоченное состояние микрофазно разделенной среды с характерным рядом возможных морфологий. Для этого необходим расчет свободной энергии упорядоченной фазы. Исследуется фазовое поведение системы в режимах слабой и средней сегрегации, когда структурные характеристики раствора являются ориентационно независимыми. Действительно, структура микросегрегирующей полимерной среды может формироваться постепенно при охлаждении в очень широком интервале температур, причем не только в разбавленных и полуразбавленных, но и в концентрированных растворах блок-сополимера [15]. При температуре ниже так называемой среднеполевой температуры T_{MF} постепенно формируются кластеры (мицеллы), и при достижении критической температуры мицеллообразования в системе не остается свободных цепей сополимера. Но система при этом остается неупорядоченной на крупных масштабах. И лишь при понижении до температуры T_{ODT} перехода порядок–беспорядок локальное упорядочение микродоменов переходит в крупномасштабное. Теория интегральных уравнений хорошо описывает такую ситуацию в полимерных растворах и смесях. Процессы самоорганизации блок-сополимера в ИЖ, которые рассматриваются в данной статье, связаны с формированием кластеров с различной степенью пространственных корреляций. Эти процессы непосредственно отражаются на поведении парциальных структурных факторов компонентов системы.

Характерной особенностью растворителя в исследуемой системе является наличие специфической наномасштабной сегрегации, которая возникает в ИЖ вследствие кулоновского взаимодействия между ее полярными компонентами и дисперсионного взаимодействия между неполярными алкильными цепями. Формируется трехмерная сетка ионных каналов и доменов, состоящих из алкильных цепей. Средний размер домена зависит от длины катионного хвоста (алкильной цепи), поэтому именно длина неполярного хвоста является главным параметром, регулирующим масштаб структуры ИЖ для конкретных применений. Осо-

бенности фазового поведения блок-сополимера в ИЖ должны определяться не только ионным характером растворителя, но и его уникальной структурой. Поэтому в работе рассматриваются две различные длины N_B катионного хвоста ИЖ. Это позволит оценить степень влияния структуры растворителя на фазовое поведение диблок-сополимера.

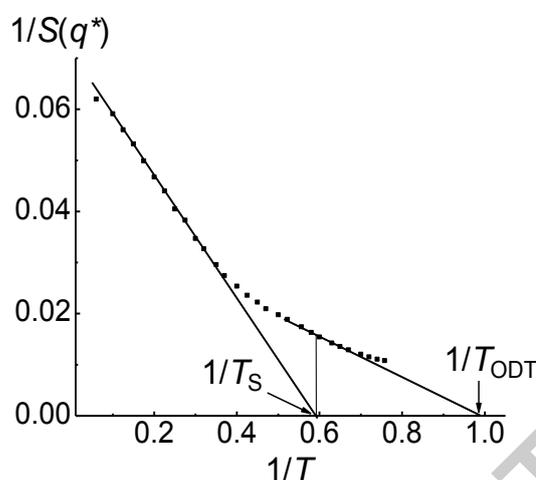


Рис. 1. Зависимость обратной величины интенсивности малоуглового пика $S_E^{-1}(q^*)$ от обратной температуры для М1. $N_B = 5$. $\rho_{\text{пол}} = 0.2$

оценить графически путем экстраполяции касательной к зависимости $S^{-1}(T^I)$ при температуре T_S (рис. 1). Для диблок-сополимеров ширина флуктуационного режима $T_S - T_{\text{ODT}}$ пропорциональна $N^{-1/3}$, где N – длина блок-сополимера [8; 9]. В экспериментальной работе [15] по изучению перехода порядок-беспорядок и критической температуры мицеллообразования в концентрированных растворах блок-сополимера показано, что среднеполевая температура спинодали T_S практически совпадает с критической температурой мицеллообразования. В случае теоретических расчетов линии спинодали на основе теории интегральных уравнений такого совпадения нет, несмотря на несомненную связь этих температур. Это заключение мы делаем на основе следующих косвенных фактов, так как точный расчет критической температуры мицеллообразования в рамках стандартного PRISM метода представляется затруднительным.

Отношение T_S/T_{ODT} для случая, представленного на рис. 1, равно 1.5. При этом интервал между среднеполевой температурой спинодали и температурой перехода порядок-беспорядок приблизительно в 4 раза превосходит разницу $T_S - T_{\text{ODT}} \approx 30$ К, определенную экспериментально

Также как и для расчета температуры спинодали T_S в работе [7] для оценки температуры перехода порядок-беспорядок используется обратная величина интенсивности малоуглового пика. На рис. 1 показана зависимость $S^{-1}(q^*)$ от обратной температуры T^I . Экстраполяция линейного участка зависимости $S^{-1}(T^I)$ позволяет получить температуру спинодали T_S .

Температуру перехода порядок-беспорядок T_{ODT} можно

для концентрированного раствора полистирол-полиизопрен диблок-сополимера в молекулярном растворителе [15]. Отношение температурных интервалов рассматриваемого режима сегрегации определяется отношением длин сополимеров в эксперименте и в данной теоретической работе $(N_{\text{эксп}}/N_{\text{теор}})^{1/3} \approx 3$. Таким образом, полученный нами интервал $T_S - T_{\text{ОДТ}}$ превосходит оценочную температурную разницу, что может объясняться как спецификой ИЖ по сравнению с молекулярным растворителем, так и несовпадением экспериментальной и теоретической температур спинодали. Действительно, определенная теоретически T_S превосходит критическую температуру мицеллообразования также и по следующей причине. Парные корреляционные функции $g_{EE}(r)$ в области малых расстояний продолжают расти в некотором температурном интервале ниже рассчитанной T_S . Поэтому мы склонны интерпретировать теоретически рассчитанную величину T_S так же как Швейцер [8; 9], а именно как температуру начала интенсивного формирования микродоменов (кластеров). При этом графический метод расчета температуры $T_{\text{ОДТ}}$, основанный на предварительном нахождении температуры спинодали, дает совпадающую с экспериментом оценку. Таким образом, рассчитанная на основе теории интегральных уравнений температура T_S лежит в интервале между экспериментально определяемыми температурами $T_{\text{МФ}}$ (конец линейного участка зависимости $S^{-1}(T^{-1})$) и критической температурой мицеллообразования со значительным сдвигом в сторону последней.

Необходимо отметить, что точность определения среднеполевой температуры спинодали T_S , а следовательно, и $T_{\text{ОДТ}}$ зависит от ширины линейного участка зависимости $S^{-1}(T^{-1})$. Поэтому ограничение диапазона рассматриваемых концентраций со стороны низких значений ρ_{Pol} связано именно с уменьшением ширины линейного участка и недостоверностью данных, которые могли бы быть получены с помощью экстраполяции. Со стороны высоких концентраций ограничителем является плохая растворимость блок-сополимера в ИЖ при заданных параметрах системы. Кроме того, не всегда при условии нахождения температуры спинодали T_S удается рассчитать температуру $T_{\text{ОДТ}}$, поскольку проблемы сходимости численной процедуры решения интегральных уравнений часто не позволяют получить достаточно широкий нелинейный участок функции $S^{-1}(T^{-1})$, определяющий температуру перехода порядок–беспорядок. Именно поэтому интервалы концентраций блок-сополимера, для которых приводится рассчитанная графически температура $T_{\text{ОДТ}}$, существенно меньше диапазонов концентраций для температуры спинодали [7].

На рис. 2 показана зависимость температуры перехода порядок–беспорядок $T_{\text{ОДТ}}$ в зависимости от концентрации диблок-сополимера ρ_{Pol} для двух моделей М1 и М2 при двух различных длинах N_B катион-

ного хвоста. Температуры выше точки перехода (но ниже соответствующей температуры T_S) соответствуют состоянию неупорядоченных мицелл (мицеллы в жидкоподобном состоянии). Ниже точек перехода мицеллы находятся в высокоупорядоченном состоянии. Несмотря на то, что зависимости $T_{ODT}(\rho_{Pol})$ удалось рассчитать лишь в достаточно узком диапазоне концентраций сополимера, результаты хорошо демонстрируют

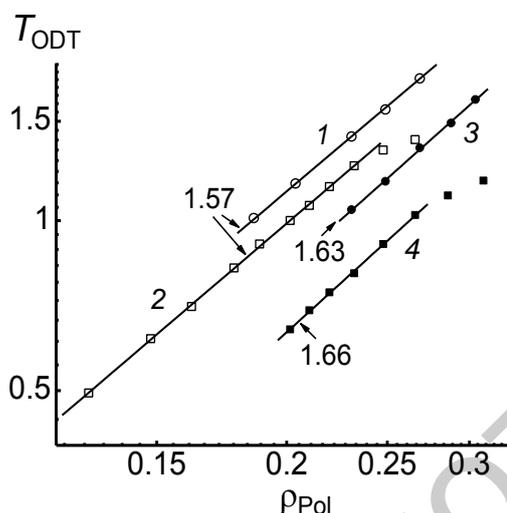


Рис. 2. Температура перехода порядок–беспорядок T_{ODT} как функция концентрации сополимера ρ_{Pol} . 1 – M1, $N_B = 3$; 2 – M1, $N_B = 5$; 3 – M2, $N_B = 3$; 4 – M2, $N_B = 5$. Зависимости построены в билогарифмических координатах со значениями коэффициента линейной аппроксимации

характерные черты ODT рассматриваемой системы. На каждой из четырех кривых есть диапазоны степенной зависимости $T_{ODT} \sim \rho_{Pol}^v$ с близкими значениями показателя степени. Сравнение с экспериментальными данными отсутствует, так как в работах, посвященных фазовому поведению диблок-сополимеров в ИЖ, не удалось найти зависимости T_{ODT} от объемной доли сополимера в рассматриваемой области концентраций. Отметим, что степенная зависимость температуры T_{ODT} от объемной доли блок-сополимера была неоднократно получена для некоторых концентрированных растворов в молекулярных растворителях, когда переход порядок–беспорядок является непосредственно переходом из состояния локально упорядоченных свободных цепей сополимера в высокоупорядоченное состояние микрофазно разделенной среды [16]. В этом случае среднеполевая температура спинодали практически совпадает с T_{ODT} . Показатель степени для селективного растворителя равен 1.4, в то время как для нейтрального растворителя он равен 1.6. Близость полученных в данной работе значений v с показателем 1.6 может быть как случайной, так и свидетельствующей о неких общих закономерностях фазового поведения различных на первый взгляд систем. В любом случае полученные результаты стимулируют более интенсивные исследования ODT блок-сополимера в ИЖ во всей области концентраций.

Из рис. 2 видно, что увеличение длины катионного хвоста ИЖ на два мономера значительно понижает температуру T_{ODT} , причем с увеличением концентрации сополимера вид зависимостей $T_{ODT}(\rho_{Pol})$ начинает различаться. Однако при одной и той же длине N_B для моделей М1 и М2 виды зависимости $T_{ODT}(\rho_{Pol})$ близки. Разница температур T_{ODT} для растворителей с различными N_B начиная с некоторого значения ρ_{Pol} увеличивается с ростом плотности сополимера аналогично поведению линий спинодали [7].

Очевидно, что при построении теории фазового поведения блок-сополимера в ИЖ необходим учет структуры ионного растворителя. Сложность этого учета обусловлена, в частности, разнообразием и множественностью возможных типов взаимодействия блоков сополимера с полярными и неполярными группами ионов ИЖ. Микроскопическая теория интегральных уравнений позволяет явно учитывать все взаимодействия между различными компонентами сложной системы блок-сополимер/ИЖ, а также химическую структуру ионов и полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 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. He Y., Li Z., Simon P., Lodge T.P. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 8. P. 2745.
4. Ueki T., Watanabe M., Lodge T.P. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 4. P. 1315.
5. Ueki T., Nakamura Y., Lodge T.P., Watanabe M. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 18. P. 7566.
6. Mok M.M., Thiagarajan R., Flores M., Morse D.C., Lodge T.P. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 11. P. 4818.
7. Новоселов А.Р., Павлов А.С., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 69–78.
8. David E.F., Schweizer K.S. // Macromolecules. 1997. V. 30, № 17. P. 5118.
9. Kolbet K.A., Schweizer K.S. // Macromolecules. 2000. V. 33, № 4. P. 1425.
10. Hall L.M., Schweizer K.S. // Macromolecules. 2011. V. 44, № 8. P. 3149.
11. Zherenkova L.V., Komarov P.V., Pavlov A.S. // J. Phys. Chem. Letters. 2010. V. 1, P. 1186–1190.
12. Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров. // Высокомолекул. соед., А. 2011. Т. 53, №3. С. 416–425.
13. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Белов А.Н., Павлов А.С. // Высокомолекул. соед., А. 2012. Т. 54. № 2. С. 281.
14. Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Комаров П.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1341.

15. Park M.J, Char K., Bang J., Lodge T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2449.
16. Hanley K.J., Lodge T.P., Huang C.I. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 16. P. 5918.

DIBLOCK COPOLYMER IN AN IONIC LIQUID: THE EFFECT OF THE LENGTH OF CATIONIC TAIL ON THE ORDER–DISORDER TRANSITION TEMPERATURE

A.N. Belov, S.A. Vasiljev, L.V. Zherenkova

Tver State University
Department of General Physics

Microscopic polymer integral equation theory is employed to explore the self-assembly of semidilute diblock copolymer in an ionic liquid as encoded in small-angle partial scattering structure factors. The influence of the length of cationic tail on dependencies of the order–disorder transition temperature on the copolymer concentration is investigated.

Keywords: *ionic liquid, block copolymer, microphase separation, structure factor, integral equation theory.*

Об авторах:

БЕЛОВ Александр Николаевич - старший преподаватель кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: phystech_belov@mail.ru

ВАСИЛЬЕВ Сергей Александрович - студент 4 курса физико-технического факультета ТвГУ, техник 2 категории, e-mail: VSA812@yandex.ru

ЖЕРЕНКОВА Любовь Витальевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: zherenkova@mail.ru.