

УДК 541.64:539.2

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В ФАЗЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

А.А. Михеева¹, П.В. Комаров², Л.В. Жеренкова¹

Тверской государственной университет

¹Кафедра общей физики

²Кафедра теоретической физики

На основе теории интегральных уравнений исследуются структурные свойства гибкоцепного симметричного диблок-сополимера в ионной жидкости при двух различных длинах катионного хвоста. Особенное внимание уделяется области между спиноподобным и переходом порядок – беспорядок, в которой мицеллы находятся в неупорядоченном состоянии.

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

Данная публикация является продолжением работ [1; 2], в которых на основе теории интегральных уравнений, или метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model), исследовалось микрофазное разделение в растворе диблок-сополимера в ИЖ в условиях селективного растворителя. Были рассчитаны зависимости среднеполевой температуры спиноподобия T_S и температура T_{ODT} перехода порядок–беспорядок от концентрации сополимера при различных длинах катионного хвоста. В настоящей работе для той же самой системы на базе метода PRISM исследуются пространственные корреляции при температурах, соответствующих началу образования мицелл и области неупорядоченного состояния полностью сформировавшихся мицелл.

Для правильного описания структурного и фазового поведения растворов блок-сополимера в ИЖ необходим явный учет растворителя, отражающий характерные особенности его структуры и взаимодействий с блоками растворенного сополимера. Перспективы использования метода PRISM при решении данной проблемы определяются ролью и преимуществами метода в сравнении с другими подходами. Основными теоретическими методами на первых этапах построения общей аналитической теории любой полимерной системы являются подходы, которые по современным представлениям относятся к компьютерному эксперименту, как и сама теория интегральных уравнений. Помимо методов компьютерного моделирования, сюда относятся подходы, которые описывают систему в терминах коллективных переменных — потенциальных полей и плотностей [3]. Это различные варианты теоретико-полевых методов самосогласованного поля и динамической теории функционала плотности, методы клеточной динамики и другие подхо-

ды. Континуальные полевые модели исходят из разного рода феноменологических представлений. Например, для вычисления свободной энергии системы обычно используется приближение Флори–Хаггинса. Необходимо отметить, что для изучения микрофазного расслоения в системах, содержащих ИЖ, успешно применяется решётчатая модель типа Флори–Хаггинса [4].

Изучение блок-сополимера в ИЖ на основе компьютерного моделирования встречает многочисленные трудности, поэтому перспектива использования метода PRISM обусловлена в большой степени тем, что в настоящее время этот метод является единственной микроскопической теорией, численная реализация которой возможна на разумных временных масштабах при исследовании фазового поведения блок-сополимера в ИЖ. Преимущества теории интегральных уравнений по сравнению с другими методами компьютерного эксперимента обусловлены следующими факторами. Мезоскопические теоретико-полевые методы активно используются при изучении плотных полимерных систем, содержащих макромолекулы с большой молекулярной массой [3]. В этом случае флуктуационные эффекты не играют заметной роли. Успешно рассматриваются задачи, связанные с формированием пространственно-неоднородных полимерных материалов, возникающих при микрофазном разделении сополимеров. Ограничения теоретико-полевых методов проявляются для систем с сильными локальными корреляциями плотности. В приближении среднего поля результаты могут быть неточными или ошибочными при рассмотрении разбавленных и полуразбавленных полимерных растворов, для блочных сополимеров в непосредственной близости к спинодали, для полиэлектролитных растворов в различных концентрационных режимах и т.д. Таким образом, при изучении фазового поведения блок-сополимеров в ИЖ теория интегральных уравнений может быть задействована в первую очередь именно в тех областях параметров, где предсказания среднеполевых методов крайне ненадежны.

По отношению к эксперименту роль теории интегральных уравнений можно охарактеризовать следующим образом. С одной стороны, основываясь на полученных экспериментальных данных, можно строить максимально реалистичные модели, воспроизводящие данные эксперимента и позволяющие проводить дальнейшие расчеты в областях параметров, не охваченных экспериментом. Таким образом, компьютерный эксперимент может заменить реальный дорогостоящий эксперимент для получения необходимых зависимостей в широком диапазоне полимерных концентраций, длин полимерных цепей, температур и т.д. Кроме того, воспроизведение экспериментальных зависимостей позволит понять, какие типы взаимодействий ответственны за те или иные особенности фазового поведения блок-сополимера в ИЖ. С другой сто-

роны, разработка модели на основе знания о строении ИЖ и возможных типов взаимодействия между растворенным сополимером и ионами растворителя позволяет получить на основе метода PRISM общие универсальные закономерности поведения изучаемой системы, которые определяются типичными особенностями данного класса объектов, но не деталями химического строения отдельно взятого соединения. В этом случае, как и в скейлинговой теории полимеров, основной целью является установление функциональных связей, а не расчет числовых параметров. При этом полученные закономерности позволяют сузить область параметров для постановки эксперимента и подобрать именно те реальные соединения, на основе которых в эксперименте будут воспроизводиться предсказанные теорией особенности фазового поведения. Именно такое взаимодействие теории интегральных уравнений и эксперимента в наибольшей степени обуславливает перспективы использования метода PRISM для изучения системы блок-сополимер/ИЖ. Действительно, огромное разнообразие возможных катионов и анионов, из которых состоит ИЖ, развитые методы их функционализации не могут быть охвачены достаточно дорогостоящими экспериментальными исследованиями. В этом отношении важность компьютерного эксперимента очевидна.

Модель изучаемой системы диблок-сополимер/ИЖ и метод PRISM описаны в работе [1]. В настоящей работе используется набор значений параметров взаимодействия между блоками сополимера, соответствующий модели M1.

Рассмотрим парциальные структурные факторы всех компонент, кроме анионов, при $\rho_{\text{Pol}} = 0.1$ и двух значениях $N_B = 3$ и 5 длины катионного хвоста вблизи линии спинодали (рис. 1). При данной плотности сополимера указанные температуры немного превосходят рассчитанные в работе [1] соответствующие температуры спинодали T_S . Это означает, что в растворе присутствует незначительное количество одиночных цепей сополимера или частично сформированных мицелл.

Положение малоуглового пика определяет характерный масштаб упорядочения $D = 2\pi/q^*$ соответствующего компонента раствора. Из рис. 1,а видно, что при $N_B = 3$ характерный масштаб нерастворимого блока E сополимера, равный 9.3σ , близок к масштабу 8.9σ заряженной группы катиона, а характерный масштаб упорядочения растворимого блока D, равный 7.1σ близок к значению 6.7σ катионного хвоста. Масштаб структурной гетерогенности $D \approx 3.7\sigma$ чистой ИЖ с данной длиной катионного хвоста [5] при рассматриваемых условиях отсутствует. Это означает, что характерное для чистой ИЖ наномасштабное упорядочение разрушается. Доминирующим по интенсивности пиком на структурных факторах катионных групп является второй пик, характеризую-

щий локальное упорядочение, вызванное электростатическим взаимодействием катионных полярных групп.

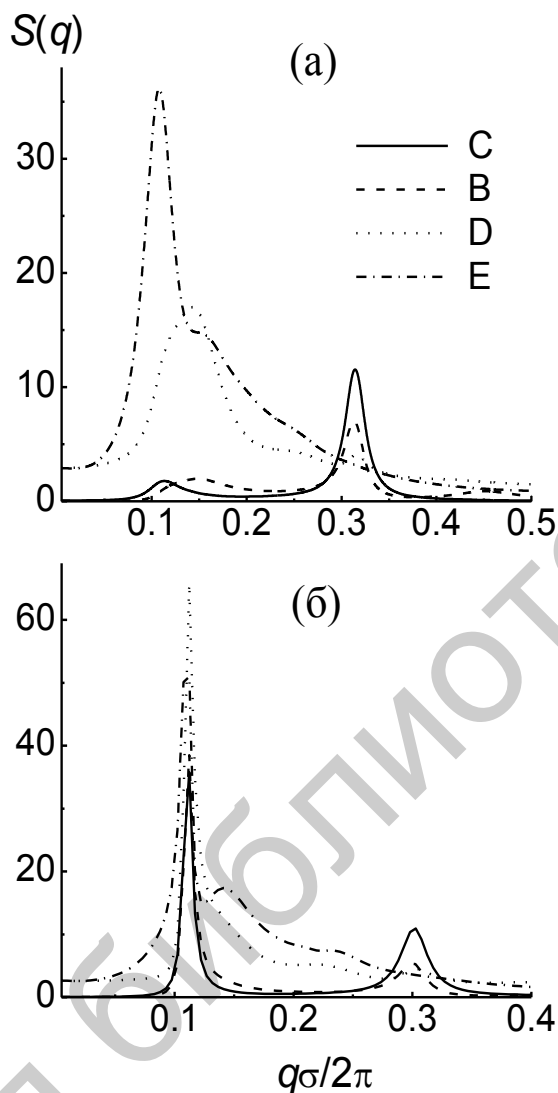


Рис. 1. Структурные факторы $S(q)$ различных компонент раствора при полимерной плотности $\rho_{\text{pol}} = 0.1$. (а) $N_B = 3$, $T = 0.75$ (б) $N_B = 5$, $T = 0.63$

длиной катионного хвоста $N_B = 5$ [5]. Интересно, что нерастворимые в ИЖ блоки E, из которых формируются ядра мицелл, имеют дополнительный масштаб упорядочения $D \approx 7\sigma$.

Далее рассмотрим парциальные структурные факторы $S(q)$ компонент при более высокой концентрации сополимера $\rho_{\text{pol}} = 0.25$ и двух

При длине катионного хвоста $N_B = 5$ (рис. 1б) парциальные структурные факторы указывают на значительные отличия структуры раствора по сравнению с более короткими хвостами. В первую очередь заметим, что положения малоугловых пиков всех компонент совпадают, а интенсивность этих пиков существенно превосходит интенсивности остальных пиков при больших значениях волнового числа. Все малоугловые пики значительно уже по сравнению с соответствующими пиками на структурных факторах при $N_B = 3$ и имеют значительно большую интенсивность. Таким образом, формируется единый хорошо выраженный масштаб упорядочения с периодом $D \approx 9\sigma$. Также как и в случае $N_B = 3$, отсутствует масштаб структурной гетерогенности $D \approx 5.3\sigma$ чистой ИЖ с

значениях $N_B = 3$ и 5 длины катионного хвоста (рис. 2). Однако теперь выбранные температуры соответствуют области, лежащей между линией спинодали (рис. 1) и кривой перехода порядок – беспорядок [1; 2], но при этом значительно ближе к температуре спинодали T_S . Рассчитанная в работе [1] среднеполевая температура спинодали T_S характеризует температуру начала интенсивного формирования микродоменов.

Несмотря на то, что выбранные для двух значений N_B температуры отличаются намного больше, чем при $\rho_{Pol} = 0.1$, различие структурных факторов компонент для разных длин катионного хвоста при $\rho_{Pol} = 0.25$ не является настолько значительным.

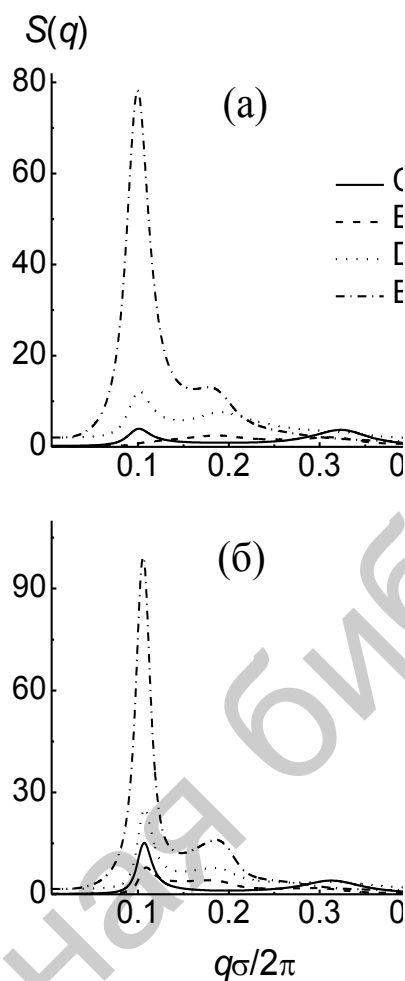


Рис. 2. Структурные факторы $S(q)$ различных компонент раствора при полимерной плотности $\rho_{Pol} = 0.25$. (а) $N_B = 3$, $T = 2.3$ (б) $N_B = 5$, $T = 1.67$

Прежде всего, обратим внимание на тот факт, что при обеих длинах катионного хвоста парциальный структурный фактор нерастворимых в ИЖ блоков E указывает на формирование хорошо выраженного масштаба, равного 9.8σ для $N_B = 3$ и 9.3σ для $N_B = 5$. Однако структурные факторы растворимых блоков D демонстрируют меньшую степень упорядочения. Это отражает тот факт, что лиофобные блоки E диблок-сополимера не целиком упаковываются в ядро мицеллы.

Так же как и при $\rho_{Pol} = 0.1$, не все компоненты раствора с коротким катионным хвостом демонстрируют упорядочение с единым масштабом. Масштаб упорядочения неполярных хвостов катиона равен 5.4σ . Очевидно, что при такой высокой температуре ионы растворителя не формируют характерное для чистой ИЖ промежуточное упорядочение, поэтому упорядочение катионов ИЖ происходит под влиянием микросегрегирующего сополимера. При этом

характерный масштаб упорядочения полярных групп катионов, которые специфически взаимодействуют с растворимым блоком сополимера, совпадает с масштабом упорядочения блоков D и E.

Как видно из анализа приведенных структурных факторов, характерные масштабы упорядочения нерастворимого блока диблок-сополимера в фазе активного мицеллообразования близки для двух приведенных концентраций ρ_{Pol} . За исключением экспериментальных данных для исследуемой системы проведем качественное сравнение с результатами работы [6], в которой изучалось структурное поведение концентрированного раствора диблок-сополимера в селективном молекулярном растворителе. В данной экспериментальной работе среднеполевая температура спинодали понижалась с уменьшением концентрации сополимера, а характерный масштаб упорядочения, рассчитанный по положению первого пика функции малоуглового рассеяния, при температурах в области сформировавшихся мицелл изменялся совсем незначительно. Аналогичная тенденция наблюдается и в нашей работе.

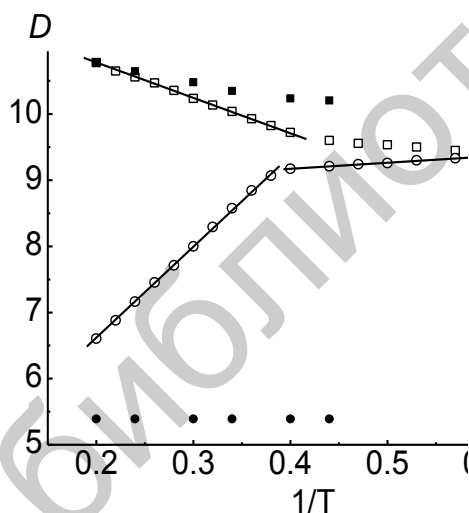


Рис. 3. Зависимость характерного масштаба упорядочения D нерастворимых блоков E сополимера (квадраты) и катионных хвостов (круги) от обратной температуры при $\rho_{Pol} = 0.25$. $N_B = 3$ (закрашенные символы) и 5 (пустые символы)

хвоста. Характер зависимости $D(T^{-1})$ сильно различается для разных N_B . При $N_B = 5$ масштаб упорядочения нерастворимых блоков E сначала линейно уменьшается с понижением температуры, а затем при температуре, совпадающей со среднеполевой температурой спинодали $T_S = 2.3$ [1], зависимость становится совсем слабой. Масштаб упорядочения катион-

Одним из интересных вопросов при исследовании фазового поведения сополимера в селективном растворителе является зависимость характерного масштаба упорядочения от температуры. Например, в работе [6] экспериментально установлено, что при температуре T_{MF} (конец линейной зависимости обратной интенсивности малоуглового пика от обратной температуры) меняется коэффициент линейной зависимости $D(T^{-1})$. На рис. 3 показана зависимость масштаба упорядочения компонент B и E от обратной температуры при двух значениях длины катионного

ных хвостов, напротив, линейно возрастает с уменьшением температуры, однако при температуре 2.6, немного превышающей T_S , зависимость, оставаясь линейной, также становится очень слабой. Таким образом, при $N_B = 5$ переход в режим интенсивного мицеллообразования отражается на зависимости характерного масштаба упорядочения от температуры.

Однако характерный масштаб упорядочения коротких катионных хвостов ($N_B = 3$) при изменении температуры остается постоянным, а вид слабой убывающей зависимости $D(T^{-1})$ для нерастворимых блоков сополимера не изменяется вблизи температуры спинодали, равной 2.6 [1].

Таким образом, характерные масштабы упорядочения различных компонент полуразбавленного раствора диблок-сополимера в ИЖ в области интенсивного мицеллообразования зависят от структуры катионов растворителя. Полученные результаты обосновывают сформулированное в предыдущих работах авторов утверждение о том, что теоретическое изучение фазового поведения раствора диблок-сополимер/ИЖ требует учета структуры растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00283-а.

Список литературы

1. Новоселов А.Р., Павлов А.С., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 69–78.
2. Белов А.Н., Васильев С.А., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 79–86.
3. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: Либроком. 2009.
4. Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136, P. 014504.
5. Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Комаров П.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 8. С. 1341.
6. Park M.J, Char K., Bang J., Lodge T. // Macromolecules. 2005. V. 38, № 6. P. 2449.

THE CHARACTERISTIC LENGTHS OF DIBLOCK COPOLYMER IN IONIC LIQUIDS IN THE REGION OF MICELLE FORMATION

A.A. Mikheeva¹, P.V. Komarov², L.V. Zherenkova¹

Tver State University

¹Department of General Physics

²Department of Theoretical Physics

The structural properties of flexible symmetric diblock copolymer in ionic liquids are investigated on the base of the integral equation theory at two different lengths of cationic tail. Particular emphasis is placed on the region above the order-disorder transition and below the spinodal line, where a disordered phase of micelles is observed.

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

Об авторах:

МИХЕЕВА Анастасия Александровна – студентка 4 курса физико-технического факультета ТвГУ, e-mail: aamikheeva@mail.ru

КОМАРОВ Павел Вячеславович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, e-mail: pv_komarov@mail.ru

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