

УДК 541.64

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ
ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ/АМФИФИЛ.
II. АЛКИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ СРЕДНЕЙ ДЛИНЫ**

А.Н. Белов, А.Р. Новоселов, Л.В. Жеренкова

Тверской государственной университет
Кафедра общей физики

На основе метода PRISM исследованы структурные характеристики раствора неионогенного амфифила в имидазолиевой ионной жидкости со средним алкильным заместителем. Для начальной стадии самосборки амфифила проводится сравнение характерных масштабов упорядочения системы при различных длинах катионного хвоста.

Ключевые слова: *ионная жидкость, амфифилы, теория интегральных уравнений, структурный фактор.*

Впервые самоорганизация амфифилов в ИЖ была обнаружена в начале 1980-х годов при наблюдении мицеллообразования в нитрате этиламмония – протонной ИЖ [1; 2]. Однако большинство публикаций по изучению ИЖ в качестве растворителя для самоорганизующихся амфифилов приходится на последнее десятилетие [3–5]. В качестве нового и, безусловно, перспективного применения ИЖ как среды для самосборки амфифильных соединений можно назвать синтез наноструктурированных материалов [6].

Данная публикация является продолжением работы [7], в которой на основе метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) исследовались структурные характеристики раствора амфифила в апротонной ионной жидкости (ИЖ) с коротким алкильным заместителем. Теория интегральных уравнений, или метод PRISM, ранее использовался авторами при изучении ИЖ с низкомолекулярной добавкой [8] и полимерсодержащих ИЖ [9–11].

Модель исследуемой системы и метод описаны в работе [7]. В отличие от первой части работы рассматривается ИЖ со средней длиной катионного хвоста, а именно при $N_B = 5$.

На рис. 1 показаны структурные факторы $S(q)$ для систем M1 и M2 при $\rho_{am} = 0.13$. Для системы M1 главным отличием от случая $N_B = 3$ [7] является наличие узкого малоуглового пика большой интенсивности для лиофильных групп амфифила и высокая степень нанометрового упорядочения катионов ИЖ. Это различие является достаточно неожиданным, учитывая тот факт, что при $N_B = 5$ система рассматривается при существенно более высокой температуре. Отметим, что вид парных корреляционных функций на вставке указывает на агрегацию лиофобных блоков амфифила и пространственную разделенность лиофильных блоков D. Сравнение со случаем $N_B = 3$ проводится при близких плот-

ностях, но при различных температурах, так как для демонстрации структурных характеристик выбирались те температуры, при которых начинается заметная агрегация лиофобных группировок амфифила, на которую указывают растущие значения парной корреляционной функции при малых расстояниях r .

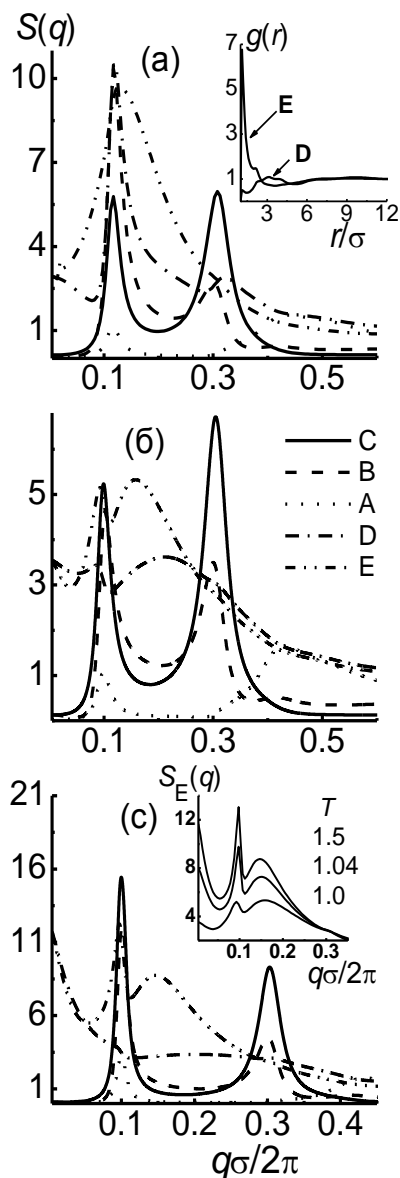


Рис. 1. Структурные факторы $S(q)$ при $N_B = 5$ и $\rho_{am} = 0.13$ для всех компонентов систем M1 (а) и M2 (б, в) при $T = 1.5$ (а, б) и $T = 1.0$ (в). На вставках: парные корреляционные функции $g(r)$ для компонентов D и E (а), структурные факторы $S_E(q)$ при различных температурах T (в)

Подчеркнем, что для системы M1 с длиной катионного хвоста $N_B = 5$ ассоциация амфифила наблюдается и при плотности меньше $\rho_{am} \approx 0.13$, однако при этом не удастся рассчитать агрегационные характеристики, выбранные для описания процесса самосборки амфифила и приведенные ниже. С увеличением длины катионного хвоста температура, при которой начинается процесс

самосборки амфифила, повышается. Подробно этот факт будет обсуждаться в следующей публикации при анализе агрегационных характеристик системы.

Таким образом, в начальной стадии самосборки амфифила в системе М1 степень нанометрового упорядочения его растворимых блоков и ионов ИЖ значительно повышается с ростом длины катионного хвоста. Высокую степень промежуточного упорядочения демонстрирует структурный фактор катионных хвостов, малоугловой пик которого существенно превышает высоту пика на $S(q)$ заряженных катионных групп.

Характерные масштабы нанометрового упорядочения, определяемые положением первого пика на структурных факторах, для всех компонентов системы равны 8.5σ с небольшим отличием от значения 7.9σ для агрегирующей компоненты амфифила. Это заметно превышает масштаб упорядочения $D = 6.75\sigma$ блоков амфифила при $N_B = 3$. Поскольку длина амфифила и его композиционный состав в расчетах не изменяется, то можно заключить, что масштаб нанометрового упорядочения амфифильных молекул зависит от длины катионного хвоста. При этом на структурном факторе компонента Е для ИЖ с $N_B = 5$ наблюдается едва заметный пик, отражающий зарождение нового крупного масштаба. Однако проследить эволюцию этого пика при дальнейшем уменьшении температуры не представляется возможным из-за расходимости численной процедуры.

Можно сделать вывод, что для модели М1 при увеличении длины катионного хвоста самосборка амфифила начинается при более высокой температуре, а степень промежуточного упорядочения компонентов смеси значительно повышается, особенно для ионов ИЖ. При этом масштаб нанометрового упорядочения всех компонентов при увеличении N_B приближается к одному значению. Действительно, при $N_B = 5$ длина катионных хвостов становится ближе к длине лиофильного блока амфифила, что способствует их упорядочению в пространстве между зарождающимися агрегатами из лиофильных группировок амфифила и полярными областями, образованными заряженными катионными группами и анионами. Заметим, то в чистой ИЖ рост длины алкильного заместителя приводит к повышению температуры формирования гетерогенной структуры.

Перейдем к рассмотрению структурных характеристик системы М2. Для сравнения с системой М1 на рис. 1,б показаны структурные факторы всех компонентов системы М2 при $T = 1.5$, хотя заметная агрегация блоков Е амфифила начинается при более высокой температуре $T = 1.0$ (рис. 1,в). В системе М2 при $T = 1.5$ степень нанометрового упорядочения компонентов ИЖ также является высокой, понижаясь при этом для катионных хвостов. Изменяется масштаб промежуточного упорядочения ионов ИЖ, который для системы М2 равен 10σ . Этот масштаб с

понижением температуры не изменяется, как видно из сравнения структурных факторов компонентов ИЖ на рис. 1,б и в, а степень упорядочения растёт, о чем свидетельствует растущая высота малоугловых пиков на структурных факторах компонентов А, В и С.

Структурные факторы блоков амфифила подтверждают тот факт, что на масштаб нанометрового упорядочения всех компонентов в системе ИЖ/амфирил значительно влияют энергетические параметры взаимодействия между растворителем и амфирилом. В системе М2 наблюдается значительное понижение степени упорядочения лиофильных блоков амфифила с формированием двух характерных масштабов 11.6σ и 4.6σ. Также два масштаба 10.7σ и 6.4σ характеризуют нанометровое упорядочение лиофобных блоков Е. Структурный фактор лиофильного блока D имеет широкие пики небольшой интенсивности, высота которых близка к значению $S(0)$. Уменьшение температуры (рис. 1,в) еще больше «размывает» структурный фактор компонента D со сглаживанием пиков и ростом изотермической сжимаемости. В то время как пространственное распределение лиофильного блока становится практически неупорядоченным, структурный фактор компонента Е демонстрирует повышение степени нанометрового упорядочения с доминирующим характерным масштабом 10σ, который совпадает с масштабами упорядочения всех компонентов ИЖ. Однако быстрый рост первого пика на структурном факторе $S_E(q)$ сопровождается быстрым ростом изотермической сжимаемости. Самая низкая температура, при которой численная процедура решения еще не расходится, соответствует $T = 1.0$. Видно, что значение $S(0)$ пока еще меньше высоты первого пика, рост которого с понижением T отражает процесс самосборки амфифила. При дальнейшем понижении температуры возможны два сценария – опережающий рост значения $S(0)$, отражающий тенденцию к макрофазному разделению, минуя стадию микрофазного расслоения, или опережающий рост высоты первого пика, отражающий тенденцию к микрофазному разделению, то есть к самосборке амфифила в ИЖ. Мы же только можем утверждать, что блоки Е стремятся образовывать ассоциаты, но не можем констатировать факт микрофазного расслоения в системе. Отметим, что при понижении $\rho_{ам}$ прослеживается явная тенденция к макрофазному расслоению, как и в случае системы М2 при $N_B = 3$.

Далее рассмотрим систему ИЖ/амфирил при высокой концентрации амфифила $\rho_{ам} = 0.34$ (рис. 2). Структурные факторы компонентов системы М1 указывают на доминирующий характер нанометрового упорядочения с характерным масштабом 7.9σ для ионов ИЖ и 7.2σ для блоков амфифила. Несмотря на приблизительно трехкратное увеличение концентрации амфифила по сравнению с предыдущим случаем (рис. 1,а), масштаб упорядочения его блоков уменьшился незначительно. При этом существенное уменьшение объемной доли ИЖ привело не к увеличению характерного масштаба промежуточного упорядочения

катионных и анионных компонентов системы, а даже к некоторому уменьшению. Самосборка амфифила при увеличении его концентрации начинается при более высоких температурах, как и в случае $N_B = 3$.

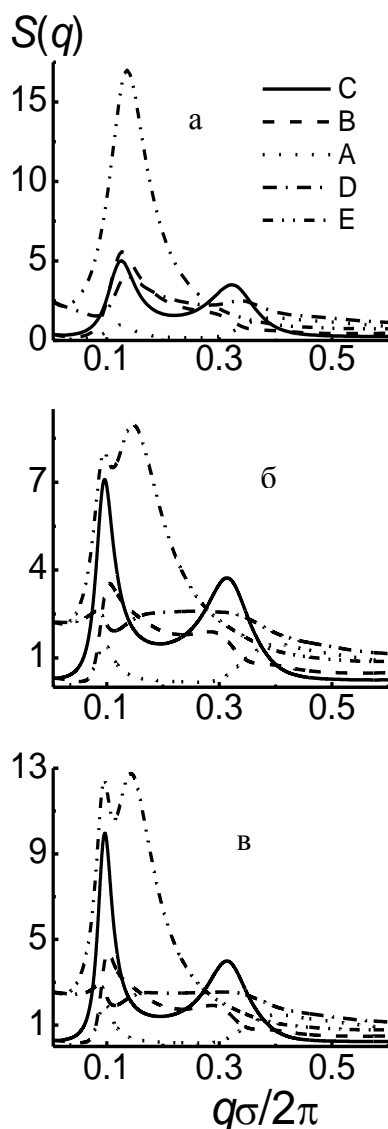


Рис. 2. Структурные факторы $S(q)$ всех компонентов систем M1 (а) и M2 (б, в) при $N_B = 5$ и $\rho_{am} = 0.34$. $T = 2.2$ (а, б) и $T = 1.9$ (в)

Увеличение концентрации амфифила в системе M2 также приводит к росту температуры, при которой начинаются процессы ассоциации его лиофобных блоков, оставаясь ниже соответствующей T для системы M1 при том же значении ρ_{am} . Так же как и при $\rho_{am} = 0.13$, переход от системы M1 к M2 сопровождается расщеплением малоуглового пика на структурном факторе агрегирующей компоненты амфифила на два пика, определяющих два масштаба нанометрового упорядочения.

Характерные масштабы промежуточного упорядочения в системе M2 практически не изменяются для всех компонентов системы при

увеличении среднечисленной плотности ρ_{am} от 0.13 до 0.34, а также при уменьшении температуры при фиксированном значении ρ_{am} . Но в отличие от случая более низкой концентрации амфифила, понижение температуры при $\rho_{am} = 0.34$ приводит к росту интенсивности малоугловых пиков на структурном факторе компонента E при неизменном значении изотермической сжимаемости как E, так и D компонентов, что позволяет в этом случае говорить о тенденции к микрофазному разделению, а не только об ассоциации лиофильных блоков амфифила. Большой из характерных масштабов, характеризующих нанометровое упорядочение лиофобного компонента в системе M2, совпадает с масштабами нанометрового упорядочения ионов ИЖ при обеих концентрациях амфифила. Меньший нанометровый масштаб упорядочения блоков E отсутствует в наборе масштабов, характеризующих упорядочение катионов и анионов ИЖ. Именно наличие двух характерных масштабов промежуточного упорядочения лиофобного компонента «размывает» упорядочение лиофильных блоков в системе M2. В системе M1 во всех рассмотренных случаях наблюдается только один малоугловой пик на структурных факторах блоков E, поэтому степень упорядочения лиофильного компонента существенно выше, а при понижении температуры в системе формируется единый масштаб нанометрового упорядочения.

ВЫВОДЫ

Теоретическое исследование структурных характеристик смеси имидазолиевая ИЖ/неионогенный амфифил, выполненное в данной работе, и сравнение с результатами публикации [7] позволяют сделать следующее заключение. Самосборка амфифила может происходить во всех рассмотренных системах, но в случае системы с меньшей селективностью формирование ассоциатов с последующим микрофазным разделением наблюдается при более высоких концентрациях амфифила. Температура, при которой начинается агрегация лиофобных блоков амфифила, возрастает с увеличением концентрации амфифильных молекул. Увеличение длины катионного хвоста ИЖ приводит к повышению этой температуры.

В стадии самосборки амфифила характерный масштаб нанометрового упорядочения каждого компонента системы при увеличении концентрации амфифила практически не изменяется, несмотря на значительное повышение температур, при которых протекает процесс самосборки. Однако степени промежуточного и ближнего упорядочения при этом могут сильно различаться. Масштаб нанометрового упорядочения амфифила и ионов ИЖ зависит от длины катионного хвоста. Степень нанометрового упорядочения катионов и анионов ИЖ в стадии самосборки значительно повышается при увеличении длины катионного хвоста.

На масштаб нанометрового упорядочения всех компонентов в системе ИЖ/амфифил значительно влияют энергетические параметры взаимодействия между растворителем и амфифилом. В системе с более высокой степенью селективности растворителя при самосборке амфифила формируется один масштаб нанометрового упорядочения, несущественно различающийся для разных компонентов смеси. В системе с меньшей степенью селективности нанометровое упорядочение лиофобных блоков амфифила характеризуется двумя масштабами, больший из которых совпадает с масштабами упорядочения ионов ИЖ.

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

Список литературы

1. Evans D.F., Yamauchi A., Roman R., Casassa E.Z. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 88, № 1. P. 89.
2. Evans D.F., Yamauchi A., Wei G.J., Bloomfield V.A. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87, № 14. P. 3537.
3. Greaves T. L., Drummond C. J. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37, № 8. P. 1709.
4. Sakai H., Saitoh T., Misono T., Tsuchiya K., Sakai K., Abe M. // J. Oleo Sci. 2011. V. 60, № 11. P. 563.
5. Wang X., Long P., Dong S., Hao J. // Langmuir. 2013. V. 29, № 47. P. 14380.
6. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 6. С. 516.
7. Павлов А.С., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 1. С. 97–107.
8. Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Комаров П.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, №8. С. 1341.
9. Zherenkova L.V., Komarov P.V., Pavlov A.S. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1, P. 1186.
10. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Белов А.Н., Павлов А.С. // Высокомолекул. соед. Серия А. 2012. Т. 54, № 2. С. 281.
11. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Зубков В.В. // Высокомолекул. соед. Серия А. 2013. Т. 55, № 10. С. 1235.

STRUCTURAL ORGANIZATION OF IONIC LIQUID/AMPHIPHILE SYSTEM. II. MEDIATE ALCYL TAIL

A.N. Belov, A.R. Novoselov, L.V. Zherenkova

Tver State University
Department of General Physics

The structural characteristics of nonionic amphiphile in alkylimidazolium based ionic liquids have been investigated on the basis of the PRISM method. The case of mediate cationic tails has been considered. At the initial stage of amphiphile

self-assembly, the comparison of the characteristic scales of the ordering at different lengths of cationic tail has been made.

Keywords: *ionic liquid, amphiphiles, integral equation theory, structure factor.*

Об авторах:

БЕЛОВ Александр Николаевич – старший преподаватель кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: physteth_belov@mail.ru

НОВОСЕЛОВ Анатолий Рафаилович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: p000171@tversu.ru

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