

УДК 541.64:539.2

МИКРОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ: ТЕОРИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

А.Р. Новоселов¹, А.С. Павлов², Л.В. Жеренкова¹

Тверской государственный университет

¹ Кафедра общей физики

² Кафедра физической химии

На основе теории интегральных уравнений исследуется микрофазное разделение в растворах блок-сополимера в ионной жидкости с явным учетом структуры растворителя. Демонстрируется эффективность теории при изучении раствора в режимах слабой и средней сегрегации. Рассчитывается среднеполевая температура спинодали T_S на основе высокотемпературной аппроксимации в зависимости от концентрации сополимера при двух различных длинах катионного хвоста ионной жидкости.

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

Сегрегация блок-сополимеров с образованием микроструктур различных морфологий хорошо изучена за последние десятилетия [1]. Формирование структуры определяется композиционным составом сополимера и степенью сегрегации χN , где χ является параметром Флори–Хаггинса, а N – степенью полимеризации. При введении в блок-сополимер растворителя необходимо определить эффективную степень сегрегации, учитывающую взаимодействия не только между блоками сополимера, но и между блоками и растворителем. Увеличение концентрации растворителя при определенной температуре приводит к разнообразным лиотропным фазовым переходам, так как эффективная степень сегрегации соответствует уже другим стабильным структурам по сравнению с чистым блок-сополимером. Температурная зависимость эффективных взаимодействий между блоками сополимера приводит к дополнительному ряду термотропных фазовых переходов. Как лиотропное, так и термотропное фазовое поведение блок-сополимеров в селективных и неселективных водных и органических растворителях за последние годы достаточно хорошо изучено теоретически и экспериментально [2; 3].

Ионные жидкости (ИЖ) являются новым классом растворителей, состоящих только из ионов – объемных органических катионов и неорганических или органических анионов [4]. По сути, это низкотемпературные расплавы органических солей. Надмолекулярная структура ИЖ характеризуется высокой степенью самоорганизации и наличием трехмерной сетки из анионов и катионов. ИЖ обладают амфифильными

свойствами, так как катион состоит из полярной и неполярной групп. Комбинация блок-сополимеров с ИЖ позволила получить новый класс функциональных материалов, который характеризуется структурообразованием на нанометровых масштабах.

Экспериментальные работы последних лет по исследованию фазового поведения смесей блок-сополимер/ИЖ [5–7] показали его многочисленные отличия от фазового поведения блок-сополимера в органических и водных растворителях. При этом в условиях, когда ИЖ является селективным растворителем для блок-сополимера, лиотропные и термотропные переходы во многом качественно соответствуют характеру фазового поведения расплавов блок-сополимеров и их смесей с органическими растворителями. Например, данные малоуглового рассеяния указывают на наличие ламеллярной, цилиндрической и неупорядоченной фаз. Необычное фазовое поведение системы блок-сополимер/ИЖ при изменении температуры в основном наблюдается при небольших концентрациях сополимера, что предположительно связано с множественными специфическими взаимодействиями между блоками сополимера и полярными и неполярными компонентами ИЖ, а также с уникальными структурными свойствами самой ИЖ.

Для развития существующих методов компьютерного эксперимента, а также для построения аналитической теории, описывающей структурное и фазовое поведение растворов блок-сополимера в ИЖ, нужны интенсивные исследования в широких областях многочисленных параметров, характеризующих такую сложную систему. При этом необходим явный учет растворителя, отражающий характерные особенности его структуры и взаимодействий с блоками растворенного сополимера.

В данной работе на основе теории интегральных уравнений (метод PRISM, Polymer Reference Interaction Site Model) исследуется фазовое поведение диблок-сополимера с малым молекулярным весом в ИЖ в условиях селективного растворителя. Предполагается, что лиофильный блок модельного амфифильного сополимера специфически взаимодействует с полярной группой катиона ИЖ, что обеспечивает его хорошую растворимость. Лиофобный блок с ионами растворителя взаимодействует слабо, при этом немного сильнее с неполярной группой катиона – алкильным заместителем.

На рис. 1 схематически представлена модель изучаемой системы. Полярная группа катиона ИЖ (компонент С) состоит из пяти сферических силовых центров (мономеров) с зарядами $+0.2e$, где e является элементарным зарядом. Алкильная цепь, или катионный хвост (компонент В), представлен свободно-сочлененной цепью с N_B незаряженными мономерами. В работе рассматриваются средние длины катионного хвоста $N_B = 3$ и 5 . Анионы моделируются сферическими мономерами с зарядами $-1.0e$ (компонент А). Диблок-сополимер представлен гауссо-

вой цепью с двумя блоками химически разнородных мономеров (компоненты D и E) равной длины. Общая длина цепи составляет 64 мономера. Мономеры всех компонентов имеют одинаковый диаметр σ , который используется как единица длины. Суммарная среднечисленная плотность системы ρ , равная числу частиц в объеме σ^3 , фиксирована и равна $0.9\sigma^{-3}$. Концентрация (плотность) сополимера $\rho_{Pol} = \rho_D + \rho_E$. С учетом длины полимерной цепи диапазон концентраций сополимера, рассматриваемый в данной работе, соответствует полуразбавленному раствору.

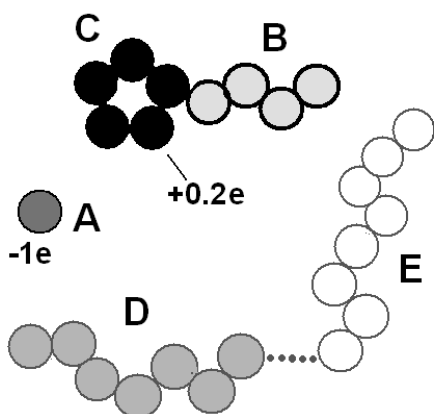


Рис. 1. Схематическое представление модели ИЖ + диблок-сополимер: А – анионы; В – незаряженные мономеры катиона (катионный хвост); С – катионные мономеры, несущие заряд; D и E – мономеры диблок-сополимера

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

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{diel}r} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r > \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q_α – заряд силового центра, ϵ_{diel} – диэлектрическая проницаемость, равная единице. Звенья сополимера взаимодействуют между собой и с ионами растворителя только посредством леннард-джонсовских взаимодействий.

В данной работе рассматриваются условия селективного растворителя для блок-сополимера. Другими словами, диблок-сополимер является амфифильной молекулой с лиофильными мономерами D и лиофобными мономерами E. Для смеси сополимера с таким растворителем, как ИЖ, характерно наличие разнообразных множественных взаимодействий между мономерами растворенного полимера и ионами растворителя. В зависимости от химической природы блоков сополимера они могут взаимодействовать преимущественно а) с полярной катионной группой, б) с анионами, в) как с катионами, так и с анионами, г) с кати-

онным хвостом (в случае неполярного вещества). В работе предполагается, что блок D хорошо растворим в ИЖ за счет специфических взаимодействий с гетероциклической структурой катиона. Блок E, напротив, взаимодействует с ионами растворителя слабо. Между полимерными звеньями одного сорта взаимодействие сильнее, чем между разнородными мономерами.

Вышеизложенное обуславливает выбор значений энергетических параметров ϵ потенциала Леннард–Джонса. Точный расчет энергетических параметров ϵ при использовании метода PRISM не имеет смысла. Основной причиной является тот факт, что при моделировании полярной группы катиона все пять мономеров считаются идентичными и несут одинаковые заряды. Такое упрощение исключает точный расчет дисперсионных взаимодействий как между мономерами гетероциклической структуры, так и между этими мономерами и другими компонентами системы. Кроме того, излишняя степень детализации потенциала не требуется при изучении общих закономерностей, присущих ИЖ как классу соединений. Большая вариативность в выборе катионов и анионов, а также развивающиеся высокими темпами способы функционализации ионов ИЖ подразумевают очень широкий спектр взаимодействий как между ионами, так и между ионами и молекулами растворенного вещества. Более того, огромным преимуществом явного учета растворителя при рассмотрении структурного и фазового поведения блок-сополимера в ИЖ является как раз возможность исследования влияния межмолекулярных взаимодействий при их независимом изменении между различными компонентами. Поэтому при выборе леннард-джонсовских параметров взаимодействия мы следуем лишь грубому соответствию с известными значениями параметров взаимодействия типичных групп, из которых состоят (могут состоять) ионы имидазольных ИЖ с учетом размеров мономеров используемой модели. Выбраны следующие значения энергетических параметров: $\epsilon_{A-A} = \epsilon_{A-D} = \epsilon_{B-B} = \epsilon_{C-C} = 0.8$, $\epsilon_{A-B} = \epsilon_{B-D} = \epsilon_{B-E} = \epsilon_{B-C} = \epsilon_{A-C} = 0.65$, $\epsilon_{C-E} = \epsilon_{A-E} = 0.4$, $\epsilon_{C-D} = 1.2$. Рассматривается два набора значений параметров взаимодействия между блоками сополимера:

M1 (модель 1): $\epsilon_{D-D} = 0.45$, $\epsilon_{E-E} = 0.6$, $\epsilon_{D-E} = 0.3$;

M2 (модель 2): $\epsilon_{D-D} = 0.5$, $\epsilon_{E-E} = 0.5$, $\epsilon_{D-E} = 0.4$.

Таким образом, в модель 1 заложена большая несовместимость блоков диблок-сополимера, чем в модели 2.

В наших расчетах приведенная температура T связана с обычной температурой T^* соотношением $T = kT^* 4\pi\epsilon_{diel}\epsilon_0\sigma / q_Aq_C$. Если предположить, что диаметр мономера в модели равен 3Å , то температуре 300 К будет соответствовать приведенная температура $T = 0.7$.

В рамках PRISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [8]

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{D}\mathbf{H}), \quad (2)$$

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 $w_B(r)$, $w_C(r)$, $w_A(r)$ и $w_{Pol}(r)$ корреляционных функций и приведенных плотностей ρ_B , ρ_C , ρ_A , ρ_D и ρ_E соответственно. Здесь и далее α и β обозначают компоненты системы. Матрицы \mathbf{W} и \mathbf{D} являются заданными, а \mathbf{H} и \mathbf{C} определяются из решения (2). Поскольку система уравнений (2) содержит две неизвестные функции, необходимо задать дополнительное соотношение между $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и потенциалом взаимодействия или, другими словами, уравнение замыкания. В работе используется молекулярное замыкание Лариа–Ву–Чандлера (R-LWC) [9].

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. 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 “ \wedge ” обозначает фурье-образ функции.

Анализ структурных характеристик системы при понижении температуры указывает на наличие сегрегационных процессов в системе с последующим микрофазным разделением блоков сополимера. На рис. 2 показаны структурные факторы $S_E(q)$, слабо взаимодействующего с растворителем блока E при изменении температуры, для модели M1. Увеличение интенсивности мало-углового пика при понижении T указывает на формирование микродоменной структуры. Образование кластеров, состоящих из блоков E диблок-сополимера, отражают также парные корреляционные функции $g_{EE}(r)$ ($g(r) = h(r) + 1$), показанные на вставке рис. 2.

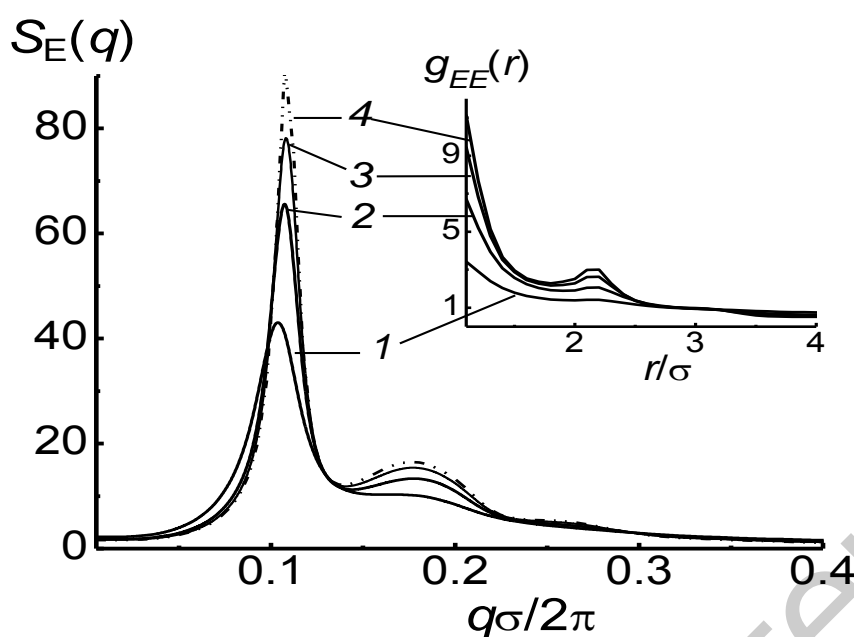


Рис. 2. Структурные факторы $S_E(q)$ нерастворимого блока сополимера для M1 при длине катионного хвоста $N_B = 5$. $\rho_{pol} = 0.19$. $T = 2$ (1), 1.4 (2), 1.25 (3) и 1.18 (4). На вставке показаны парные корреляционные функции $g_{EE}(r)$.

катионного хвоста.

Поскольку степень упорядочения микросегрегирующей среды характеризуется интенсивностью малоуглового пика, эту величину используют для оценки границ различных режимов сегрегации следующим образом. На рис. 3 показана обратная величина интенсивности малоуглового пика $S^{-1}(q^*)$ в зависимости от обратной температуры T^{-1} . Линейный участок зависимости $S^{-1}(T^{-1})$ соответствует «среднеполевому» характеру роста интенсивности малоуглового пика при уменьшении T . Высокотемпературная экстраполяция этого линейного участка позволяет определить среднеполевую температуру спинодали T_S .

Таким образом, блоки E составляют ядро мицеллы, а блоки D – ее корону. Положение малоуглового пика определяет характерный масштаб упорядочения $D = 2\pi/q^* = 9.3\sigma$ формирующейся структуры, который превышает как средний размер цепи блоксополимера рассматриваемой длины, так и масштаб структурной гетерогенности чистой ИЖ $D \approx 5.3\sigma$ с данной длиной

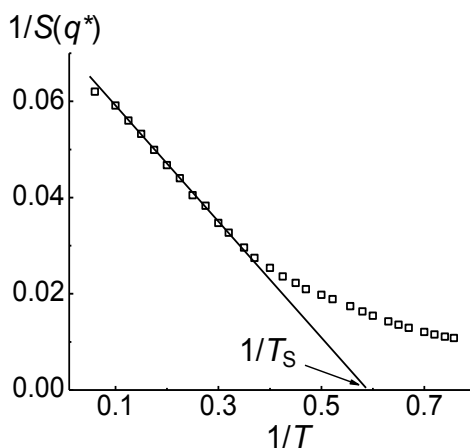


Рис. 3. Зависимость обратной величины интенсивности малоуглового пика $S_E^{-1}(q^*)$ от обратной температуры T^{-1} для М1. $N_B = 5$. $\rho_{Pol} = 0.2$

Этот процесс не является фазовым переходом второго рода. Флуктуационные процессы ограничивают быстрый рост интенсивности малоуглового пика, что проявляется в наличии нелинейного участка у функции $S^{-1}(T^{-1})$. Таким образом, термин «среднеполевая» указывает на способ определения температуры спинодали в методе PRISM по линейному участку зависимости $S^{-1}(T^{-1})$, которая в теории среднего поля остается линейной и при дальнейшем понижении температуры.

На рис. 4 показана зависимость среднеполевой температуры спинодали T_S в зависимости от концентрации диблок-сополимера ρ_{Pol} для двух различных наборов (М1 и М2) параметров взаимодействия звеньев сополимера при двух различных длинах N_B катионного хвоста. Температуры выше линии спинодали соответствуют состоянию, когда в растворе присутствуют свободные цепи сополимера и частично сформированные мицеллы, причем с повышением T число свободных цепей возрастает. Ниже линии спинодали (но при температурах выше температуры перехода порядок–беспорядок) в растворе находятся мицеллы в жидкоподобном (неупорядоченном) состоянии. Возрастающий характер спинодали соответствует поведению сополимера с верхней критической точкой мицеллообразования (ВКТМ), однако в нашем случае ВКТМ отсутствует, так как при более высоких концентрациях сополимера понижение температуры приводит не к микрофазному, а к макрофазному разделению в растворе, что проявляется в стремительном росте значений всех парциальных структурных факторов при $q = 0$. Действительно, в рассматриваемой системе сополимер находится в условиях ограниченной растворимости, так как с ростом его концентрации уменьшается число катионных полярных мономеров, с которыми растворимый блок сополимера специфически взаимодействует. Поэтому условия хорошей растворимости наблюдаются лишь в определенном диапазоне концентраций сополимера. Отметим, что для блок-сополимеров в ИЖ было обнаружено фазовое поведение как с ВКТМ, так и с НКТМ (низкой КТМ) и соответственно, с ВКТР (ВКТ растворимости) и НКТР. Так как

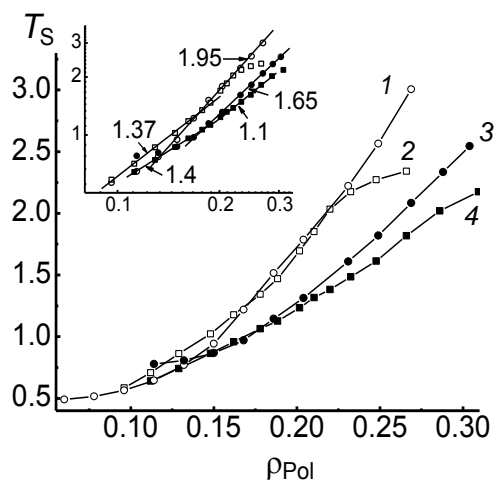


Рис. 4. Среднеполевая температура спинодали T_S как функция концентрации сополимера ρ_{Pol} . 1 – M1, $N_B = 3$; 2 – M1, $N_B = 5$; 3 – M2, $N_B = 3$; 4 – M2, $N_B = 5$. На вставке показаны те же зависимости в билогарифмических координатах со значениями коэффициента линейной аппроксимации

середине рассматриваемого концентрационного режима имеется область значений ρ_{Pol} , при которых различие зависимостей $T_S(\rho_{Pol})$ является незначительным. Эта область меньше для модели M2 и находится в области более низких концентраций сополимера по сравнению с M1. Действительно, в M1 заложена большая несовместимость блоков сополимера, следовательно влияние структуры растворителя оказывается меньшим, чем для M2. Именно в силу большей несовместимости блоков модели M1 линии спинодали для модели M2 находятся существенно ниже линий спинодали для M1.

Наиболее значительное расхождение температур спинодали для диблок-сополимера в ИЖ с различными длинами катионного хвоста наблюдается при высоких концентрациях сополимера рассматриваемого диапазона. Основной причиной является эффективное уменьшение степени селективности растворителя с увеличением N_B . Действительно, увеличение длины катионного хвоста приводит к уменьшению числа полярных катионных групп растворителя. Следовательно, разница в растворимости блоков D и E сополимера ослабевает, что приводит к уменьшению температуры спинодали. Понижение концентрации диблок-сополимера приводит к сокращению разницы температур T_S при N_B

главной целью анализа данных является исследование влияния структуры ионного растворителя на фазовые характеристики системы, в первую очередь сравним линии спинодали, полученные для одной модели при различных N_B . Дополнительное построение в билогарифмических координатах помогает лучше увидеть различия в ходе кривых $T_S(\rho_{Pol})$, в частности, позволяет выделить небольшие интервалы концентраций блок-сополимера со степенной зависимостью $T_S \sim \rho_{Pol}^V$.

Для M1 концентрационные области степенной зависимости для различных N_B не совпадают. Для M2 даже в области совпадения показатели степени значительно различаются. Однако примерно в

= 3 и 5, которая при некотором значении ρ_{pol} становится совсем незначительной. В этом случае степень селективности уже не зависит от соотношения числа полярных и неполярных групп ИЖ, так как при любом соотношении число заряженных катионных групп достаточно большое и уже не может сильно влиять на растворимость блока D. Расхождение температур спинодали, которое снова возникает при низких концентрациях сополимера для модели M2, имеет другое объяснение. При таких низких температурах формируется специфическая наномасштабная структура ИЖ. Чем больше длина катионного хвоста, тем выше температура формирования микрогетерогенной структуры растворителя. Если предположить, что формирование выраженной структурной гетерогенности ИЖ затрудняет формирование микродоменной структуры диблок-сополимера, то это объясняет более высокие значения T_S для растворителя с $N_B = 3$. Однако для модели M1 влияние структуры ИЖ на линию спинодали оказывается прямо противоположным. В некотором диапазоне концентраций сополимера линия спинодали для $N_B = 5$ лежит выше линии спинодали для $N_B = 3$. Можно предположить, что в рамках выбранной модели взаимодействий в случае сильной несовместимости блоков сополимера формирование характерной наноструктурной организации ИЖ в той или иной степени способствует образованию мицелл сополимера.

Выполненная серия расчетов, направленных на исследование малоизученного фазового поведения диблок-сополимера в ИЖ в режиме полуразбавленного раствора, показала степень влияния структуры катиона ИЖ на фазовые характеристики раствора. Даже незначительное увеличение длины катионного хвоста может в определенных областях концентраций сополимера существенно изменять температуру спинодали.

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

Список литературы

1. Fredrickson G. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. Oxford University Press: New York. 2006.
2. Hanley K.J., Lodge T.P., Huang C.I. // *Macromolecules*. 2000. V. 33, № 16. P. 5918.
3. Park M.J., Char K., Bang J., Lodge T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38, № 6. P. 2449.
4. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* / Ed. By Kokorin A. Croatia: InTech, 2011.
5. He Y., Li Z., Simon P., Lodge T.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128, № 8. P. 2745.

6. Virgili J.M., Hoarfrost M.L., Segalman R.A. // *Macromolecules*. 2010. V. 43, № 12. P. 5417.
7. Mok M.M., Thiagarajan R., Flores M., Morse D.C., Lodge T.P. // *Macromolecules*. 2012. V. 45, № 11. P. 4818.
8. Curro J.G., Schweizer K.S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87, № 7. P. 1842.
9. Laria D., Wu D., Chandler D. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95, P. 4444.

MICROPHASE SEPARATION OF DIBLOCK COPOLYMER IN AN IONIC LIQUID: THE INTEGRAL EQUATION THEORY

A.R. Novoselov, A.S. Pavlov, L.V. Zherenkova

Tver State University
¹*Department of General Physics*

The microphase separation of block-copolymer/ionic liquid solutions is investigated on the base of the integral equation theory with explicit account of the structure of the solvent. The theory was shown to be effective in the weak and intermediate segregation regimes. The mean-field spinodal temperature T_S is estimated via high-temperature approximation as a function of copolymer concentration at two different lengths of cationic tail.

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

Об авторах:

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

ПАВЛОВ Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: as_pavlov@list.ru

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