

УДК 541.64

САМОСБОРКА АМФИФИЛА В ИМИДАЗОЛИЕВОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

А.А. Михеева¹, С.А. Васильев¹, П.В. Комаров², Л.В. Жеренкова¹

Тверской государственной университет

¹Кафедра общей физики

²Кафедра теоретической физики

На основе теории интегральных уравнений исследованы закономерности процесса самосборки неионогенного амфифила в апротонной ионной жидкости. Рассчитаны агрегационные характеристики смеси, в частности, среднеполевая температура спинодали, в зависимости от концентрации амфифила.

Ключевые слова: ионная жидкость, амфифилы, микрофазное разделение, самосборка, теория интегральных уравнений.

Амфифильные молекулы состоят из атомных группировок различной химической природы [1; 2]. Лиофильная часть амфифила хорошо растворяется в растворителе, а лиофобная часть – нет. Ионные жидкости (ИЖ) – это расплавы органических солей, находящиеся в жидком состоянии в широком интервале температур, включая комнатную и ниже [3]. К настоящему времени показано, что некоторые из ИЖ, как протонных, так и апротонных, являются средой для самоорганизации амфифилов [4].

Несмотря на огромное количество работ, посвященных самоорганизации амфифилов, к настоящему времени не существует полного теоретического описания этого процесса. Использование различных растворителей, таких как ИЖ, поможет установить общие закономерности процесса самоорганизации различных амфифильных соединений и главных факторов, влияющих на этот процесс. Самосборка амфифилов в воде обусловлена гидрофобным эффектом [1]. Лиофобные силы в протонной ИЖ аналогичны гидрофобным взаимодействиям в воде. Однако неполярные углеводородные группы растворяются в ИЖ лучше, чем в воде, что приводит к ослаблению главной движущей силы мицеллообразования. Именно поэтому критическая концентрация мицеллообразования для ИЖ всегда выше, чем для воды [4].

Использование апротонных ИЖ в качестве среды для самосборки амфифилов является относительно новой областью применения ИЖ. Установлено, что для неионогенных амфифилов в апротонной ИЖ характерны меньшие агрегационные числа и гидродинамические радиусы, чем в воде [5]. В апротонных ИЖ сетка водородных связей отсутствует, и лиофобное взаимодействие вызвано тем, что ИЖ являются хорошим растворителем для полярных частей амфифилов и плохим растворите-

лем для их неполярных частей. Однако замечательной особенностью имидазолиевых ИЖ является наличие связанной трехмерной сетки полярных и неполярных доменов. Из-за наличия структурной гетерогенности в чистых ИЖ распределение растворенного вещества не является однородным – оно в зависимости от полярности сегрегирует либо в полярные, либо в неполярные структурные домены ИЖ. Очевидно, что в определенной области параметров, особенно при невысоких концентрациях амфифила, процессы формирования характерного наноструктурного упорядочения ионов ИЖ и самосборки амфифильных молекул будут протекать одновременно, оказывая влияние друг на друга.

Данная публикация является продолжением работ [6; 7], в которых на основе метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) исследовались структурные характеристики раствора неионогенного амфифила в имидазолиевой ИЖ при двух длинах алкильного заместителя катиона. Модель исследуемой системы и метод описаны в работе [6].

Для описания закономерностей самосборки амфифила в ИЖ необходимо выбрать величину, которая будет характеризовать процесс ассоциации лиофобных блоков амфифила в зависимости от параметров расчетов. Выбор этой величины зависит от метода исследования и его возможностей. В теории интегральных уравнений степень упорядочения микросегрегирующей среды характеризуется интенсивностью малоуглового пика. Эту величину можно использовать для оценки границ различных режимов сегрегации. Например, сравнение с экспериментальными данными и предсказаниями других теорий показали хорошую точность расчета среднеполевой температуры T_S спинодали микрофазного разделения на основе метода PRISM [8–10]. В этом случае строится зависимость обратной величины интенсивности малоуглового пика $S^{-1}(q^*)$ от обратной температуры T^{-1} . Линейный участок функции $S^{-1}(T^{-1})$ соответствует «среднеполевому» характеру роста интенсивности малоуглового пика при уменьшении T . Высокотемпературная экстраполяция этого линейного участка позволяет определить среднеполевую температуру спинодали T_S . Подчеркнем, что этот процесс не является фазовым переходом второго рода. Флуктуационные процессы ограничивают быстрый рост интенсивности малоуглового пика, что проявляется в наличии нелинейного участка у функции $S^{-1}(T^{-1})$. 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.

Таким образом, в качестве величины, характеризующей процесс самосборки амфифила в ИЖ, можно выбрать среднеполевую температуру спинодали. Однако проблемы сходимости численной процедуры решения уравнений в некоторых случаях не позволяют получить достаточно протяженный линейный участок зависимости $S^{-1}(T^{-1})$, от ширины

которого зависит точность определения температуры T_S . Кроме того, линейный участок не всегда можно получить в силу той же проблемы сходимости, что не позволяет с уверенностью констатировать микрофазное расслоение в системе, как в случае системы M2 при $N_B = 5$ и $\rho_{am} = 0.13$ [7]. Поэтому наряду с расчетом температуры спинодали, который оказался возможным только для ИЖ с коротким катионным хвостом $N_B = 3$, были рассчитаны температуры, при которых агрегационные числа, определяемые как

$$n_{ag} = \rho_E \int_{\sigma}^{1.5\sigma} 4\pi r^2 g_{EE}(r) dr,$$

принимали конкретное заданное значение. Температуру, при которой агрегационное число принимает значение 2, обозначим T_2 , а температуру, при которой $n_{ag} = 3$, обозначим T_3 .

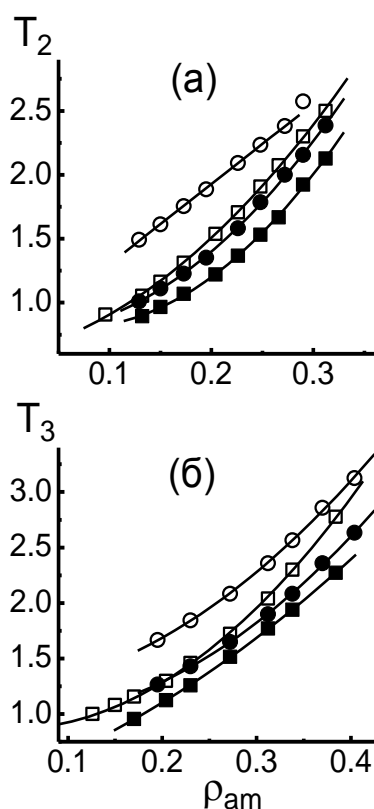


Рис. 1. Температура T_2 (а) и T_3 (б) как функция среднечисленной плотности амфифила ρ_{am} . Квадратные символы соответствуют $N_B = 3$, круглые – $N_B = 5$, незакрашенные – системе M1, покрашенные – системе M2. Зависимости аппроксимируются полиномами второй степени, а для системы M1 при $N_B = 5$ – линейной функцией

На рис. 1 представлены зависимости температур T_2 (а) и T_3 (б) от среднечисленной плотности амфифила ρ_{am} при различных длинах катионного хвоста ИЖ для систем M1 и M2. В первую очередь напомним причину ограничения зависимостей со стороны низких концентраций амфифила и объясним причину ограничения со стороны высоких значе-

ний $\rho_{\text{ам}}$. Для системы М1 со стороны меньших значений обрыв кривых связан с невозможностью расчета выбранного значения агрегационного числа в силу проблем со сходимостью численной процедуры. При этом характер изменения структурных факторов и парных корреляционных функций при понижении температуры явно свидетельствует о тенденции к образованию агрегатов из лиофобных блоков амфифила и при более низких значениях $\rho_{\text{ам}}$, чем представлены на рисунке. Таким образом, при более низких концентрациях амфифила могут протекать процессы самосборки амфифильных молекул вплоть до микрофазного расслоения, однако технические проблемы исключают исследование этих процессов с определением критической концентрации мицеллообразования в системе ИЖ/амфифил.

Для системы М2 причина ограничения зависимостей со стороны меньших $\rho_{\text{ам}}$ другая. Понижение температуры приводит к макрофазному разделению, минуя стадию мицеллообразования или формирования микродоменной структуры какой-либо морфологии.

Со стороны высоких концентраций амфифила ограничение зависимости $T_3(\rho_{\text{ам}})$ связано с тем, что при дальнейшем повышении значения $\rho_{\text{ам}}$ агрегационные процессы приводят к макрофазному расслоению для обеих систем. Причины ограничения зависимости $T_2(\rho_{\text{ам}})$ связаны с выходом из области органических реакций при пересчете приведенной температуры в обычную с использованием предельных реальных параметров в рамках принятой модели.

Температуры T_2 и T_3 монотонно возрастают с увеличением $\rho_{\text{ам}}$ при выбранных параметрах системы. При любой из исследованных концентраций амфифила для ИЖ с более длинным катионным хвостом $N_B = 5$ эти температуры выше соответствующих температур при $N_B = 3$. Для определенности рассмотрим сначала систему М1. Увеличение длины алкильного заместителя приводит к понижению концентрации заряженных катионных групп в смеси, специфическое взаимодействие с которыми лиофильных блоков амфифила препятствует макрофазному расслоению, но при этом и затрудняет образование ассоциатов из лиофобных блоков. Понижение концентрации компонента С должно способствовать агрегации блоков Е амфифила и, следовательно, повышать температуры образования агрегатов определенного размера. Вторым фактором связан с упаковочными эффектами. Приближение длины блока амфифила к длине катионного хвоста с увеличением длины последнего должно способствовать упорядочению с единым нанометровым масштабом. Третий фактор связан с тем, что нанометровое упорядочение ионов чистой ИЖ при увеличении длины алкильного заместителя начинает проявляться при более высоких температурах, что может способствовать формированию мицелл из растворенных в ИЖ амфифильных молекул. Очевидно, что с ростом концентрации амфифила влияние первого и третьего факторов постепенно ослабевает, поэтому наблюдается

тенденция к сближению зависимостей $T_2(\rho_{\text{ам}})$ для различных N_B , так же как и зависимостей $T_3(\rho_{\text{ам}})$, при увеличении $\rho_{\text{ам}}$.

В системе M2 разность температур T_2 , как и температур T_3 , рассчитанных при различных N_B для конкретной концентрации амфифила уменьшается. Это связано с ослаблением первого из вышеперечисленных факторов. Действительно, уменьшение концентрации заряженных катионных групп и увеличение концентрации катионных хвостов теперь почти не влияет на растворимость лиофильных блоков, однако при этом должна несколько усиливаться лиофобность блоков E, так как по сравнению с системой M1 взаимодействие этих блоков амфифила с гетероциклической системой катионов более сильное. Учитывая уменьшение разности температур T_3 при различных N_B по сравнению с разностью температур T_2 при том же значении $\rho_{\text{ам}}$, можно предположить, что влияние длины катионного хвоста на температуру спинодали будет слабее, чем на температуру T_3 .

На рис. 2 для систем M1 и M2 показана зависимость среднеполевой температуры T_S спинодали, рассчитанной на основе высокотемпературной аппроксимации обратных значений высоты малоуглового пика на структурном факторе $S_E(q)$ (схематически показано на вставке), от концентрации амфифила при $N_B = 3$ в сравнении с зависимостями $T_2(\rho_{\text{ам}})$ и $T_3(\rho_{\text{ам}})$.

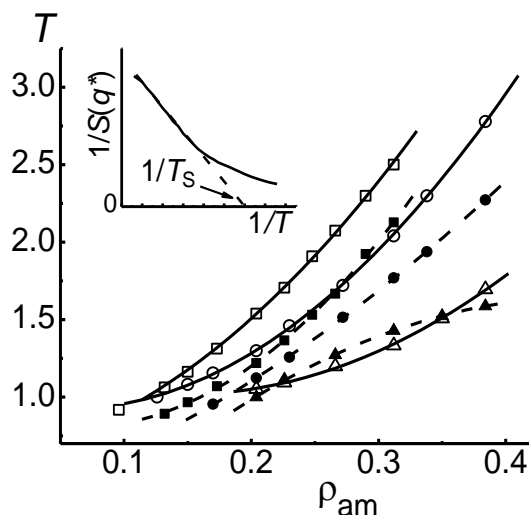


Рис. 2. Температуры T_2 (квадраты), T_3 (кружки) и среднеполевая температура спинодали T_S (треугольники) как функции среднечисленной плотности амфифила $\rho_{\text{ам}}$. Незакрашенные символы соответствуют системе M1, закрашенные – системе M2. $N_B = 3$. На вставке схематически показана зависимость обратной величины интенсивности малоуглового пика $S^{-1}(q^*)$ от обратной температуры T^{-1} для определения T_S . Все зависимости аппроксимируются полиномами второй степени

Для зависимостей $T_S(\rho_{\text{ам}})$ ограничение диапазона рассматриваемых концентраций амфифила со стороны низких значений $\rho_{\text{ам}}$ связано с

уменьшением ширины линейного участка зависимости $S^{-1}(T^{-1})$, который удастся рассчитать, и недостоверностью данных, которые могли бы быть получены с помощью экстраполяции этого участка.

Для системы М1 понижение концентрации амфифила приводит к уменьшению температурного интервала, в котором происходит самосборка амфифильных молекул от образования димеров и до микрофазного разделения. Назовем интервал $T_2 - T_S$ температурным интервалом самосборки. Несмотря на то что не удастся рассчитать зависимость $T_S(\rho_{am})$ ниже определенного значения ρ_{am} , возможные экстраполяции в область более низких концентраций амфифила, а также вид функций $T_2(\rho_{am})$ и $T_3(\rho_{am})$ при малых ρ_{am} , позволяют утверждать, что самосборка (мицеллообразование) амфифила при его небольших концентрациях происходит в очень узком температурном интервале. С ростом концентрации амфифила температурный интервал самосборки быстро расширяется.

В системе М2 область концентраций амфифила, при которых наблюдается микрофазное расслоение, уменьшается за счет более высокого, чем в системе М1, минимального значения ρ_{am} . В отличие от системы с более высокой степенью селективности растворителя, в системе М2 не наблюдается сильного сужения температурного интервала самосборки. Однако при среднечисленной плотности $\rho_{am} \approx 0.2$, лишь немного превышающей нижнюю границу интервала концентраций $\rho_{am} \approx 0.17$, в котором возможна самосборка амфифила в системе М2, температурный интервал самосборки этой системы существенно меньше аналогичного интервала системы М1. При повышении концентрации амфифила температурный интервал самосборки системы М2 также расширяется, однако остается меньше интервала самосборки системы М1. Образование малых ассоциатов из амфифильных молекул в системе М2 начинается при значительно меньших температурах, чем в системе М1, но скорость их роста при уменьшении температуры превосходит аналогичную скорость в системе М1, так, что в широком диапазоне значений ρ_{am} температура спинодали системы М2 при определенной концентрации амфифила больше T_S системы М1.

Таким образом, в работе на основе метода PRISM исследованы агрегационные и фазовые характеристики системы имидазолиевая ИЖ/неионогенный амфифил при двух различных длинах катионного хвоста ИЖ, а также при двух наборах энергетических параметров взаимодействия между блоками амфифила и катионами ИЖ для оценки влияния степени селективности растворителя на закономерности процесса самосборки амфифила в ИЖ.

Расчет среднеполевых температур спинодали для ИЖ с коротким катионным хвостом позволил установить некоторые закономерности микрофазного разделения в системе ИЖ/амфифил при различной степени селективности растворителя. Уменьшение степени селективности,

как и в водных растворах, приводит к существенному сужению области концентраций амфифила, при которых может происходить процесс самосборки. Для системы с большей степенью селективности понижение концентрации амфифила приводит к уменьшению температурного интервала, в котором происходит самосборка амфифильных молекул от образования димеров до микрофазного расслоения. В области малых концентраций амфифила, при которых становится возможным микрофазное разделение, этот температурный интервал становится совсем узким. В системе с меньшей степенью селективности температурный интервал самосборки при любых концентрациях амфифила остается достаточно широким, однако при этом всегда меньше соответствующего интервала для системы с большей степенью селективности. В последней в широком диапазоне концентраций амфифила температура спинодали ниже соответствующей температуры для системы с меньшей степенью селективности. Таким образом, формирование ассоциатов из амфифильных молекул в системе с меньшей степенью селективности начинается при более низких температурах, но весь процесс самосборки амфифила вплоть до микрофазного расслоения занимает значительно меньший температурный интервал.

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

Список литературы

1. Шибяев А.В., Корабельникова О.А. // Природа. 2010. № 2. С. 9.
2. Nagarajan R. Amphiphiles: Molecular Assembly and Applications. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2011.
3. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches / Ed. By Kokorin A. Croatia: InTech, 2011.
4. Greaves T. L., Drummond C. J. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37, № 8. P. 1709.
5. Patrascu C., Gauffre F., Nallet F., Bordes R., Oberdisse J., Lauth-Viguerie R., Mingotaud C. // ChemPhysChem. 2006. V. 7, № 1. P. 99.
6. Павлов А.С., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 1. С. 97–107.
7. Белов А.Н., Новоселов А.Р., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 1. С. 108–115 .
8. Kolbet K.A., Schweizer K.S. // Macromolecules. 2000. V. 33, № 4. P. 1425.
9. Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119, № 13. P. 6959.
10. Hall L.M., Schweizer K.S. // Macromolecules. 2011. V. 44, № 8. P. 3149.

THE SELF-ASSEMBLY OF AMPHIPHILES IN AN ALKYLIMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUID

A.A. Mikheeva¹, S.A. Vasiljev¹, P.V. Komarov², L.V. Zherenkova¹

Tver State University

¹*Department of General Physics*

²*Department of Theoretical Physics*

The process of self-assembly of nonionic amphiphiles in an aprotic ionic liquid has been investigated on the base of the integral equation theory. The dependences of aggregation characteristics, in particular, the mean-field spinodal temperature on the amphiphile concentration have been estimated.

Keywords: *ionic liquid, amphiphile, microphase separation, self-assembly, integral equation theory*

Об авторах:

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

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

КОМАРОВ Павел Вячеславович – 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