

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ¹

© 2011 г. Л. В. Жеренкова*, П. В. Комаров**

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.06.2010 г.

Принята в печать 23.08.2010 г.

Теоретически исследованы структурные свойства полимерсодержащей ионной жидкости в условиях хорошей растворимости гибкоцепного полимера. Рассмотрели две системы, в одной из которых растворимость полимера обусловлена наличием специфического взаимодействия между полимерными цепями и катионами растворителя, в другой — между полимером и анионами растворителя. Рассчитаны зависимость структурных характеристик раствора от концентрации полимера и энергии притяжения между полимерными цепями и ионами растворителя. В полуразбавленном полимерном растворе возникают крупномасштабные корреляции полимерных цепей со степенной зависимостью характерного масштаба упорядочения от плотности полимера. Исследуются условия, при которых наряду с типичным для чистой ионной жидкости промежуточным упорядочением возникает дальнейшее упорядочение катионов и анионов растворителя при добавлении в ионную жидкость полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больший научный и практический интерес представляют системы, являющиеся комбинациями макромолекул с ионными жидкостями (ИЖ) в различных пропорциях [1–6]. При этом и для теоретического исследования и для прикладных целей привлекателен весь диапазон соотношения ИЖ и полимера — от систем, в которых ИЖ является растворителем, до систем, в которых ИЖ используется как добавка.

Известно, что ИЖ, благодаря гибкости молекулярного дизайна, способны растворять даже плохо растворимые макромолекулы, в частности биополимеры [2]. Потенциальная возможность получения около миллиона бинарных и 10^{18} трехкомпонентных ИЖ позволяет оптимизировать необходимые свойства растворителей. В настоящее время ИЖ рассматриваются как “зеленая” альтернатива используемым в производстве органическим растворителям из-за низкой летучести, сокращающей выбросы в окружающую

среду [7]. ИЖ часто используются в качестве среды, в которой полимер растворяется для дальнейших химических преобразований, а также для различных видов полимеризации [8]. К настоящему времени эта область практического использования ИЖ является одной из самых перспективных.

В качестве добавок ИЖ активно используются при разработке новых функциональных полимерных материалов [1]. С помощью ИЖ возможна направленная модификация свойств полимеров: они пластифицируют ПММА, влияют на порообразование и электропроводность в процессе создания функциональных полимерных материалов (мезопористых кремнийсодержащих гелей, твердых и гелевых электролитов, электропроводящих пленок, координационных полимеров, макропористых мембран, светоиспускающих элементов).

Данная работа выполнена в рамках продолжающегося теоретического исследования закономерностей структурообразования в полимерсодержащих ИЖ [9, 10]. Структурные свойства системы изучаются на базе теории интегральных уравнений, или метода Polymer Reference Interaction Site Model (PRISM), который ранее успешно использовали для исследования полимерных систем, в частности полиэлектролитных растворов [11–13]. Основной целью работы является описа-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00030-а).

E-mail: zherenkova@mail.ru (Жеренкова Любовь Витальевна).

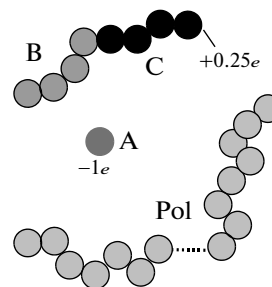
ние структурных особенностей системы в условиях хорошей растворимости гибкоцепного полимера в ИЖ. Необходимо отметить, что теоретическое изучение полимерсодержащей ИЖ встречает известные трудности, связанные с тем, что в данном случае растворитель (ИЖ) должен учитываться явно. Так, при исследовании водных растворов полиэлектролитов растворитель может учитываться неявно, что позволяет создать развитую теорию этих систем на базе различных теоретических методов и подходов. Многокомпонентность системы ИЖ + полимер с точки зрения теоретического представления (это четыре компонента как минимум: анионы, полярные и неполярные группы катиона, полимер), наличие электростатических взаимодействий, полимерный и другие факторы усложняют рассмотрение такой системы даже при использовании примитивных моделей. Это объясняет тот факт, что до публикации наших работ [9, 10] отсутствовали другие теоретические исследования (включая компьютерное моделирование), направленные на изучение структурообразования в полимерсодержащих ИЖ. Известно несколько работ, связанных с изучением растворимости макромолекул в ИЖ [14], но в подобных исследованиях используются значительные упрощения при рассмотрении системы, недопустимые при изучении структурообразования.

Таким образом, метод PRISM является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих преодолеть трудности, связанные с изучением системы ИЖ + макромолекулы. Однако при его использовании степень детализации строения катионов и анионов низкая. В данной работе использована простая модель ИЖ с большой степенью огрубления, которая, тем не менее, учитывает основные особенности строения молекул ИЖ, влияющие на структурные свойства этих соединений, и является адекватной при изучении процессов структурообразования в ИЖ [15].

Исследование направлено на установление закономерностей структурообразования в полимерсодержащей ИЖ в условиях хорошей растворимости полимера. Растворимость полимера в ИЖ может быть обусловлена его специфическими взаимодействиями либо с гетероциклической системой катиона, либо с анионами ИЖ. В данной работе рассматриваются оба случая. В одной системе предполагается наличие притяжения между полимером и анионами ИЖ, в другой — между полимером и катионами ИЖ.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Ниже схематически представлена модель полимерсодержащей ИЖ.



(А — анионы; В — незаряженные мономеры катиона; С — катионные мономеры, несущие заряд; Pol — полимер.)

Катион ИЖ состоит из полярной группы, где сосредоточен электростатический заряд, и неполярного катионного хвоста. Моделью катиона является линейная молекула с незаряженными сферическими силовыми центрами $N_B = 4$ (компонент В, или катионный хвост) и заряженными центрами $N_C = 4$ (компонент С). Силовые центры молекул будем называть мономерами. Анионы имеют практически сферическую форму и моделируются заряженными мономерами диаметра σ (компонент А). Все мономеры катиона также имеют диаметр σ , который используется как единица длины. Катион моделируется гауссовой цепью. Отметим, что четыре заряженных катионных мономера моделируют не линейную часть реальной молекулы, а катионное кольцо и заряженные прилегающие группы алкильного хвоста. Такая степень огрубления при описании структуры катиона допускает использование гауссова распределения мономеров внутри цепи. Анион несет заряд $-1.0e$, где e является элементарным зарядом, а каждый из четырех заряженных мономеров катиона имеет заряд $0.25e$. Выбранная модель базируется на разработанной в рамках многомасштабного моделирования модели ИЖ с гетероциклическими катионами [16, 17].

Полимер (компонент Pol) представлен гауссовой цепью с равномерно распределенными по ее длине ($N_{Pol} = 800$) сферическими силовыми центрами диаметра σ . В работе [9] было показано, что при рассматриваемых условиях не происходит значительных конформационных изменений полимерной цепи, и допущение о гауссовом распределении мономеров внутри цепи является приемлемым. Многолетние исследования полиэлектролитных растворов на основе самосогласованного варианта метода PRISM, учитывающего конформационные изменения полимерных цепей, показали, что незначительные изменения конформации цепи не влияют на характеристики дальнего упорядочения в полуразбавленном растворе [18, 19]. Длину полимерной цепи выбирали с учетом установленного факта [10], что для получения общих закономерностей структурообразования в полимерсодержащей ИЖ необходимо рассматривать цепи, размер которых превышает

приблизительно три корреляционные длины чистой ИЖ. Корреляционная длина оценивается как двойной размер катиона растворителя [20, 21], что для рассматриваемой модели составляет $\approx 5.6\sigma$, и может незначительно (примерно на размер одного мономера) превышать эту величину [15]. Таким образом, минимальный размер гауссовой полимерной цепи составляет $\approx 20\sigma$, а ее длина должна быть не менее $\approx 400\sigma$.

Суммарная среднечисленная плотность системы ρ фиксирована и равна $0.63\sigma^{-3}$. Оценку плотности проводили на основе данных, представленных для модельной ИЖ [22]. Независимые оценки плотности были получены нами на основе расчета методом молекулярной динамики для аналогичной используемой в настоящей работе модели ИЖ.

Таким образом, в отсутствие полимерной добавки при соблюдении условия электронейтральности $\rho_B = 0.28$, $\rho_C = 0.28$, $\rho_A = 0.07$. При заданной длине полимерной цепи изменялась среднечисленная плотность полимера ρ_{Pol} , а плотность остальных компонентов системы пересчитывали так, чтобы суммарная среднечисленная плотность не менялась. Все расчеты проводили при постоянной температуре 350 К.

Парный потенциал взаимодействия $u_{\alpha\beta}$ между двумя произвольными силовыми центрами α и β записывается следующим образом:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{diel}r}, & r > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q – заряд силового центра, ϵ_{diel} – диэлектрическая проницаемость. Поскольку все компоненты системы вводятся явно, диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{diel} = 1$. Для описания притяжения между полимерными цепями и ионами ИЖ использовали короткодействующий потенциал Юкавы:

$$u^{attr}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma \\ -\frac{\epsilon^{attr}\sigma}{r} \exp(-(r-\sigma)/\sigma), & \sigma < r \leq 5\sigma \\ 0, & r > 5\sigma \end{cases} \quad (2)$$

Необходимо подробнее обосновать выбор потенциалов взаимодействия в системе.

Известно, что для короткой и средней длины катионного хвоста (менее 7–8 атомов углерода) в ИЖ доминируют электростатические взаимодействия, поэтому дисперсионные в данной работе не учитываются. Исключение составляет взаимодействие между полимерными цепями и анионами растворителя. Формула (2) описывает специ-

фическое взаимодействие между этими компонентами, природа которого может быть различна [2, 23, 24]. Например, для ИЖ характерно образование водородных связей растворенных молекул с ионами растворителя, а водородные связи описываются именно короткодействующим потенциалом взаимодействия. Для описания взаимодействия полимер–растворитель был выбран потенциал Юкавы, поскольку при его использовании имеется больше возможностей для гибкого варьирования силы и диапазона взаимодействия, чем при использовании потенциала Леннарда–Джонса, особенно в случае растворения полимерных молекул [25]. Потенциал Юкавы часто применяют для широкого диапазона веществ в физике жидкостей, так как он может описывать разные взаимодействия при изменении его параметров.

В большинстве случаев специфическое взаимодействие между полимерными цепями и катионами ИЖ является результатом ассоциативной связи между макромолекулой и одним из мономеров заряженной катионной группы. В используемой модели вводится притяжение между цепью и каждым заряженным мономером катиона, что позволяет уменьшить общее число компонентов системы с пяти до четырех. Несмотря на то что в теории интегральных уравнений нет никаких формальных ограничений на число явно рассматриваемых компонентов, увеличение их числа значительно сказывается на сходимости численного решения.

В предыдущей работе [9] вводилось короткодействующее отталкивание между всеми компонентами системы, которое описывалось с помощью отталкивательной части потенциала Леннарда–Джонса. При рассмотрении ИЖ с длинными катионными хвостами учет этого взаимодействия помогает достигнуть условия хорошей растворимости полимера в ИЖ. В настоящей работе рассматриваются катионы со средней длиной катионного хвоста. При этом концентрация полярных групп растворителя значительно повышается. В этом случае для достижения хорошей растворимости полимера в ИЖ достаточно учитывать только специфические взаимодействия между полимерными цепями и ионами растворителя.

В рамках модели PRISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [26]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{D}\mathbf{H}), \quad (3)$$

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 приведенной плотности ρ_B , ρ_C , ρ_A , ρ_{Pol} соответственно. Здесь и далее α и β обозначают компоненты системы. Матрицы \mathbf{W} и \mathbf{D} заданы, а \mathbf{H} и \mathbf{C} определя-

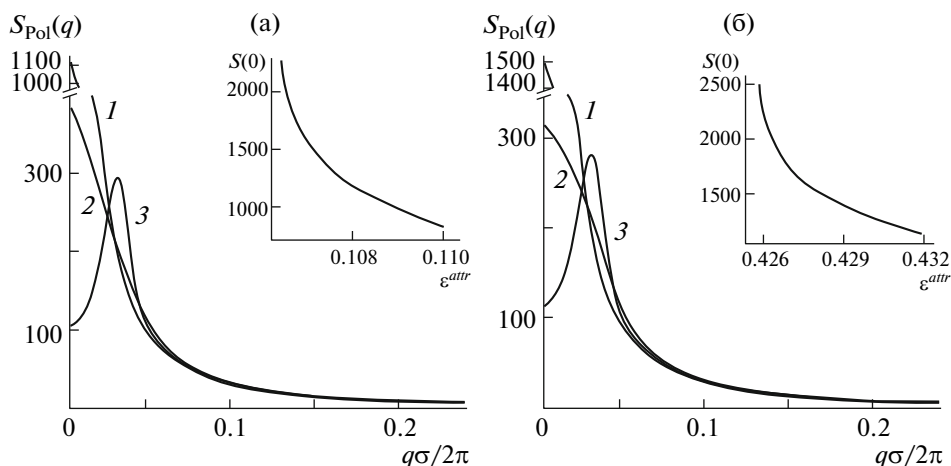


Рис. 1. Структурные факторы полимера $S_{Pol}(q)$ для систем РС (а) и РА (б) при $\rho_{Pol} = 0.0135$. а: $\epsilon^{attr} = 0.108$ (1), 0.12 (2) и 0.25 (3); б: $\epsilon^{attr} = 0.43$ (1), 0.5 (2) и 0.8 (3). На вставках показана зависимость структурного фактора при $q \rightarrow 0$ от ϵ^{attr} .

ются из решения уравнения (3). Поскольку система уравнений (3) 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 использовано молекулярное замыкание Лариа–Ву–Чандлера [27]

$$\begin{aligned}
 h_{\alpha\beta}(r) &= -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta} \\
 [\mathbf{W} * \mathbf{C} * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} &= [\mathbf{W} * (\mathbf{C}^{(ref)} - \mathbf{P}) * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} + \\
 &+ h_{\alpha\beta}(r) - h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) - \ln \frac{g_{\alpha\beta}(r)}{g_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)}, \quad (4) \\
 & \quad r > \sigma_{\alpha\beta}
 \end{aligned}$$

Компоненты матрицы \mathbf{P} определяются как $p_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)/kT$. Индекс (ref) обозначает решение уравнения (3), полученного при той же плотности, но с использованием потенциала твердых сфер и замыканием Перкуса–Йевики:

$$\begin{aligned}
 h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) &= -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta} \\
 c_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) &= 0, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}
 \end{aligned}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства изложения полимерсодержащую ИЖ, в которой предполагается наличие специфического взаимодействия (короткодействующего притяжения) между полимером и катионом ИЖ, обозначим как систему РС. Систему, в которой имеется притяжение между полимером и анионом – РА.

Структурные свойства системы изучаются путем анализа структурных факторов $S(q)$. 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. Здесь \mathbf{E} – единичная диагональная матрица. Символ $\hat{}$ используется как стандартное обозначение Фурье-образов соответствующих функций. Основными параметрами расчетов являются плотность полимера ρ_{Pol} и энергетический параметр ϵ^{attr} потенциала (2), определяющий силу притяжения между полимерной цепью и ионами ИЖ.

Анализ структурных факторов полимерного компонента $S_{Pol}(q)$ при $\rho_{Pol} = 0.0135$ (рис. 1) указывает на дальнейшее упорядочение макромолекул при определенной энергии взаимодействия между полимером и ионами ИЖ, о чем свидетельствует наличие малоуглового пика при значении волнового числа $q^*/2\pi = 0.033\sigma^{-1}$. Значение q^* определяет характерный масштаб упорядочения полимерных цепей $r^* = 2\pi/q^* \approx 30\sigma$. Это значение в несколько раз превосходит масштаб промежуточного упорядочения ионов чистой ИЖ, составляющий несколько σ [15, 20, 21].

По мере ослабления притяжения между полимерными цепями и ионами ИЖ, т.е. с уменьшением значения ϵ^{attr} , малоугловой пик постепенно пропадает. Исчезновение крупномасштабных корреляций сопровождается ростом изотермической сжимаемости χ ($\chi/\rho kT = \lim[S(q)]_{q \rightarrow 0}$). Когда малое уменьшение параметра ϵ^{attr} приводит к резкому увеличению значения χ (вставки на рис. 1), можно говорить о тенденции к макрофазному расслоению в полимерном растворе. Таким образом, ослабление притяжения между полимерной цепью и одним из ионов растворителя влечет за собой исчезновение дальнего упорядочения полимерного компонента и к ухудшению

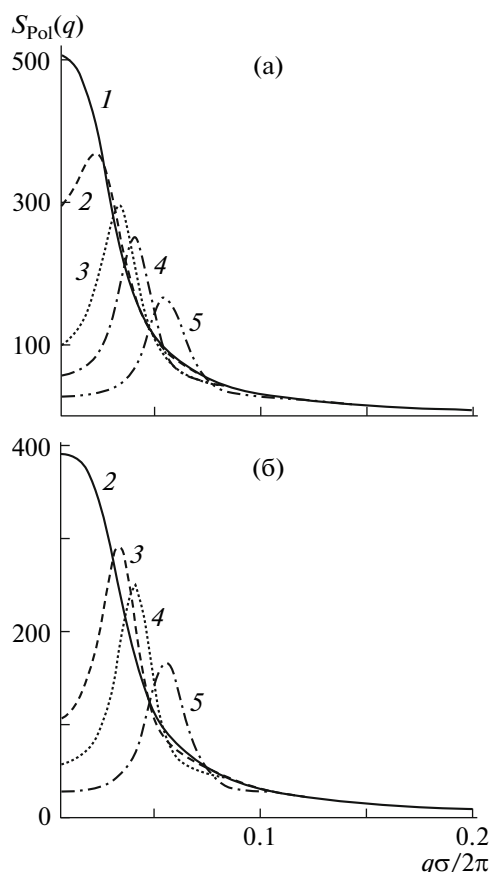


Рис. 2. Структурные факторы полимера $S_{\text{Pol}}(q)$ при $\rho_{\text{Pol}} = 0.002$ (1), 0.005 (2), 0.0135 (3), 0.0225 (4) и 0.045 (5) для системы РС при $\varepsilon^{\text{attr}} = 0.25$ (а) и системы РА при $\varepsilon^{\text{attr}} = 1.0$ (б).

растворимости полимера в ИЖ вплоть до образования отдельной фазы.

Заметим, что растворимость полимера в ИЖ в случае его притяжения к катионным заряженным группам (система РС) достигается при существенно меньших значениях $\varepsilon^{\text{attr}}$, чем для системы РА, что объясняется большим количеством заряженных катионных мономеров по сравнению с анионами. Соответственно, для системы РА малоугловой пик появляется при более высоких значениях энергетического параметра $\varepsilon^{\text{attr}}$, чем для системы РС. При наличии специфического взаимодействия между полимером и анионами ИЖ растворимость полимера обеспечивается только при достаточно сильном притяжении, которое объясняется, в первую очередь, образованием водородных связей между полимером и анионами растворителя. Сильные специфические взаимодействия макромолекул с ионами растворителя могут возникать при растворении в функционализованной ИЖ различных биополимеров [2], однако при рассмотрении подобных систем наша модель является корректной в огра-

ниченном числе случаев, когда не требуется другое соотношение размеров мономеров различных компонентов раствора.

Крупномасштабные корреляции полимерных цепей в ИЖ возникают только при достаточно высокой концентрации полимера. На рис. 2 показаны структурные факторы $S_{\text{Pol}}(q)$ при различной плотности ρ_{Pol} . В системе РС дальнейшее упорядочение появляется при меньшей плотности полимера, чем в системе РА. С ростом ρ_{Pol} малоугловой пик смещается в область больших значений волнового числа q , а характерный масштаб упорядочения соответственно уменьшается.

Отметим, что наблюдаемый тип упорядочения полимерных молекул в растворе называют жидкостным. При такой структурной организации можно сделать следующее разбиение полимерных молекул на корреляционные объемы. Если представить фрагмент каждой полимерной цепи (или всю цепь в зависимости от концентрации полимера) заключенным в сферу, то упорядочение этих сфер будет аналогичным упорядочению жестких шариков простой жидкости. Чем больше полимерных фрагментов задействовано в таком разбиении, тем большей степени упорядочения соответствует данная система при сохранении характера упорядочения.

На рис. 3 показана зависимость волнового числа q^* , определяющего положение малоуглового пика на полимерном структурном факторе, от плотности полимера ρ_{Pol} . Для обеих систем существует достаточно широкая область значений полимерной плотности, где зависимость $q^*(\rho_{\text{Pol}})$ имеет вид $q^* \sim \rho_{\text{Pol}}^{\nu}$. Показатель степени ν слабо зависит от энергии взаимодействия между полимерными цепями и ионами ИЖ и принадлежит интервалу значений [0.42; 0.45]. Характер полученной зависимости $q^*(\rho_{\text{Pol}})$ позволяет проводить аналогию между структурным поведением полимера в ИЖ и полиэлектролита [9, 10].

Далее рассмотрим влияние полимерной добавки на структурные характеристики ИЖ. На рис. 4 показаны структурные факторы всех трех компонентов растворителя для чистой ИЖ и для полимерсодержащей ИЖ. Первый пик на структурных факторах чистой ИЖ отражает промежуточный тип упорядочения, характерный для ИЖ [15, 20, 21]. Корреляционная длина, или характерный масштаб промежуточного упорядочения $r^* = 2\pi/q^*$, определяемый положением пика q^* , составляет для заряженных компонентов 6.7σ .

При добавлении полимера появляется новый малоугловой пик, указывающий на наличие крупномасштабных корреляций в растворителе. Характерный масштаб дальнего упорядочения для полярных компонентов ИЖ составляет 18σ и в несколько раз превосходит размер катионной

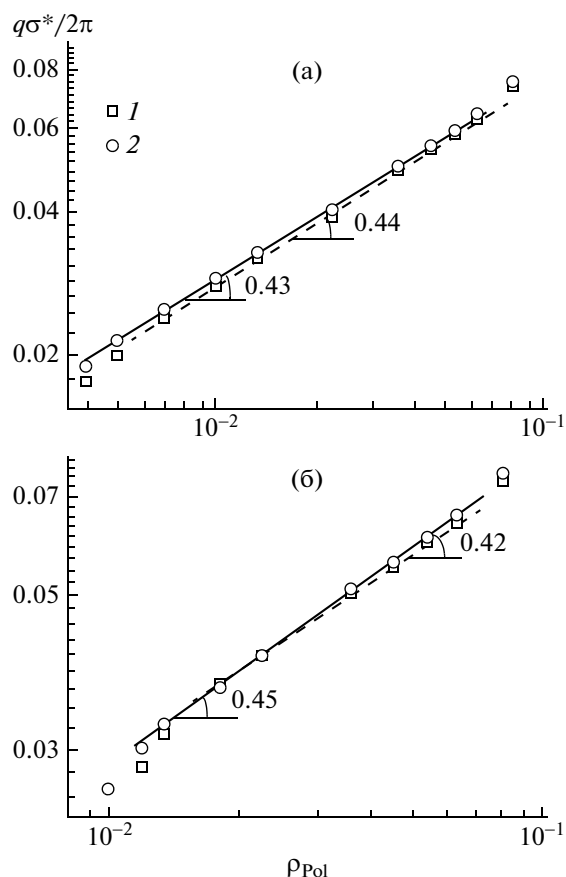


Рис. 3. Зависимость положения малоуглового пика q^* на полимерном структурном факторе от плотности полимера ρ_{Pol} , построенная в билгарифмических координатах, для системы РС (а) при $\epsilon^{attr} = 0.15$ (1) и 0.25 (2) и для системы РА (б) при $\epsilon^{attr} = 0.6$ (1) и 1.0 (2).

цепи. Промежуточный тип упорядочения в системе при этом сохраняется с незначительным увеличением характерного масштаба до 7.1σ , что связано с уменьшением плотности растворителя. Положение малоуглового пика, возникающего на структурных факторах компонентов ИЖ, почти совпадает с положением пика на полимерном структурном факторе. Таким образом, при определенных условиях добавка полимера в ИЖ влечет за собой формирование в ИЖ нового масштаба упорядочения, значительно большего, чем характерный масштаб промежуточного (нанометрового) типа упорядочения.

Исследуем закономерности изменения структуры растворителя при изменении плотности полимера и энергии взаимодействия между полимером и ионами ИЖ. Наибольший практический интерес представляют структурные характеристики полярных компонентов ИЖ. Поскольку при любых параметрах характерные масштабы упорядочения заряженных катионных групп и анионов совпадают, структурные свойства рас-

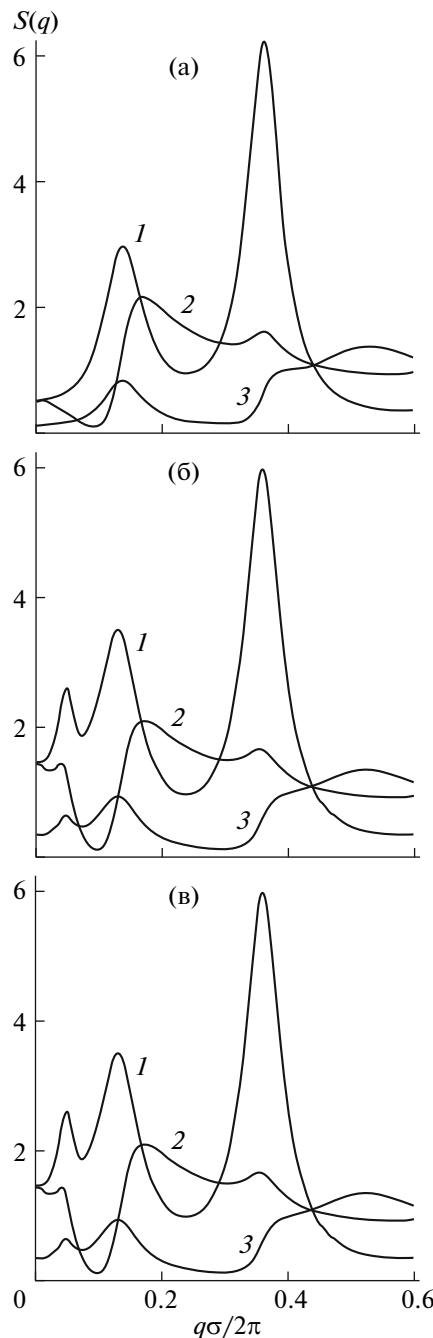


Рис. 4. Структурные факторы компонентов С (1), В (2) и А (3) для чистой ИЖ (а), системы РС при $\epsilon^{attr} = 0.15$ (б) и системы РА при $\epsilon^{attr} = 0.6$ (в). $\rho_{Pol} = 0.045$.

творителя будем анализировать на примере структурных факторов заряженных катионных групп $S_C(q)$.

На рис. 5 показаны структурные факторы $S_C(q)$ при различной плотности полимерного компонента ρ_{Pol} для системы РА. Для случая взаимодействия полимерных цепей с катионами ИЖ изменения структурных факторов с ростом ρ_{Pol} анало-

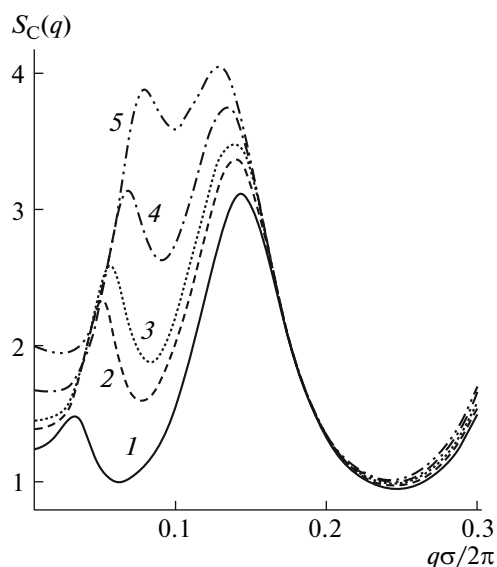


Рис. 5. Структурные факторы заряженных катионных мономеров $S_C(q)$ для системы РА при $\rho_{Pol} = 0.0135$ (1), 0.036 (2), 0.045 (3), 0.063 (4), 0.081 (5) и $\epsilon^{attr} = 0.6$.

гичны (разумеется, для других значений параметра ϵ^{attr}), поэтому на графике не приводятся. Так как нас интересует изменение характерных масштабов промежуточного и дальнего упорядочения в системе, на графике представлены только два первых пика, отражающие формирование данных типов упорядочения. Ближний порядок, который характеризуется вторым пиком на рис. 5а и третьим пиком на рис. 5б и 5в, практически не изменяется в рассматриваемой области параметров. Детальное описание ближнего и промежуточного упорядочений, возникающих в чистой ИЖ, приводится в работе [15].

Малоугловой пик на $S_C(q)$ возникает практически при той же плотности полимера, при которой наблюдается дальнейшее упорядочение полимерного компонента. Так же как и для полимерного компонента, малоугловой пик на структурных факторах $S_C(q)$ с ростом плотности полимера ρ_{Pol} смещается в область больших значений волнового числа q . Соответственно характерный масштаб дальнего упорядочения уменьшается. Ниже приведена зависимость $q^*(\rho_{Pol})$ при определенных значениях энергетических параметров ϵ^{attr} , выбор которых обусловлен характером взаимосвязи структурных характеристик растворителя от силы специфических взаимодействий полимера с ионами ИЖ.

Второй пик на структурном факторе заряженных катионных мономеров, отражающий промежуточное упорядочение в ИЖ, с ростом полимерной плотности смещается в область меньших значений q . Это связано с уменьшением концентрации растворителя при увеличении

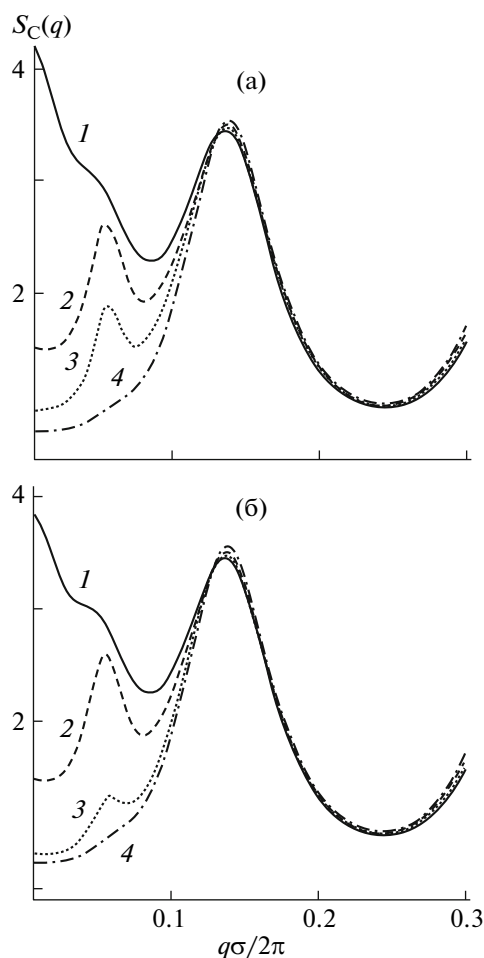


Рис. 6. Структурные факторы $S_C(q)$ для систем РС (а) и РА (б) при $\rho_{Pol} = 0.045$. а: $\epsilon^{attr} = 0.125$ (1), 0.15 (2), 0.18 (3) и 0.25 (4); б: $\epsilon^{attr} = 0.5$ (1), 0.6 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4).

плотности полимера. Немаловажным фактом является рост интенсивности первого и второго пиков, указывающий на то, что исследуемые типы упорядочения становятся более выраженными.

Рассмотрим структурные факторы $S_C(q)$ при различной энергии притяжения между полимерными цепями и ионами ИЖ, определяемой значением энергетического параметра ϵ^{attr} (рис. 6). Малоугловой пик наблюдается при определенном значении ϵ^{attr} , сначала при увеличении этого параметра он становится более выраженным, затем его интенсивность начинает уменьшаться, и в результате при некотором значении ϵ^{attr} пик пропадает. Исчезновение крупномасштабных коррелирующих полярных катионных групп при усилении взаимодействия полимера с одним из ионов растворителя представляется нетривиальным фактом. Области энергетических параметров ϵ^{attr} и плотности полимера ρ_{Pol} , при которых на струк-

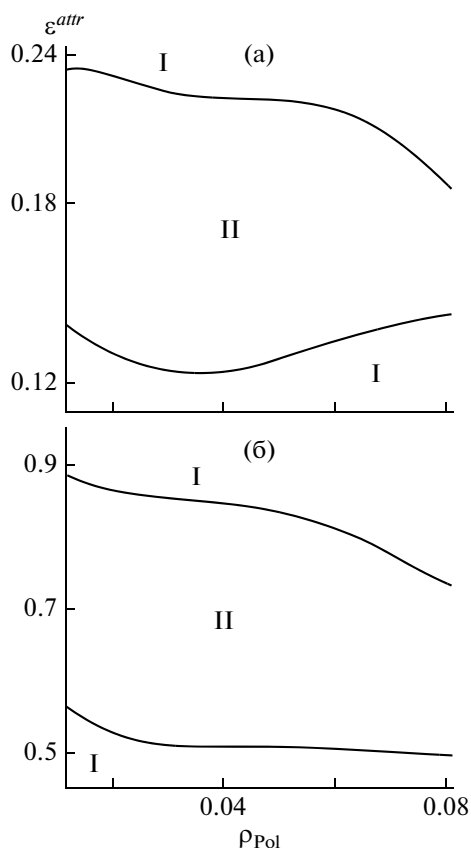


Рис. 7. Энергетические параметры ϵ^{attr} для систем РС (а) и РА (б) в зависимости от плотности полимера ρ_{Pol} , при которых на структурном факторе $S_C(q)$ отсутствует (область I) и присутствует (область II) малоугловой пик.

турном факторе $S_C(q)$ присутствует малоугловой пик (область II), показаны на рис. 7, как для системы РС, так и для системы РА. Таким образом, при любой плотности полимера при усилении взаимодействия полимерных цепей с ионами растворителя дальнейшее упорядочение катионов и анионов ИЖ постепенно исчезает.

Изучение отмеченного факта должно основываться на анализе различных перекрестных парных корреляционных функций, что может послужить темой отдельной работы. Объяснение на качественном уровне начнем с наблюдения за характером промежуточного упорядочения при изменении энергии взаимодействия между полимером и ионами растворителя. Как видно на рис. 6, пик на структурных факторах $S_C(q)$, соответствующий промежуточному упорядочению, практически не изменяет ни интенсивности, ни положения при увеличении параметра ϵ^{attr} , т.е. нанометровое упорядочение полярных компонентов ИЖ устойчиво к усилению взаимодействия между ними и растворенными полимерными цепями. Напомним, что промежуточное упорядоче-

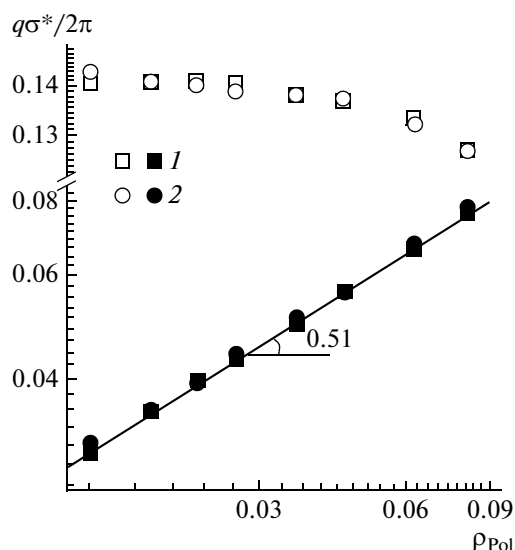


Рис. 8. Зависимость положения q^* малоуглового пика (темные точки) и пика, отражающего промежуточное упорядочение в ИЖ (светлые точки), на $S_C(q)$ от ρ_{Pol} для системы РА при $\epsilon^{attr} = 0.6$ (1) и системы РС при $\epsilon^{attr} = 0.15$ (2).

ние в ИЖ связано с формированием полярных и неполярных доменов. При этом распределение полярных доменов имеет форму трехмерной сетки [15, 20, 21], сосуществующей с неполярными доменами. Полимерные звенья не встраиваются в полярные области (что могло бы произойти при существенно большей энергии взаимодействия цепей с ионами растворителя, превышающей энергию электростатического взаимодействия между катионами и анионами ИЖ), а всего лишь локализуются вблизи полярных областей растворителя. Но если полимерные цепи не встраиваются внутрь полярных областей, то чем больше они контактируют с полярными компонентами ИЖ, тем слабее их упорядочение отражается на структуре растворителя. Этим и объясняется исчезновение малоуглового пика при достаточно сильном взаимодействии полимера с ионами ИЖ.

Заметим, что в верхней области параметров I, когда малоугловой пик на структурных факторах полярных компонентов ИЖ исчезает (рис. 8), на полимерных структурных факторах этот пик не только присутствует, но и остается хорошо выраженным. Также следует отметить, что ни при каких значениях параметров промежуточное упорядочение ионов растворителя не отражается на $S_{Pol}(q)$. Причина может быть как объективной, так и связанной с использованием гауссовых цепей.

Анализ структурных факторов $S_C(q)$ (рис. 5) показал, что положение малоуглового (первого) пика, характеризующего дальнейшее упорядочение, и второго пика, характеризующего промежуточное

упорядочение, зависит от плотности полимера. На рис. 8 для систем РС и РА показаны зависимости волнового числа q^* , соответствующего этим пикам, от ρ_{Pol} для значений энергетического параметра $\varepsilon^{\text{attr}}$, лежащих в области II (рис. 7). Зависимость положения малоуглового (полимерного) пика от плотности полимера для обеих систем имеет вид $q^* \sim \rho_{\text{Pol}}^{\nu}$ с показателем степени $\nu = 0.51$. Таким образом, с ростом плотности полимера характерный масштаб промежуточного упорядочения ИЖ монотонно увеличивается, а дальнейшее упорядочение, обусловленное добавкой гибкоцепного полимера, постепенно переходит в промежуточное (граница между этими типами упорядочения условна).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на теории интегральных уравнений исследованы структурные свойства гибкоцепного полимера в ИЖ и влияние полимерной добавки на структурную организацию растворителя. Важными характеристиками, на основе которых проводили анализ структурного поведения полимерсодержащей ИЖ, являлись парциальные структурные факторы компонентов системы. Для сравнения рассматривали две системы ИЖ + полимер. В первой из них условия хорошей растворимости полимера обеспечивались наличием специфического взаимодействия между полимерными цепями и катионами растворителя. Во второй — растворимость полимера была обусловлена наличием притяжения между полимерными цепями и анионами ИЖ.

В каждой из рассматриваемых систем в полуразбавленном режиме для определенного диапазона энергии взаимодействия полимера с ионами растворителя возникают крупномасштабные корреляции полимерных цепей со степенной зависимостью характерного масштаба упорядочения от плотности полимера. При наличии специфического взаимодействия между полимером и анионами ИЖ растворимость полимера и появление дальнего упорядочения достигаются при значительной большей энергии данного взаимодействия, чем при притяжении полимера к заряженным катионным группам растворителя.

Учитывая гибкость молекулярного дизайна ИЖ, природа специфических взаимодействий полимера с ионами растворителя может быть весьма разнообразной. Следовательно, энергия взаимодействия между макромолекулами и ионами ИЖ изменяется в широком диапазоне значений. Проведенное исследование показало, что в зависимости от силы специфических взаимодействий тип упорядочения ИЖ может или изменяться, или оставаться неизменным при добавле-

нии в нее гибкоцепного полимера. Структурные изменения в растворителе связаны с появлением крупномасштабных корреляций при сохранении промежуточного типа упорядочения, характерного для чистой ИЖ. Зависимость характерного масштаба дальнего упорядочения ионов растворителя от плотности полимера, как и для полимерных цепей, является степенной в определенной области полимерных концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ueki T., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 11. P. 3739.
2. Winterton N. // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 4281.
3. Virgili J.M., Hexemer A., Pople J.A., Balsara N.P., Segalman R.A. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 13. P. 4604.
4. Tamura S., Ueki T., Ueno K., Kodama K., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 16. P. 6239.
5. Noro A., Yamagishi H., Matsushita Y. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 17. P. 6335.
6. *Ionic Liquids in Polymer Systems: Solvents, Additives, and Novel Applications*. ACS Symp. Ser. 913 / Ed. by C.S. Brazel, R.D. Rogers. Washington: Am. Chem. Soc., 2005.
7. Rogers R.D., Seddon K.R. // *Science*. 2003. V. 302. P. 792.
8. Kubisa P. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 3.
9. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Павлов А.С. // *Высокомолек. соед. А*. 2010. Т. 52. № 8. С. 1474.
10. Zherenkova L.V., Komarov P.V., Pavlov A.S. // *J. Phys. Chem. Letters*. 2010. V. 1. P. 1186.
11. Shew C.-Y., Yethiraj A. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 1. P. 676.
12. Dymitrowska M., Belloni L. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 11. P. 4659.
13. Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 13. P. 6959.
14. Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 33. P. 16205.
15. Жеренкова Л.В., Халатур П.Г. // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 6. С. 1097.
16. Wang Y., Izvekov S., Yan T., Voth G.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 8. P. 3564.
17. Jiang W., Wang Y., Yan T., Voth G.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 4. P. 1132.
18. Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Yoshikawa K. // *Macromol. Theory Simul.* 2003. V. 12. № 5. P. 339.
19. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 8. С. 1468.

20. *Bhargava B.L., Devane R., Klein M.L., Balasubramanian S.* // *Soft Matter*. 2007. V. 3. P. 1395.
21. *Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E.* // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 4641.
22. *Bruzzone S., Malvaldi M., Chiappe C.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 74509.
23. *Lynden-Bell R.M., Del Pupolo M.G., Youngs T.G.A., Kohanoff J., Hanke C.G., Harper J.B., Pinilla C.C.* // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 11. P. 1138.
24. *Canongia Lopes J.N.A., Costa Gomes M.F., Padua A.A.H.* // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 34. P. 16816.
25. *Perera A.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 6115.
26. *Curro J.G., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 7. P. 1842.
27. *Laria D., Wu D., Chandler D.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 10. P. 4444.