

FÁZOVÉ CHOVÁNÍ DIBLOKOVÉHO KOPOLYMERU S ROZDÍLNOU TUHOSTÍ JEDNOTLIVÝCH BLOKŮ

Pavel Beránek¹

¹*Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, České Mládeže 8, 400 96, Ústí nad Labem, email: pavelberanek91@gmail.com.*

Abstrakt

Samoorganizace diblokových kopolymerů do periodických nanostruktur se využívá v mnoha aplikacích od nanokompozitních materiálů, až po transport léčiv a diagnostiku [1]. Reálné diblokové kopolymery disponují různou tuhostí jednotlivých bloků a taveniny diblokových kopolymerů jsou polydisperzní. Teoretický popis fázového chování diblokových kopolymerů pracuje se stejně tuhými bloky a monodisperzními systémy. Z těchto důvodů vykazují teoretické a experimentální fázové diagramy rozdílné chování, např. absence některých nanostruktur v teoretickém popisu nebo nesymetrie experimentálního fázového diagramu. V tomto článku je studován vliv tuhosti jednotlivých bloků na fázové chování taveniny diblokových kopolymerů pomocí počítačových simulací.

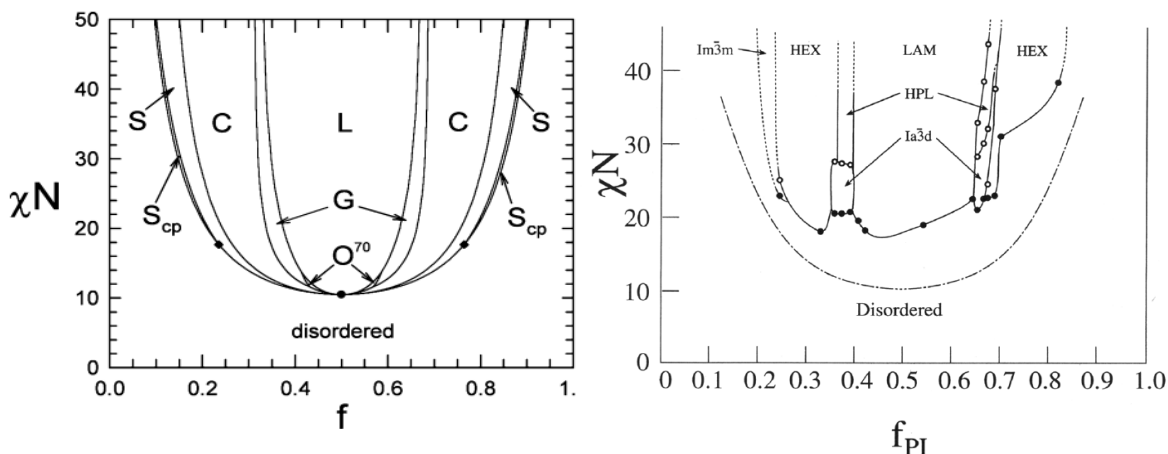
***Klíčová slova:** Diblokový kopolymer; počítačová simulace; fázový diagram; nanostruktura*

Úvod

Diblokové kopolymery jsou polymery složené ze dvou chemicky nekompatibilních bloků A a B, spojených na jednom konci kovalentní vazbou. Míru nekompatibility vyjadřuje Flory-Hugginsův interakční parametr χ_{AB} [2]. Na Obrázku 1 (vlevo) je teoretický popis fázového chování taveniny diblokových kopolymerů, kde $N = N_A + N_B$ je celková délka diblokového řetízku a N_A , N_B jsou délky jednotlivých bloků. Relativní zastoupení jednotlivých bloků v řetízku je vyjádřeno pomocí parametru $f = N_A/(N_A + N_B)$. Pro $\chi_{AB} < 10.5$ nedochází k fázové separaci do nanostruktur a tavenina je v rozmíchaném, vysokoteplotním stavu. Pro $\chi_{AB} > 10.5$ dostáváme pro hodnotu $f=0.5$ strukturu lamelární (L). Zvýšením nebo snížením relativního zastoupení jednoho z bloků dostáváme postupně struktury gyroidní (G), válcovou (C) a sférickou (S) [3].

Experimentální fázový diagram diblokového kopolymeru poly(styrenu) – poly(isoprenu) (PS-PI) na Obrázku 1 (vpravo) vykazuje oproti teoretickému rozdílné fázové chování. Hranice mezi rozmíchanou a uspořádanou oblastí je výše než hodnota 10.5, diagram není symetrický podle $f=0.5$ a obsahuje další strukturu: perforovanou lamelu. Navíc pro $f_{PI} > 0.8$ neobsahuje experimentální diagram strukturu sférickou. Právě zanedbání rozdílné tuhosti jednotlivých bloků a polydisperzity taveniny vede k výše uvedeným rozdílům mezi teoretickým popisem a experimentálním diagramem.

Počítačové simulace [4] se v poslední době, zejména díky rozvoji výpočetní techniky, stále více využívají pro modelování fázového chování komplexních systémů, jako jsou polymery. V počítačových simulacích dokážeme pracovat s teoretickým popisem řetízku, ale implementace rozdílné tuhosti bloků nebo polydisperzity je oproti teorii relativně snadná. Počítačové simulace tak nabízí efektivní cestu, jak popsat a kvantifikovat míru vlivu jednotlivých efektů na výsledné fázové chování taveniny diblokových kopolymerů.



Obrázek 1. Fázové diagramy taveniny diblokových kopolymerů. Vlevo: teoretický fázový diagram AB diblokového kopolymeru s lamelární (L), válcovou (C), sférickou strukturou v bcc mřížce (S), sférickou strukturou s velkým ztěsnáním (S_{cp}), gyroidní strukturou (G) a gyroidní strukturou s fcc mřížkou (O^{70}). Vpravo: experimentální fázový diagram poly (styrenu)-poly (isoprenu). Kromě klasických struktur, lamelární (LAM), válcová (HEX), sférická s bcc mřížkou ($Im\bar{3}m$) byla pozorována i perforovaná lamelární struktura (HPL). Diagramy byly převzaty z [5] a [6].

Materiál a metody

Metoda disipativní částicové dynamiky (DPD) [7] se používá pro simulaci samoorganizace diblokových kopolymerů. Tato metoda, založená na metodě molekulární dynamiky, reprezentuje polymer jako soustavu segmentů spojených vazbou (nejčastěji harmonickou pružinou). Každý segment pak reprezentuje několik monomerů nebo celé části reálného řetízku. Tato reprezentace se nazývá hrubozrný model. Výsledná síla působící na segment i je:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^C(\mathbf{r}_{ij}, K, r_c) + \mathbf{F}_i^D(\mathbf{r}_{ij}, \gamma) + \mathbf{F}_i^R(\mathbf{r}_{ij}, \omega)$$

kde \mathbf{F}^C je síla konzervativní a popisuje veškeré vazebné a nevazebné interakce na segment i . Síla disipativní, \mathbf{F}^D , a síla náhodná, \mathbf{F}^R , představují ty stupně volnosti, které jsme zhrubnutím popisu reálného řetízku zanedbali. Parametr r_{ij} představuje vzájemnou vzdálenost dvou segmentů, K představuje tuhost vazby mezi sousedními segmenty a r_c dosah silového působení, γ a ω jsou amplitudy disipativní a náhodné síly.

Nejprve byla pomocí DPD studována tavenina diblokových kopolymerů se stejnou tuhostí jednotlivých bloků a výsledky byly porovnávány s teoretickým fázovým diagramem. Poté byla provedena simulace s rozdílnou tuhostí jednotlivých bloků. Všechny simulace začínaly v rozmíchaném stavu. Následně byla postupně zvyšována chemická nekompatibilita χ_{AB} , až došlo k samoorganizaci taveniny do stabilní nanostruktury.

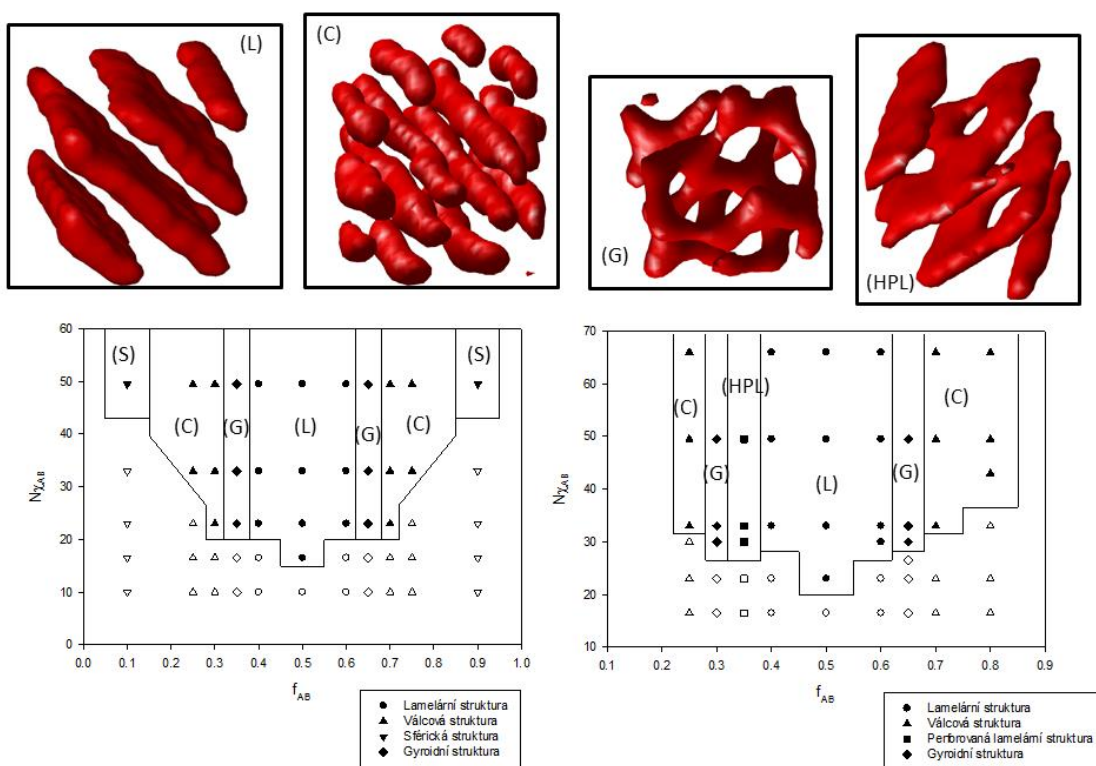
V případě systémů se stejnou tuhostí jednotlivých bloků byla zvolena standardní tuhost bloku $K_A=K_B=4$ a byly provedeny simulace pro $f_{AB}=0.5-1.0$. Pro systémy s různou tuhostí bloků byla zvolena tuhost bloku A 2x větší než tuhost bloku B ($K_A=8, K_B=4$) a byly provedeny simulace pro $f_{AB}=0-1.0$. Celková délka diblokového řetízku byla zvolena $N=20$. Délky jednotlivých bloků při zvoleném f_{AB} jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1. Délky jednotlivých bloků diblokového kopolymery pro různá f_{AB} .

f_{AB}	0.1	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5	0.6	0.65	0.70	0.75	0.80	0.90
N_A	2	4	5	6	7	8	10	12	13	14	15	16	18
N_B	18	16	15	14	13	12	10	8	17	6	5	4	2

Výsledky a diskuse

Z porovnání DPD fázového diagramu se stejnou tuhostí bloků, Obrázek 2 vlevo, a teoretického diagramu, Obrázek 1 vlevo, lze konstatovat, že DPD model diblokového kopolymery velice dobře odpovídá teoretickému modelu. Stejně jako teoretický diagram i DPD diagram obsahuje všechny základní fáze: lamelární (L), válcovou (C), gyroidní (G) a sférickou a je symetrický kolem $f_{AB}=0.5$. Stejně tak přechod mezi neuspořádanou a uspořádanou fází je kolem $\chi_{AB} \approx 10.5$.



Obrázek 2. DPD fázové diagramy se stejnou resp. rozdílnou tuhostí bloků jsou zobrazeny vlevo, resp. vpravo. Plné body značí oblast fázového prostoru, kde došlo k samoorganizaci do nanostruktury, prázdné body značí neuspořádanou strukturu. Plné čáry slouží pro orientace a značí přibližné hranice mezi jednotlivými fázemi. Nahoře jsou zobrazeny nanostruktury odpovídající lamelární fázi (L), válcové fázi (C), gyroidní fázi (G) a perforované lamele (HPL). Struktury jsou zobrazeny pomocí hustotních izoploch a je vždy zobrazena pouze minoritní složka diblokového kopolymery. Sférická struktura (S) zde není zobrazena.

DPD fázový diagram s rozdílnou tuhostí bloků, Obrázek 2 vpravo, vykazuje oproti DPD diagramu se stejnou tuhostí bloků, Obrázek 2 vlevo, rozdílné chování, pozorovatelné i v experimentu. Diagram není symetrický kolem $f_{AB}=0.5$. V případě, že je řetězec tvořen z větší

části méně tuhým blokem, $f_{AB}=0.35$, je pozorována perforovaná lamela (HPL) a také oblast přechodu mezi rozmíchaným stavem je lokalizována výše, $\chi_{AB} \approx 19.5$.

Závěr

V tomto článku byl pomocí počítačových simulací studován vliv rozdílné tuhosti bloků na fázové chování taveniny diblokových kopolymerů. Nejdříve byla provedena simulace pro taveninu diblokových kopolymerů se stejnou tuhostí bloků. Srovnání s teoretickým modelem ukazuje velice dobrou shodu. Dále byla provedena simulace s různou tuhostí bloků a srovnáním výsledků lze ukázat, že tuhost bloku má zásadní vliv na hranici přechodu mezi neuspořádanou a uspořádanou fází a zejména na výslednou nanostrukturu. Zohlednění různé tuhosti bloků hraje tedy zásadní roli při simulacích reálných systémů.

Poděkování

Tento výzkum je podporován z projektu Studentské grantové soutěže Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem.

Literatura

- [1] M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science* 2005, 308, 1442-1446.
- [2.] FLORY, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser, Munich, 1989, 3. vydání, s. 100 - 120.
- [3.] G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Mat. Sci.* 1996, 26, 501-550.
- [4.] LEACH, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Pearson Education Limited, Edinburg, 2001, 2. vydání, s. 353 - 454.
- [5] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* 1996, 29, 1091-1098.
- [6] F. S. Bates, M. F. Schultz, A. K. Khandpur, S. Forster, J. H. Rosedale, K. Almdal, K. Mortensen, *Faraday Discuss.* 1994, 98, 7-18.
- [7] R. D. Groot, P. B. Warren, *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 4423-4435.

Abstract

Self –Assembly of diblock copolymers (DBC) into periodic nanostructures is used in many applications ranging from nanocomposites to drug delivery or diagnostics. Contrary to theoretical description, real DBC melt is polydisperse and particular blocks differ in stiffness. Therefore structures like perforated lamellae can be absent in theoretical phase diagram or the experimental phase diagram is not symmetric as the theoretical one. In addition, order-disorder is located higher in case of experimental phase diagram. We study, by means of computer simulations, the influence of different stiffness of particular blocks on phase diagram of DBC melt.