

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАМЕЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В РАСПЛАВАХ СИММЕТРИЧНЫХ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2008 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. Методом самосогласованного поля, в рамках решеточной модели Флори — Хаггинса, с помощью решеточной модели Флори — Хаггинса, с помощью модуля SUSHI пакета ОСТА изучается формирование ламеллярной структуры в расплавах диблоксополимеров линейного строения ($A_m B_n$). Показано, что результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования лучше согласуются с экспериментом чем аналитические расчеты.

Ключевые слова: микрофазовое разделение, диблоксополимеры, компьютерное моделирование

ВВЕДЕНИЕ

Для достаточно сложных макроскопических систем в условиях далеких равновесия возможны процессы самоорганизации (образование диссипативных структур), которые могут быть достаточно разнообразными (колебательные реакции, концентрационные волны, неравновесные фазовые переходы и др.) [1]. Контролируемое использование процессов самоорганизации в материаловедении открывает достаточно интересные перспективы, и такая возможность привлекает внимание исследователей. Так, в [2] изучается образование диссипативных структур в твердых телах под действием жесткого ионизирующего излучения. Достаточно давно известны явления немонотонной сорбции в сшитых полиэлектролитах [3]. Оказалось, что процесс немонотонной сорбции описывается системой уравнений типа «Брюсселятор». Хотя это явление в последнее время интенсивно исследуется [4], до контролируемого использования процессов самоорганизации в сильнонеравновесных условиях еще далеко.

С другой стороны, в расплавах и концентрированных растворах блок-сополимеров возможно образование упорядоченных суперструктур (суперрешеток) с упорядоченными областями от нано- до микро- размера которые возникают в результате равновесной самоорганизации [5, 6]. Это явление принято называть микрофазным разделением. «Управлять» микрофазовым разделением блок-сополимеров, по-видимому, проще, чем образова-

нием диссипативных структур в сильнонеравновесных условиях.

Принимая во внимание возможность синтеза разнообразных структур блок-сополимеров практически любой сложности (линейные, гребнеобразные, звездчатые блок-сополимеры, полимерные щетки и др.) и возможность контроля характера взаимодействия между сегментами цепей, формы равновесной самоорганизации для блок-сополимеров должны быть весьма разнообразными.

Интерес к самоорганизующимся полимерам определяется их способностью образовывать устойчивые и упорядоченные наноструктуры и легко менять формы самоорганизации при небольших изменениях внешних параметров [6, 7].

Наиболее подробно исследованными в настоящее время являются процессы микрофазового разделения в расплавах диблоксополимеров линейного строения $A_m B_n$. Для такого типа блок-сополимеров существует два важных параметра. Параметр f , представляющий собой отношение числа мономерных звеньев к общему числу мономерных звеньев в молекуле полимера, и произведение параметра Флори-Хаггинса на степень полимеризации χ, N . Эти параметры определяют тип суперструктуры. Для диблоксополимеров линейного строения $A_m B_n$ известна теоретически рассчитанная [8] (рис. 1) и экспериментально полученная (рис. 2) [9] фазовые диаграммы.

Как видно из рисунков 1 и 2, при микрофазовом разделении симметричному диблоксополимеру (f

$= 0.5$) соответствует образованию ламеллярной фазы. На теоретической диаграмме положение точки фазового перехода из неупорядоченной фазы в ламеллярную занижено ($\chi \cdot N \approx 10$) по сравнению с экспериментом ($\chi \cdot N \approx 20$).

В пакете ОСТА [10], предназначенном для мультимасштабного моделирования (multi-scale simulation) полимерных систем, реализован метод самосогласованного поля в рамках решеточной

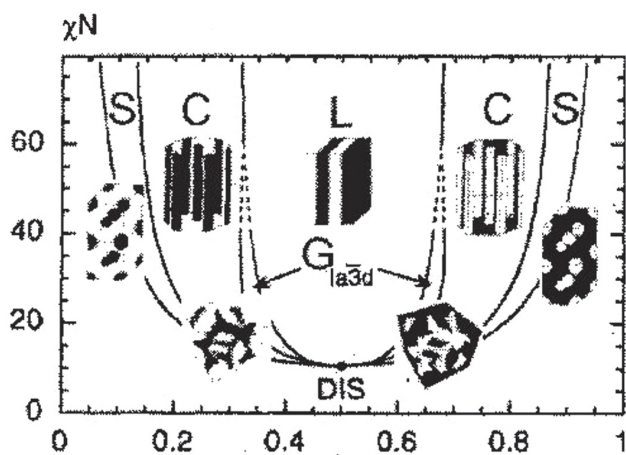


Рис. 1. Фазовая диаграмма для суперструктур в расплавах диблоксополимеров (теория, Matsen) [8]. Здесь $f = N_A/N$, N — общая степень полимеризации, N_A — доля блоков типа А, χ — параметр Флори Хаггинса; S — области соответствующие сферическим структурам; C — области соответствующие цилиндрическим структурам; L — область соответствующая цилиндрическим структурам; G — области соответствующие гироидным структурам; DIS — область соответствующая неупорядоченной фазе.

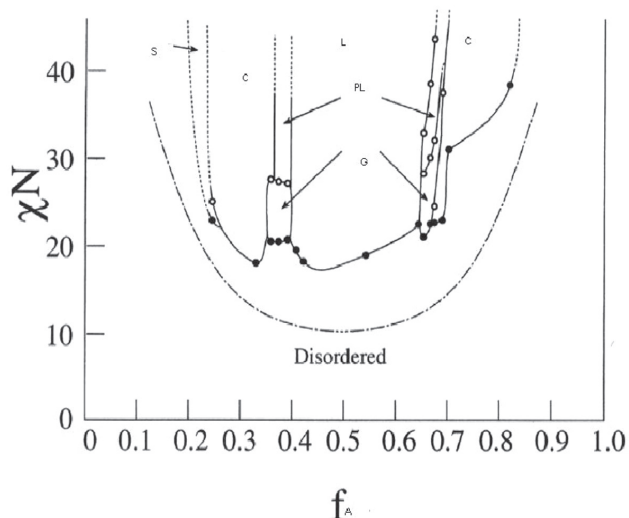


Рис. 2. Экспериментальная фазовая диаграмма для диблоксополимера полиизопрен — полистирол [9].

модели Флори для растворов и полимер — полимерных смесей. Это дает возможность проводить компьютерное моделирование процессов микрофазового разделения блок-сополимеров. В связи с этим возникает вопрос, где же место для результатов компьютерного моделирования в «вилке» между аналитической теорией и экспериментом?

Целью данной работы является проведение компьютерного моделирования формирования ламеллярной структуры в расплавах диблоксополимеров для того, чтобы определить насколько согласуются результаты компьютерного моделирования с теоретическими расчетами [8] и экспериментальными данными [9].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полимерные системы, как правило, характеризуются несколькими пространственно-временными масштабами описания, отличающимися между собой на порядки величин. Из-за этого для каждого характерного пространственно-временного масштаба используется своя группа методов моделирования.

С 1998 года группой специалистов по физике полимеров из университета Нагоя (Япония) разрабатывается пакет для компьютерного моделирования полимеров — ОСТА (Open Computational Tool for Advanced Material Technology), который включает в себя группы методов, позволяющие проводить моделирование полимерных объектов на всех характерных для них пространственно-временных масштабах [10].

ОСТА составляет четыре машины моделирования (simulation engines) — COGNAC, PASTA, SUSHI, MUFFIN и объединяющую эти машины программную платформу для проведения моделирования GOURMET, которые позволяют проводить мультимасштабное моделирование сложных полимерных систем различной структуры.

Для решения поставленной задачи в соответствии с характерным пространственно-временным масштабом для микрофазового разделения диблоксополимеров использовался модуль SUSHI (Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces) так как теоретические методы, на которых базируется SUSHI, охватывают пространственные масштабы в интервале от 10 до 100 нм, которым соответствуют характерные времена 10^{-8} —1 с.

Типичные структуры, которые укладываются в определенные выше пространственно — времен-

ные масштабы, — межфазные границы в полимерных растворах и расплавах.

В основе метода самосогласованно поля (реализованного в модуле SUSHI) лежит решеточная теория Флори, в рамках которой численно решаются самосогласованные уравнения Эдвардса [10].

Для того чтобы пояснить метод, используемый для проведения расчетов, рассмотрим одну цепь из множества цепей в системе, взаимодействующих между собой, и будем рассматривать выделенную макромолекулу как идеальную полимерную цепь в среднем поле $V_K(\vec{r})$, которое определяется концентрацией сегментов цепей и внешними полями. Метод интегралов по траекториям при известном среднем поле $V_K(\vec{r})$ позволяет рассчитать концентрации сегментов каждого типа $\phi_K(\vec{r})$, используя которые, в свою очередь, можно рассчитать новое среднее поле $V_K(\vec{r})'$. Итеративные вычисления прекращаются в том случае, если величина $|V_K(\vec{r}) - V_K(\vec{r})'|$ оказывается меньше некоторого заданного критерия.

Известно, что блок-сополимеры — полимеры, в макромолекулах которых сравнительно длинные последовательности звеньев одного мономера (блоки) чередуются с блоками другого мономера. При этом число мономерных звеньев в блоке должно быть достаточным для проявления в нем всей совокупности свойств данного полимера [11]. Поэтому в рассматриваемой решеточной модели единица длины (постоянная решетки) определяется величиной сегмента Куна полимера, а взаимодействие между полимерами определяется величиной параметра Флори — Хаггинса. Таким образом, в проводимых вычислениях «конкретная индивидуальность» полимерной системы определяется именно этими двумя параметрами. Поэтому, с одной стороны, чтобы привязать результаты вычислений к конкретной полимерной системе следует задать значения длин сегментов Куна и величину параметра Флори — Хаггинса для полимерной системы, которая является предметом исследования. А с другой — в поставленной задаче нет необходимости привязываться к конкретному diblock-сополимеру, а можно оперировать только величинами N, χ, l_{eff} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Если представить ячейку моделирования при изучении образования ламеллярной фазы из неупорядоченной так, как показано на рис. 3, то ясно, что равновесная концентрация сегментов меняется

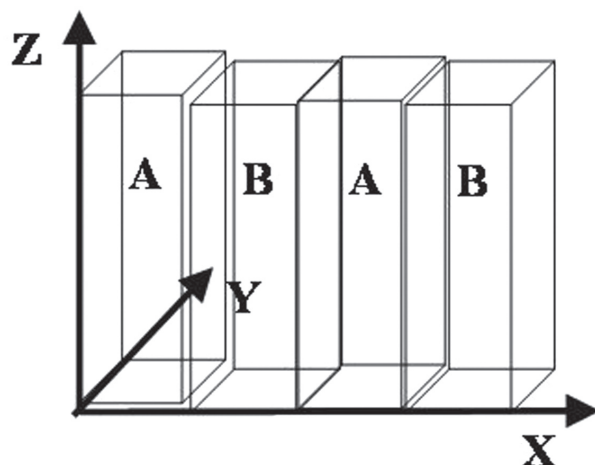


Рис. 3. Ячейка моделирования расплава блок-сополимера $A_m B_n$; микрогетерогенная система. Символами А и В помечены области расположения сегментов соответствующих типов. Равновесная концентрация сегментов зависит только от координаты x .

только в направлении оси x . Поэтому можно ограничиться рассмотрением только одномерного случая, рассчитывая зависимость равновесных концентраций сегментов только для одной координаты.

Для проверки положения нижней точки диаграммы на рис. 1, которая соответствует началу микрофазового разделения для блок-сополимеров симметричного строения, были проведены расчеты полей концентраций сегментов для блок-сополимеров линейного строения, цепи которых содержали по 20 сегментов каждого типа. Условно макромолекулу блоксополимера можно представить как $A_{20}B_{20}$. Расчеты проводились с помощью модуля SUSHI пакета ОСТА.

При расчете профиля концентраций для параметра Флори Хаггинса $\chi=0.3$, что соответствует $\chi N=0.3 \cdot 40=12$, микрофазового разделения не происходит. Хотя при таких условиях, в соответствии с теоретической диаграммой (рис. 1, [8]), должно произойти микрофазовое разделение.

При проведении серии расчетов оказалось, что в рамках выбранного метода моделирования микрофазовое разделение происходит, начиная с значения параметра Флори-Хаггинса $\chi=0.4$ и выше. Таким образом, это соответствует пороговому значению $\chi N=0.4 \cdot 40=16$.

По экспериментальным данным [9] микрофазовое разделение должно произойти при более высоких значениях параметра. Это неплохо согласуется с результатами расчетов, представленными на рис. 4.

Таким образом, можно сделать вывод, что результаты расчетов по методу самосогласованного поля, реализованного в пакете ОСТА [10], значительно лучше согласуются с результатами эксперимента, чем теоретические результаты Matsen[8] даже при тех же допущениях. Можно предположить, что такое различие определяется тем, что реализованный в SUSHI метод самосогласованного поля позволяет точнее вычислять энтропию полимерных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1989. 512 с.
2. Хмелевская В.С. Процессы самоорганизации в твердом теле // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 6. С. 85—91.
3. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Ленинград: Химия, 1990. 465 с.
4. Yashin V., Balazs A. Modeling polymer gels exhibiting self-oscillating due to Belousov-Zhabotinsky reactions // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 2024—2026.

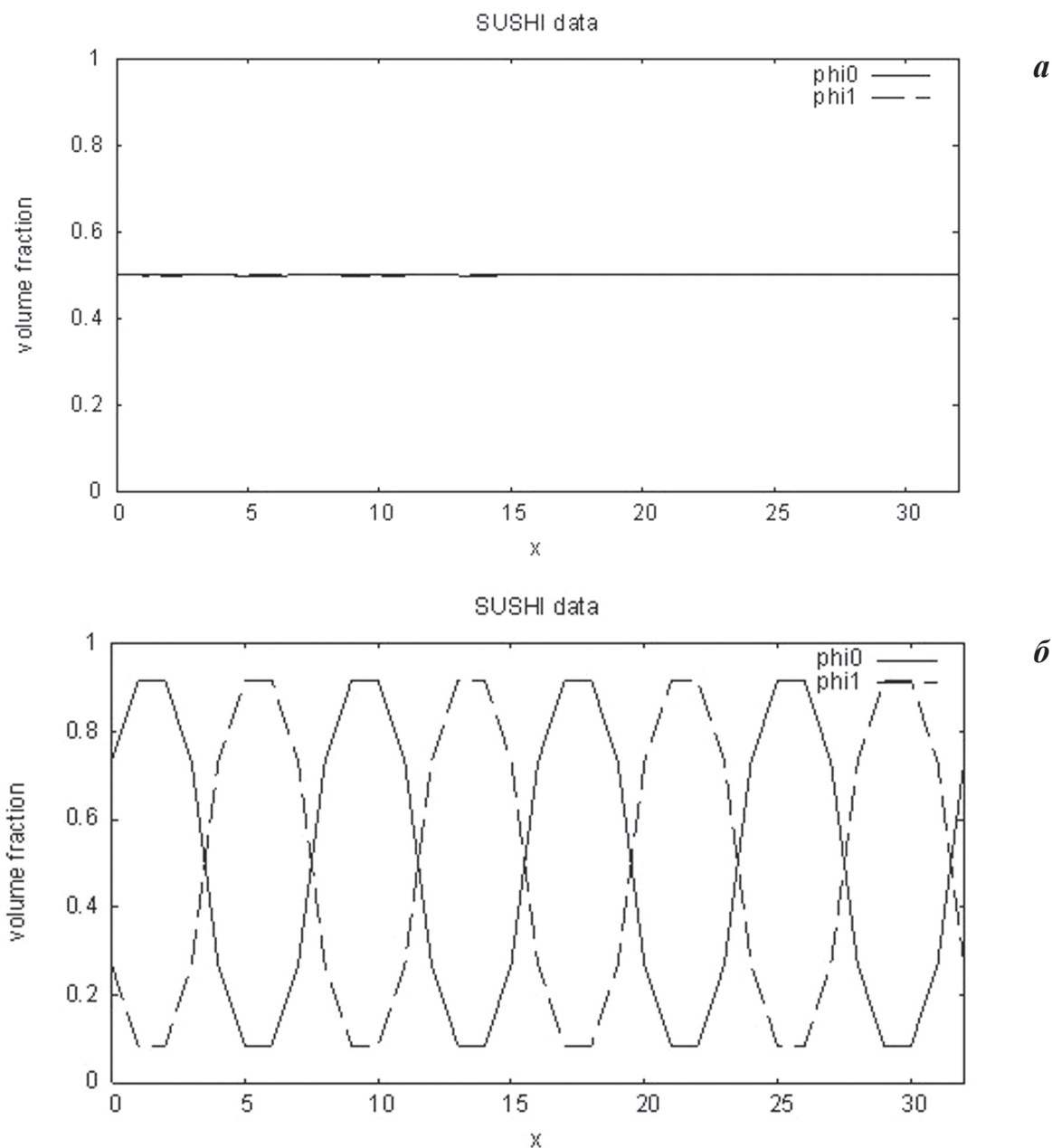


Рис. 4. Зависимость равновесной концентрации сегментов блок-сополимера типа А (Phi0) и типа В (Phi1) от координаты X ячейки моделирования (рис. 3) для расплава блок-сополимера (A20B20): а — $\chi = 0.3$, $\chi N = 0.3 \cdot 40 = 12$. и б — $\chi = 0.4$, $\chi N = 0.4 \cdot 40 = 16$.

5. *Бириштейн Т.М.* Конформации макромолекул. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 26—29.

6. *Бириштейн Т.М.* Полимерные щетки. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 42—47.

7. *Bates F., Frederickson G.* Block-copolymers — designer soft materials // Physics today. 1999. V. 52. № 2. P. 32—38.

8. *Matsen M., Shick M.* Stable and unstable phases of a diblock copolymer // Melt. Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 2660—2663.

9. *Khandpur A., Foster S., Bates F. [et al].* Polyisoprene — polystyrene diblock copolymer phase diagram near order — disorder transition // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8796—8806.

10. www.octa.jp.

11. Энциклопедия полимеров. М.: Наука, 1976. Т. 1. 1226 с.

Сидоренко Олег Евгеньевич — Старший преподаватель, к.ф.-м.н., Воронежский государственный университет ; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Шестаков Александр Станиславович — доцент, к.х.н., Воронежский государственный университет; e-mail: shas@vmail.ru

Sidorenko Oleg E. — Ph.D in Polymer Physics, Faculty Member of Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Shestakov Alexander S. — Ph.D in Chemistry, Faculty Member of Voronezh State University; e-mail: shas@vmail.ru