

УДК 537.622.4

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Т.Ю. Селина, А.С. Павлов

Тверской государственной университет  
*Кафедра физической химии*

Методом диссипативной динамики частиц проведено компьютерное моделирование процессов самоорганизации в расплаве триблок-сополимеров, содержащих блоки с разной жесткостью. В результате моделирования получены некоторые морфологии, включающие в себя центрально-симметричные ламеллярные структуры, биконтинуальные сетевые структуры, цилиндры и сферические мицеллы. Установлено, что морфология триблок-сополимера зависит от его композиционного состава, а также от характера взаимодействий между сегментами.

**Ключевые слова:** *микрофазное разделение, триблок-сополимеры, компьютерное моделирование.*

В настоящее время большой интерес вызывают блочные сополимеры в силу своего чрезвычайно широкого применения. Сюда относятся как достаточно традиционные задачи по созданию новых конструктивных материалов, так и сравнительно недавно возникшие задачи, направленные на создание устройств молекулярной микроэлектроники и различных применений в нанотехнологии [1]. Обсуждаются возможности использования данных структур для создания катализаторов, мембран, массивов нанопроводов, фотонных кристаллов, а также при изготовлении шаблонов для нанолитографии [2–4]. Однако интерес вызывают не только свойства и механические характеристики полимерных материалов, но и их фазовое поведение.

Как известно, замечательным свойством блок-сополимеров является способность к микрофазному разделению, которое сопровождается образованием нано- и микрообластей с концентрированием сегментов (блоков) одинакового химического строения. Тенденция к такому поведению полимерных систем вызвана действием энтропийного и энтальпийного факторов и зависит от двух важных параметров: параметра  $f$ , представляющего собой отношение числа мономерных звеньев к их общему числу в молекуле полимера, и произведения параметра Флори-Хаггинса  $\chi$  на степень полимеризации  $N$ .

В результате могут образовываться структуры с различной морфологией. Например, сферические и цилиндрические мицеллы, чередующиеся ламели и др. [5].

Анализ литературы показал, что наиболее подробно в настоящее

время исследованы процессы микрофазного разделения в расплавах диблоксополимеров линейного строения  $A_mB_n$ . При этом основными структурными мотивами, предсказанными теоретически для синтетических сополимеров, являются упорядоченно расположенные сферические домены (мицеллы), цилиндрические области, слои (ламели), а также специфические двусвязные (биконтинуальные) структуры [6]. Кроме того, для структур данного типа были построены фазовые диаграммы, определяющие области устойчивости различных морфологий.

Сложность в изучении морфологии триблок-сополимеров связана прежде всего с тем, что приходится учитывать большее количество параметров. Появляются две независимые объемные доли компонентов А и В ( $f_A, f_B, f_C = 1 - f_A - f_B$ ) и уже три параметра взаимодействия ( $\chi_{AB}N, \chi_{BC}N, \chi_{AC}N$ ). Примеры сложных морфологий АВС блок-сополимеров включают в себя несколько биконтинуальных сетевых структур, центрально-симметричные ламеллярные структуры, хиральные цилиндры, многокамерные мицеллы и лестничные структуры [7].

Отметим, что в работе [8] предпринята попытка построения фазовой диаграммы расплава линейных АВС триблок-сополимеров, однако автор работы ставит вопрос о применимости теории слабой сегрегации в трехкомпонентных системах. Следовательно, можно сделать вывод о том, что фазовое поведение АВС блок-сополимеров представляет большой интерес и ставит перед исследователями некоторые теоретические и экспериментальные задачи.

При реализации процесса моделирования морфологии триблок-сополимеров одной из важнейших оказалась задача выбора расчетного метода. Поскольку процесс самоорганизации в полимерных системах охватывает большие временные масштабы, то оптимальным является использование мезоскопических методов моделирования, к которым относятся динамическая теория функционала плотности (ДФП) и метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ). В данной работе применялся метод ДДЧ. Рассматривалась модель блочного сополимера вида  $A_kB_mC_n$ , объединяющая блоки разной жесткости: один блок жесткоцепного полимера А и два блока гибкоцепных полимеров В и С. Полимер был смоделирован посредством серии ДДЧ-частиц, связанных в линейную цепь, а для задания жесткости цепи введены потенциалы угловых напряжений. Общая длина цепи составила  $N=24$ .

Исследуемая система помещена в кубическую ячейку с длиной ребра  $L=24$ , при этом общее число ДДЧ-частиц было равно  $3L^3=41472$ , а число цепей в ячейке – 1728.

Так же как и в молекулярной динамике, эволюция ДДЧ-частицы описывается системой уравнений движения. Масса всех частиц принимается за 1, поэтому сила, действующая на частицу, равна ее ускорению, а характерная единица времени определяется как  $\sigma\sqrt{1/k_B T}$  (где  $k_B$

– постоянная Больцмана,  $T$  – температура). Равнодействующая сила состоит из четырех групп попарно аддитивных слагаемых:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^{Spr} + \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^D \quad (1)$$

где  $\mathbf{F}_{ij}^{Spr}$ ,  $\mathbf{F}_{ij}^C$ ,  $\mathbf{F}_{ij}^R$  и  $\mathbf{F}_{ij}^D$  – соответственно вклады внутрицепных (деформация валентной связи), консервативных, случайных и диссипативных сил.

Суммирование ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия  $r_c = \sigma$ . Штрих в  $\mathbf{F}_{ij}^{Spr}$  означает, что при вычислении данной силы учитываются только частицы входящие в состав одной цепи. При этом

$$\mathbf{F}_{ij}^{Spr} = C|r_{ij} - \sigma|\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (2)$$

Здесь  $C=4k_B T/\sigma$  – коэффициент жесткости.

В выражении (1) консервативные силы определяют химическую природу DPD-частиц:

$$\mathbf{F}_{ij}^{(c)} = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3)$$

где  $a_{ij}$  – амплитуда максимального отталкивания силовых центров  $i$  и  $j$ ,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ .

Диссипативная сила определяется выражением

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} \gamma \omega^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

где  $\gamma = 4,5 \tau^{-1}$  – коэффициент трения;  $\omega^D(r_{ij})$  – весовая функция, описывающая гидродинамическое трение и уменьшающая энергию частиц и, как следствие, их скорости.

Случайная сила  $\mathbf{F}_{ij}^R$  характеризует уровень теплового шума в системе и взаимодействие частиц с тепловым резервуаром

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \xi \omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (5)$$

где коэффициент  $\xi$  характеризует силу теплового шума;  $\theta_{ij}$  – случайная величина, с нормальным распределением, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия –  $\gamma k_B T/\tau$  ( $\tau$  – время корреляции).

Как и диссипативная, случайная сила действует вдоль линии, соединяющей взаимодействующие частицы. Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, т.е. обеспечивает сохранение полного импульса и момента импульса системы [9].

Амплитуды  $\mathbf{F}_{ij}^R$  и  $\mathbf{F}_{ij}^D$  удовлетворяют флуктуационно-диссипативной теореме [10], что обеспечивает переход системы в хорошо выраженное равновесное состояние. Одна из весовых функций в уравнениях (4) и (5) может быть выбрана произвольно и тем самым определить выбор второй весовой функции [11]. Обычно весовые функции задаются следующим образом:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (6)$$

Функция  $\omega^R(r_{ij})$  определяет направление действия силы между частицами. Также существует взаимосвязь между константами  $\gamma$  и  $\xi$ ,  $\xi^2 = 2 \gamma k_B T$ , обеспечивающая отклик моделируемой системы на изменение энергии или температуры.

Интегрирование уравнений движения и уравнения (1) осуществляют с помощью метода скоростей Верле [12]. При этом вектор скорости, используемый для расчета силы взаимодействия, вычисляется с использованием половинной силы, рассчитанной на предыдущем шаге.

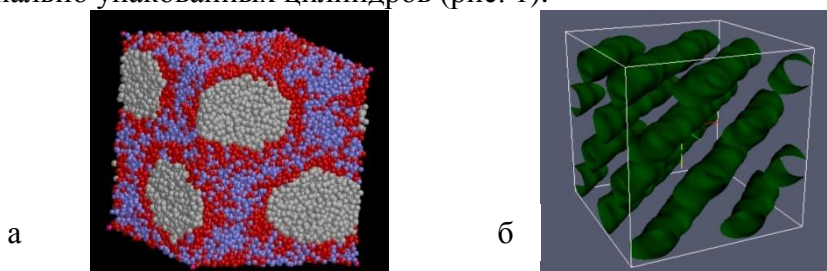
Связь энергетических параметров  $a_{ij}$  с параметром Флори-Хаггинса  $\chi_{ij}$  задается простым соотношением [13]:

$$a_{ij} = 25 + 3,497 \chi_{ij} k_B T \quad (7)$$

Если  $a_{ij} \sim 25$ , то  $\chi_{ij} \sim 0$ , т.е. подсистемы  $i$  и  $j$  хорошо смешиваются между собой. Чем больше значение  $a_{ij}$ , тем больше несовместимость подсистем.

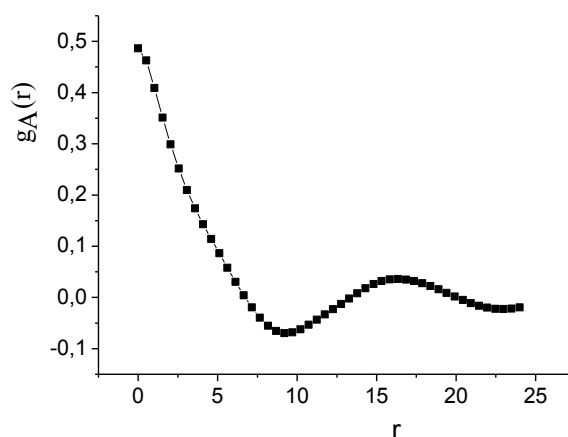
Необходимо отметить, что все исследования проводились в режиме сильной сегрегации, т.е. когда  $\chi_{AB}N \gg 10$ , а композиционный состав блок-сополимера варьировался с целью изучения влияния длины гибких и жестких блоков на морфологию полимера. Исследовались системы вида  $A_8B_8C_8$  ( $f_A = f_B = f_C = 1/3$ ),  $A_6B_{12}C_6$  ( $f_A = 1/4, f_B = 1/2, f_C = 1/4$ ),  $A_6B_8C_{10}$  ( $f_A = 1/4, f_B = 1/3, f_C = 5/12$ ). Химическая несовместимость А, В и С сегментов задавалась ДДЧ-параметром  $a = 60$ .

При моделировании системы с одинаковым содержанием одноименных блоков ( $f_A=f_B=f_C=1/3$ ) были обнаружены две принципиально различные структуры. В первом случае, когда гибкоцепные блоки В и С отталкивались от жесткого блока А, наблюдалось формирование гексагонально упакованных цилиндров (рис. 1).



Р и с . 1 Морфология плотно упакованных цилиндров, возникающая в расплаве триблок-сополимеров ( $f_A = f_B = f_C = 1/3$ ) а) фотография получена при использовании визуализатора RasWin; б) фотография структуры, полученной при помощи средств Kitware ParaView. На снимке представлены только жесткие блоки, формирующие цилиндры. Гибкие блоки В и С, формирующие матрицу системы, не представлены для наглядности

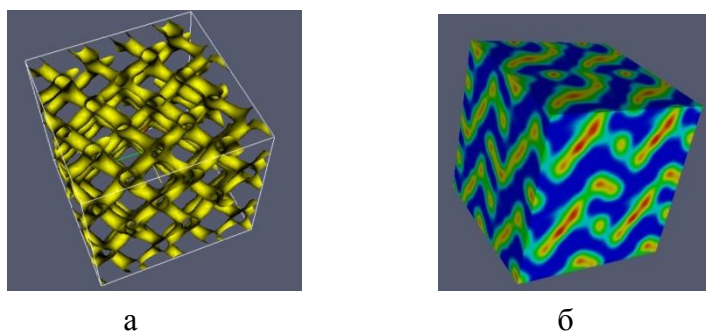
Для оценки периода сформированной цилиндрической структуры использовалась парная корреляционная (рис. 2).



Р и с . 2. Парная корреляционная функция блока А цилиндрической фазы в объеме

Представленная на рис. 2 парная корреляционная функция показывает корреляцию плотности сегмента А в системе. Плавно затухающие осцилляции дают информацию о формировании структуры с хорошо выраженным дальним порядком.

Для исследуемой системы вида  $A_8B_8C_8$  была обнаружена еще одна морфология в случае несовместимости блоков А и В, В и С. Параметр взаимодействия между сегментами также был равен 60. При этих условиях формировалась так называемая биконтинуальная сетевая структура. На рис. 3 изображена мгновенная фотография полученной морфологии и распределение плотности в системе.



Р и с . 3. Фотография биконтинуальной сетевой микроструктуры ( $f_A = f_B = f_C = 1/3$ ), полученная при помощи средств Kitware ParaView, а – представлены только блоки В. Б – распределение плотности в системе показано цветом

Парная корреляционная функция для системы  $A_8B_8C_8$  с параметрами взаимодействия описанными матрицей:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma} \begin{pmatrix} & A & B & C \\ A & 25 & & \\ B & 60 & 25 & \\ C & 25 & 60 & 25 \end{pmatrix}$$

представлена на рис. 4, видно, что период структуры уменьшился, по сравнению с гексагональной морфологией (рис. 2).

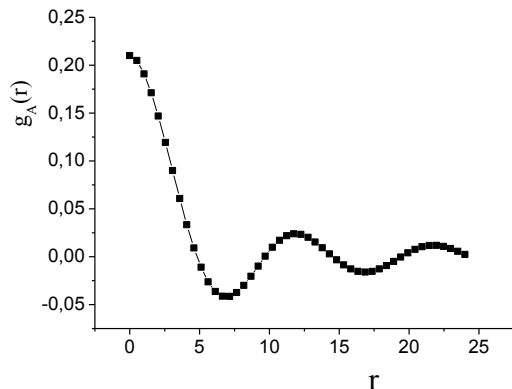
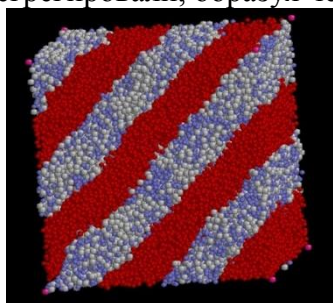
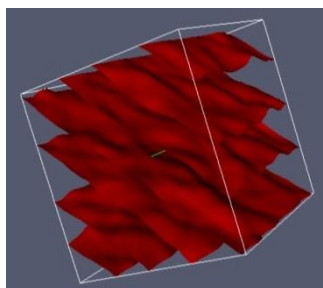


Рис. 4. Парная корреляционная функция блока В в объеме биконтинуальной микроструктуры

При моделировании системы  $A_6B_{12}C_6$  ( $f_A = 1/4$ ,  $f_B = 1/2$ ,  $f_C = 1/4$ ) получена ламеллярная структура с хорошо выраженными микрообластями (рис. 5). При этом отталкивание задавалось между блоками А и В, В и С. Интересно, что безразличные друг к другу блоки А и С ( $a_{AC} = 25$ ) также сегрегировали, образуя четкие межфазные границы (рис. 6).



а



б

Рис. 5. Фотография ламеллярной микроструктуры, полученная при использовании визуализатора RasWin – а; б – фотография структуры, полученной при помощи средств Kitware ParaView. На снимке представлены только поверхности раздела с блоком В

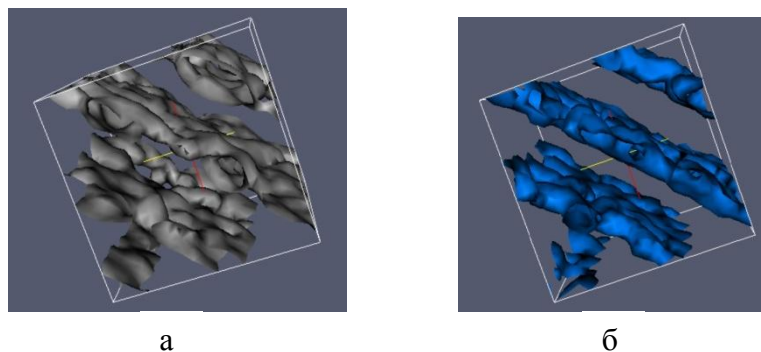


Рис. 6. Фотографии ламеллярной структуры, полученной при помощи средств Kitware ParaView ; а – представлены только блоки А; б – представлены только блоки С

Определение характерного периода структуры осуществлялся из расчета парной корреляционной функции (рис. 7а). Из рис. 7а видно, что функция синусоидально осциллирует с постепенным затуханием осцилляций. Из функциональной зависимости, характеризующей поведение парной корреляционной функции:  $g_{||}(r) \sim \exp(-r/\xi)\sin(2\pi r/d_0)$  (где  $\xi$  - длина корреляции микродоменной структуры, которая характеризует асимптотическое затухание значений  $g_{||}(r)$ -функции), найдено значение  $d_0$  ( $d_0=5,10$ ).

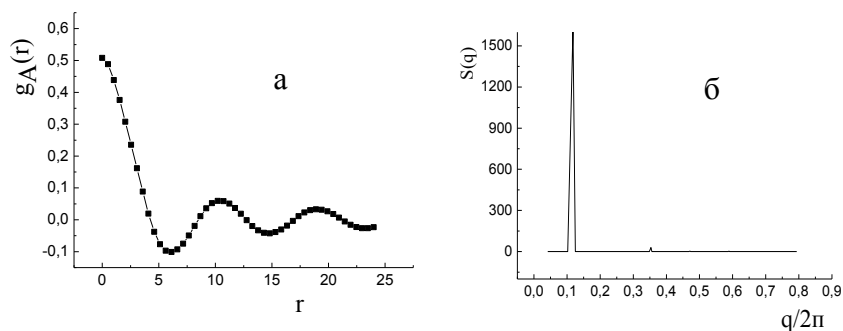
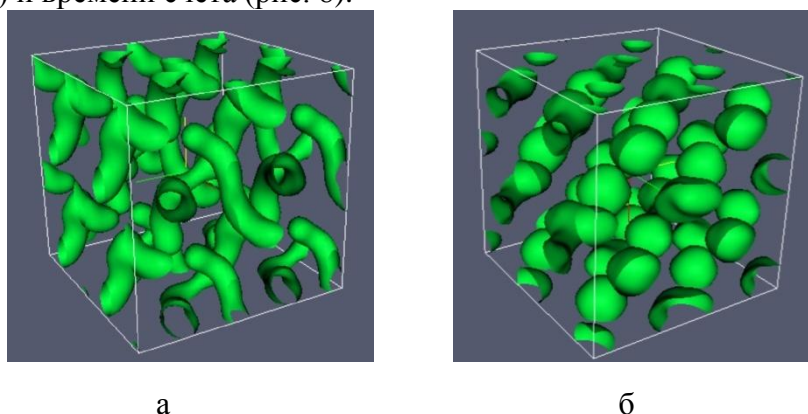


Рис. 7. Парная корреляционная функция блока В ламеллярной фазы в объеме (а) и структурный фактор для ламеллярной микроструктуры (б)

При анализе структурного фактора (рис. 7б) следует отметить наличие сателитных пиков, свидетельствующих о наличии структуры. Также можно заметить, что первый (основной) пик  $S(q)$  уходит на достаточно большие значения. Этот факт говорит о том, что тенденция системы к микрофазному расслоению достаточно сильна, т.е. имеет место дивергенция  $S(q)$  в области малых значений модуля волнового вектора.

Интересные структуры были обнаружены при исследовании системы  $A_6B_8C_{10}$  ( $f_A = 1/4$ ,  $f_B = 1/3$ ,  $f_C = 5/12$ ). При отталкивании блоков А и В, А и С ( $a = 40$ ) наблюдалось образование червеобразных мицелл, пе-

переходящих в сферические при увеличении параметров взаимодействия (до  $a = 60$ ) и времени счета (рис. 8).



Р и с . 8. Мгновенные фотографии системы  $A_6B_8C_{10}$ ; а – формирование червеобразных мицелл при  $a = 40$ ; б–формирование сферических мицелл при достижении  $a = 60$ . Показана только поверхность раздела жесткого блока А

Таким образом показано, что в расплаве триблок-сополимеров происходит микрофазное расслоение с образованием различных структур. Установлено, что морфология триблок-сополимера зависит от его композиционного состава (так, для системы вида  $A_8B_8C_8$  характерно образование цилиндрической и биконтинуальной микроструктур, для  $A_6B_{12}C_6$  – образование ламелей, а для  $A_6B_8C_{10}$  наблюдается образование червеобразных мицелл, переходящих в сферические при увеличении параметров взаимодействия и времени счета), а также от характера взаимодействий между сегментами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-01010-а.*

### Список литературы

1. Халатур П.Г. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 4. С. 36–43.
2. Park C., Yoon J., Thomas E.L. // Polymer. 2003. V. 44. P. 6725–6760.
3. Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kästle G.A., Emley N., Shibaushi T., Krushin-Elbaum L., Guarani K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P. // Science. 2000. V. 290. P. 2126–2129.
4. Maldovan M., Urbas A.M., Yufa N., Carter W.C., Thomas E.L. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 165123.
5. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.
6. Халатур П.Г., Хохлов А.Р. Необычные формы самоорганизации в мире полимеров // Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и



- промышленности / Ред. В.А.Садовничев, Г.И.Савин, Вл.В.Воеводина. 2012. Вып. 3. С. 184–195.
7. Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Ohnishi K., Matsushita Y., Noda I. // *Macromolecules*. 1994. V. 27, № 23. P. 6755 – 6760.
  8. Matsen M. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. P. 785–796.
  9. Xiaorong Cao, Guiying Xu, Yiming Li, and Zhiqing Zhang. // *J. Phys. Chem. A*. 2005. V. 109. P. 10418–10423.
  10. Doi M., Edwards S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford Science Publications. UK, 1986.
  11. Espanol P., Warren P. // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. P. 191.
  12. Allen M. P. and Tildesley. D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987. 454 p.
  13. Groot R.D., Warren P.B. // *J of Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 4423.

## COMPUTER SIMULATION OF MORPHOLOGY OF TRIBLOCK COPOLYMERS

**T.Yu. Selina, A.S. Pavlov**

Tver State University  
Department of physical chemistry

By employing DPD method computer simulation of the self-organization processes in a melt of a triblock copolymer composed of the blocks of different stiffness was performed. The various morphologies including body-centered lamellar structures, bicontinuous network structures, cylinders and spherical micelles were identified. The morphology of triblock copolymer melts was shown to depend on the composition of the copolymer and the character of the interactions between the copolymer segments.

**Keywords:** *microphase separation, triblock copolymers, computer simulation.*

*Об авторах:*

СЕЛИНА Татьяна Юрьевна – студентка 4 –го курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: tatyana.selina@bk.ru

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