

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Fizyki

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Nanostruktury w układach
kopolimerów wieloblokowych badane
sieciowymi metodami Monte Carlo**

Piotr Knychała

Promotor: prof. UAM dr hab. Michał Banaszak

Poznań, 2012

Spis treści

Spis treści	i
1 Wstęp	3
1.1 Cel badań	3
1.2 Polimery	5
1.3 Kopolimery blokowe	8
1.4 Polielektrolity	11
1.5 Cienkie warstwy polimerowe	13
2 Samoorganizacja kopolimerów	15
2.1 Nanostruktury	15
2.2 Metody badań	21
2.2.1 Model łańcucha	22
2.2.2 Teoria Flory-Hugginsa	28
2.2.3 Przybliżenie pola średniego	31
3 Metodologia	36
3.1 Symulacje komputerowe	36
3.2 Model	45
3.2.1 Model łańcucha i pudełko symulacyjne	45
3.2.2 Oddziaływania i wielkości charakteryzujące układ	46
3.3 Metoda	49
3.3.1 Metoda wymiany replik	51
3.3.2 Algorytm ruchów kooperatywnych	55
4 Wyniki badań	62
4.1 Stop kopolimerów sulfonowanych	62
4.1.1 Kopolimer symetryczny	64
4.1.2 Kopolimer asymetryczny	87
4.1.3 Faza dwuciągła w cienkiej warstwie	95
4.2 Roztwór symetrycznego kopolimeru dwublokowego w cienkiej warstwie	100
5 Podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe	113

Bibliografia	118
A Dorobek naukowy	129
B Aktywność konferencyjna	131

Oświadczenie

Ja niżej podpisany Piotr Knychala doktorant Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską pt. *Nanostruktury w układach kopolimerów wieloblokowych badane sieciowymi metodami Monte Carlo* napisałem samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu pracy, poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałem z pomocy innych osób, a w szczególności nie zlecałem opracowania rozprawy lub jej istotnych części innym osobom, ani nie odpisywałem tej rozprawy lub jej istotnej części od innych osób.

Równocześnie wyrażam zgodę na to, że gdyby powyższe oświadczenie okazało się nieprawdziwe, decyzja o wydaniu mi dyplomu zostanie cofnięta.

Podziękowania

Przede wszystkim chciałbym złożyć serdeczne podziękowania Panu Prof. dr. hab. Michałowi Banaszakowi za pomoc i wsparcie podczas naszej kilkuletniej współpracy. Dziękuję bardzo za cierpliwość i czas poświęcony na liczne dyskusje, które pozwoliły mi poszerzyć swoją wiedzę i rozwinąć umiejętności przydatne młodemu naukowcowi. Serdecznie dziękuję również za liczne rozmowy na tematy pozanaukowe, dzięki którym mogłem spojrzeć na świat z różnych perspektyw i lepiej zrozumieć otaczającą rzeczywistość.

Wyrazy wdzięczności kieruję także do Pana Prof. Nitasha P. Balsary z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkeley za możliwość współpracy, liczne uwagi i konsultacje oraz szeroki dostęp do wyników eksperymentalnych, dzięki którym symulacje opisane w tej pracy stały się bardziej wartościowe.

Kieruję także serdeczne wyrazy podziękowania do dr. Piotra Polanowskiego z Politechniki Łódzkiej za współpracę i pomoc, w szczególności za wykonanie i udostępnienie wyników symulacji komputerowych kopolimerów w przestrzeni dwuwymiarowej.

Chciałem także podziękować dr. Sebastianowi Wołoszczukowi z Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu za konsultacje i pomoc w zrozumieniu i implementacji algorytmu ruchów kooperatywnych, dzięki którym wykonanie opisanych tutaj badań było możliwe.

Wyrazy podziękowania kieruję także do władz Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, a także do Pana Prof. dr. hab. Zbigniewa Jacyny-Onyszkiewiczza, kierownika Zakładu Fizyki Kwantowej za stworzenie warunków, dzięki którym mogłem odbyć studia doktoranckie na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

Rozprawa ta została napisana w ramach grantu promotorskiego N N204 018938 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, a symulacje komputerowe wykonano w Poznańskim Centrum Superkomputerowo Sieciowym.

Rozdział 1

Wstęp

1.1 Cel badań

Samooorganizacja kopolimerów blokowych w skali nanometrów jest zjawiskiem fascynującym i wykorzystywanym w technologii [1, 2, 3, 4, 5]. Własność ta badana jest od wielu lat dla różnego rodzaju kopolimerów, m.in. niejonowych kopolimerów blokowych oraz polielektrolitów [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. W zależności od parametrów, m.in. mikroarchitektury, temperatury, ciśnienia, oddziaływań pomiędzy poszczególnymi segmentami w procesie samooorganizacji powstają rozmaite nanostruktury, różniące się własnościami fizycznymi i chemicznymi. Przykładowo dla stopu polimeru dwublokowego ułamek objętościowy segmentów danego typu (f), stopień polimeryzacji (N) oraz parametr niekompatybilności Flory-Hugginsa (χ) decydują o powstaniu jednej z trzech klasycznych nanostruktur: warstw, cylindrów oraz sfer [8]. Faza lamelarna uznawana jest za stabilną dla symetrycznych kopolimerów, uporządkowane dalekozasięgowo sfery występują w przypadku znacznie asymetrycznych dibloków, a oba obszary rozdziela faza heksagonalnie upakowanych cylindrów. Ponadto odkryto również, że dla tego polimeru stabilne są także w wąskim obszarze diagramu fazowego nanostruktury perforowanych warstw, struktura żyroidalna i nanofaza $Fddd$ z grupy przestrzennej O^70 . Bogactwo nanostruktur w przypadku kopolimerów o bardziej złożonej mikroarchitekturze jest większe, co przyczynia się do nowych zastosowań tych materiałów [17, 18, 19].

Szczególną grupę kopolimerów blokowych stanowią polielektrolity zawierające ładunki elektryczne (np. grupę SO_3^-), których przykładem są kopolimery sulfonowane [13, 20, 21]. Mogą one być wykorzystane m.in. do budowy nowoczesnych baterii i ogniw paliwowych o znacznej wydajności [1, 2, 22]. Podobnie jak w przypadku niejonowych kopolimerów blokowych, polielektrolity posiadają zdolność do samooorganizacji w rozmaite nanostruktury. Wyniki badań opisanych w literaturze pokazują jednak, że w tego typu materiałach o separacji mikrofazowej decydują także inne czynniki, m.in. poziom sulfonowania polimeru (p). Grupa kierowana przez N. P. Balsarę na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley prowadzi badania kopolimerów sulfonowanych [12, 14, 15, 23, 24, 25, 26], m.in. poli(styrenu sulfonowanego – metylobutylenu), które pokazują, że zachowanie fazowego tego typu jonomerów jest odmienne od tego znanego dla kopolimerów niejonowych. Autorzy obserwowali m.in. fazę żyroidalną w przypadku symetrycznych kopolimerów dwublokowych, a także fazę lamelarną dla znacznie asymetrycznych

dibloków.

Głównym celem niniejszej rozprawy jest wykorzystanie prostego modelu gruboziarnistego kopolimeru wieloblokowego do zbadania procesu separacji mikrofazowej kopolimerów sulfonowanych. Bloki kopolimeru zbudowane są z trzech odmiennych chemicznie segmentów, a w całym łańcuchu możemy wyróżnić dwie główne części. Pierwsza, odpowiadająca części sulfonowanej oraz druga modelująca w sposób gruboziarnisty część niejonową. Badania przeprowadzono metodą symulacji komputerowych, w których wykorzystano parametry χ o znacznych wartościach wyznaczone eksperymentalnie przez N. P. Balsarę i współpracowników. Pozwoliło to na bezpośrednie porównanie wyników symulacji z eksperymentem. Zastosowanie znacznie uproszczonego modelu oraz słuszność wykorzystania tak dużych wartości parametru niekompatybilności Flory-Hugginsa nie jest oczywista, a opisane w tej pracy symulacje są (według wiedzy autora) pierwszą próbą zastosowania zaprezentowanego w pracy modelu do badania własności kopolimerów sulfonowanych. Do generowania kolejnych stanów układu zaimplementowano wydajny algorytm ruchów kooperatywnych autorstwa T. Pakuły (rozdz. 3.3.2). Akceptacja kolejnych konfiguracji układu odbywała się w oparciu o znane od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku i wykorzystywane powszechnie w symulacjach kryterium Metropolisa, które połączono z algorytmem symulacji równoległych określanym między innymi metodą wymiany replik (*ang. parallel tempering*, rozdz. 3.3.1). Symulacje sieciowe spowodowały znaczne przyspieszenia obliczeń, a zastosowanie sieci powierzchniowo centrowanej o dużym współczynniku upakowania pozwoliło na lepsze odwzorowanie gęstych stopów polimerowych (rozdz. 3.2).

Całość badań można podzielić na kilka powiązanych ze sobą części, w których sprawdzano jak zmiana wybranych parametrów (m.in. długości łańcucha, mikroarchitektury, poziomu sulfonowania, ograniczenia przestrzennego) wpływa na proces separacji mikrofazowej. Pierwsza część poświęcona została symulacji symetrycznych kopolimerów sulfonowanych w przestrzeni nieograniczonej (rozdz. 4.1.1). Wykorzystano model kopolimeru wieloblokowego, w którym symetryczność oznaczała, że łańcuch składał się z dwóch części o równej objętości, co w przypadku symulacji opisanych w tej rozprawie sprowadzić można do równych długości łańcucha. Pierwsza, złożona z bloków zawierających segmenty A lub S oraz druga, zbudowana z elementów B. Rozmieszczenie monomerów sulfonowanych w badaniach eksperymentalnych nie jest jednoznacznie określone. Przypuszcza się, że może ono mieć charakter przypadkowy, jednak nie ma pewności czy w procesie sulfonowania polimeru nie następuje ich klasteryzacja. Precyzyjne określenie mikroarchitektury próbki eksperymentalnej nie jest zadaniem prostym, dlatego wykorzystując trzy różne sposoby rozmieszczenia segmentów S (dla tego samego ułamka objętościowego elementów S) przeprowadzono symulacje, których celem było wybranie sekwencji dającej wyniki najbardziej zbliżone do badań eksperymentalnych.

Uwzględniając wnioski wyciągnięte z tych symulacji wykonano kolejne badania kopolimeru symetrycznego zmieniając długość łańcucha oraz poziom sulfonowania. Symulacje te pozwoliły na bardziej szczegółowe porównanie otrzymanych wyników z rezultatami badań eksperymentalnych suchych polielektrolitów (bez dodatku wody lub roztworów soli), które wykonała grupa N. P. Balsary. Nakreślono diagramy fazowe w funkcji efektywnego parametru oddziaływań ($p^2\chi N$) oraz poziomu sulfonowania (p), a także wyznaczono szereg wielkości strukturalnych i termodynamicznych, co stanowi cenne uzupełnienie dotychczasowej wiedzy na temat procesu separacji mikrofazowej kopolimerów sulfonowanych.

W drugiej części badań wykonano symulacje kopolimeru asymetrycznego o stałym ułam-

ku objętościowym segmentów S , zmieniając długość bloku niesulfonowanego (rozdz. 4.1.2). Głównym celem było nakreślenie pełnego diagramu fazowego w funkcji temperatury (T^*) oraz symetryczności łańcucha (f_{AS}), który dotychczas nie został wyznaczony eksperymentalnie. W badaniach eksperymentalnych symetrycznych kopolimerów sulfonowanych w temperaturze pokojowej obserwowano szereg nanostruktur nielamelarnych, m.in. fazę żyroidalną. Natomiast w przypadku próbek polimerów niesymetrycznych, dla których $f_{AS} = 0.27$ otrzymano w temperaturze pokojowej fazę lamelarną. Wykonane symulacje komputerowe potwierdziły m.in. ten fakt, co pokazano na wyznaczonym diagramie fazowym.

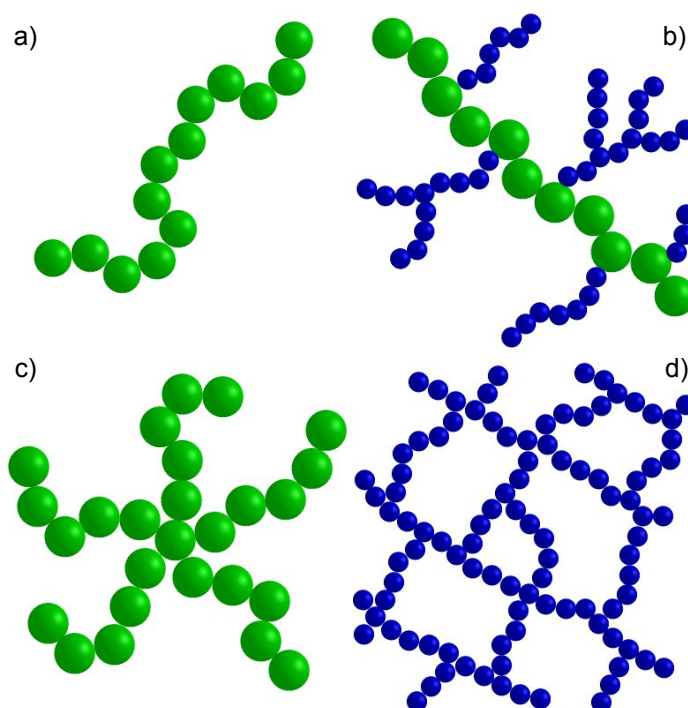
Trzecią część symulacji poświęcono samoorganizacji kopolimerów sulfonowanych do fazy żyroidalnej w cienkiej warstwie (rozdz. 4.1.3). W symulacjach opisanych w tej rozprawie ograniczono się jedynie do przypadku skrajnego, w którym grubość warstwy jest niewiele większa od promienia żyracji łańcucha polimerowego. Wykorzystywane w ogniwach paliwowych membrany polimerowe zazwyczaj mają większą grubość. Badano m.in. wpływ grubości warstwy polimerowej na proces powstawania fazy ciągłej. Symulacje ograniczono do jednego poziomu sulfonowania polimeru i czterech grubości warstwy, stanowiących całkowitą wielokrotność połowy długości łańcucha. Nakreślono diagram fazowy w funkcji temperatury (T^*) oraz grubości filmu (L_z), a także wyznaczono szereg parametrów strukturalnych i termodynamicznych charakteryzujących układ. Otrzymane wyniki pozwoliły na porównanie zachowania fazowego układu w warstwie polimerowej z tym obserwowanym we wcześniejszych symulacjach w przestrzeni nieograniczonej.

Ostatnia część badań poświęcona została niejonowym kopolimerom dwublokowym złożonym z dwóch typów segmentów. Przeprowadzono symulacje, podczas których badano jak zmienia się zachowanie fazowe układu polimerowego ograniczonego w bardzo cienkiej warstwie polimerowej (rozdz. 4.2). Grubość warstwy (L_z) dobrano tak, aby była zdecydowanie mniejsza od charakterystycznej rozpiętości polimeru w stanie makroskopowym. Dla tak małych wartości L_z nie otrzymano fazy żyroidalnej, a jedynie warstwy ułożone prostopadle do interfejsu, fazę heksagonalnie upakowanych dysków oraz nieuporządkowane micelle. Na podstawie wykonanych symulacji wyznaczono również granice micelizacji, w szczególności krytyczną temperaturę micelizacji (CMT), a także sprawdzono czy obserwowane w przypadku stanu makroskopowego przejście do fazy uporządkowanych sfer poprzedzone fazą nieuporządkowanych micel ma miejsce także w cienkiej warstwie polimerowej. Dodatkowo wykonano badania dla selektywnie wybranych stężeń polimeru zmieniając m.in. długość łańcucha, grubość warstwy, a także ułamek objętościowy segmentów. Dzięki porównaniu otrzymanych wyników z symulacjami w przestrzeni nieograniczonej oraz w przestrzeni dwuwymiarowej uzyskano informacje jak zmienia się zachowanie fazowe, gdy grubość warstwy maleje od nieskończoności (w stanie makroskopowym) do zera (w przypadku symulacji 2D).

1.2 Polimery

Określenie *polimer* z języka greckiego oznacza wieloczęściowy, zbudowany z wielu elementów. Pojedyncza makrocząsteczka *homopolimeru* zbudowana jest z identycznych, powtarzających się elementów nazywanych często *merami*, których liczba sięga rzędu $10^3 - 10^4$. Pojedyncze monomery, czyli zbiory atomów, powiązane są ze sobą głównie wiązaniami kowalencyjnymi, a oddziaływania międzycząsteczkowe w polimerach mają zazwyczaj charakter sił van der Waal-

sa. *Konformacja makrocząsteczki* to ułożenie przestrzenne łańcucha polimerowego. Może ona ulegać zmianom w wyniku obrotu elementów polimeru wokół wiązań z zachowaniem dozwolonych długości wiązań i kątów obrotu, charakterystycznych dla danej grupy atomów. Obroty te następują najczęściej w wyniku ruchów termicznych lub pola elektromagnetycznego. Zdolność makrocząsteczki do zmiany konformacji zależy od jej budowy chemicznej i wpływa na giętkość łańcucha polimerowego. *Konfiguracja polimeru* to względne przestrzenne rozmieszczenie merów w makrocząsteczce. Do najczęściej spotykanych konfiguracji należą: liniowa, rozgałęziona, gwieździsta oraz usieciowana, które przedstawiono na rys. 1.1. W literaturze opisywane są także bardziej rozbudowane konfigurację przestrzenne [27].



Rysunek 1.1: Przykładowe konfiguracje makrocząsteczek polimerowych: a) liniowa, b) rozgałęziona, c) gwieździsta, d) usieciowana.

Ze względu na bardzo dużą różnorodność materiałów polimerowych istnieje szereg kryteriów ich klasyfikacji, m.in sposób ich wytwarzania, budowa chemiczna lub fizyczna, własności mechaniczne, a także zastosowanie. Najczęściej stosowanym kryterium jest podział polimerów na *naturalne* oraz *syntetyczne*. Pierwsze z nich są wytwarzane w środowisku naturalnym przez organizmy żywe i stanowią bardzo istotny element funkcjonowania tych organizmów. Wymienić tu należy chociażby kwasy nukleinowe lub białka. Jednym z ważniejszych biopolimerów z punktu widzenia istnienia życia jest kwas deoksyrybonukleinowy, zwany potocznie DNA. Polimery syntetyczne, w odróżnieniu od naturalnych, są wytworem syntezy chemicznej, *polimeryzacji*, dokonywanej w laboratoriach i zakładach przemysłowych. Wykorzystuje się do tego celu związki chemiczne o małej masie cząsteczkowej zwane *merami* lub łańcuchy polimerowe o niewielkim stopniu polimeryzacji zwane *oligomerami*. Proces polimeryzacji jest bardzo istotny z punktu widzenia zastosowań materiałów polimerowych w nanotechnologii, gdzie szczególnie

ważna jest umiejętność precyzyjnej kontroli mikroarchitektury makrocząsteczek polimerowych, których masa cząsteczkowa jest duża. Ta precyzyjna kontrola *mikroarchitektury łańcucha polimerowego*, czyli długości oraz kolejności monomerów różnego typu, ma największe znaczenie w przypadku kopolimerów blokowych, które wykazują fascynującą zdolność do samoorganizacji w rozmaite struktury w skali nano. Zjawisko to zostało szerzej opisane w rozdziale 2 poświęconym separacji mikrofazowej kopolimerów blokowych. Nowe metody kontroli procesu polimeryzacji powstają od lat. Na szczególną uwagę zasługuje metoda polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, określana skrótowo jako *ATRP* (*ang. atom transfer radical polymerization*), która została opracowana w 1995r. przez K. Matyjaszewskiego i J.-S. Wanga [28, 29, 30]. Dzięki zastosowaniu specjalnego katalizatora możliwa jest dokładniejsza kontrola przebiegu polimeryzacji łańcuchowej, co umożliwia uzyskanie polimerów o wysokiej masie cząsteczkowej i niskiej polidispersji.

Polimery możemy także sklasyfikować ze względu na ich budowę fizyczną na poziomie nadcząsteczkowym. Mowa tutaj o sposobie przestrzennego rozmieszczenia i upakowania łańcuchów polimerowych oraz sile oddziaływań pomiędzy tymi makrocząsteczkami. Możemy wyróżnić kilka postaci ich występowania, wśród których dwie najczęściej wymieniane to *faza amorficzna* oraz *faza krystaliczna*. Pierwsza charakteryzuje się przede wszystkim brakiem dalekozasięgowego uporządkowania makrocząsteczek i małą gęstością ich upakowania. *Faza krystaliczna*, w odróżnieniu od postaci amorficznej, cechuje się regularnością ułożenia makrocząsteczek, a także znacznym ich upakowaniem. Pod wpływem czynników zewnętrznych, przykładowo pod wpływem zmiany temperatury lub jakości rozpuszczalnika, może następować zmiana struktury polimerowej. Często bywa tak, że zawartość danej fazy w polimerze jest różna, co wpływa na jego własności.

Innym kryterium umożliwiającym klasyfikację materiałów polimerowych jest sposób przeniesienia naprężeń pod wpływem działania siły zewnętrznej. Przed wprowadzeniem tej klasyfikacji polimerów warto wcześniej odnieść się do pojęcia *temperatur charakterystycznych*. Przykładem tego typu temperatur dla materiałów polimerowych są: *temperatura zeszklenia* (T_g), *temperatura płynięcia* (T_p), *temperatura rozkładu* (T_r) oraz *temperatura topnienia* (T_m). Ostatnia z wymienionych temperatur związana jest ze zjawiskiem topnienia fazy krystalicznej polimerów, natomiast pozostałe trzy dotyczą zarówno postaci amorficznej jak i krystalicznej materiałów polimerowych. Biorąc pod uwagę czynnik związany z przenoszeniem naprężeń pod wpływem działania sił zewnętrznych możemy wyróżnić trzy podstawowe stany mechaniczne materiałów polimerowych: *sprężysty*, *wysokoelastyczny* i *plastyczny*. Pierwszy występuje poniżej temperatury zeszklenia. Stan wysokoelastyczny przypada na zakres temperatur od T_g do T_p , natomiast stan plastyczny ma miejsce dla przedziału temperaturowego od T_p aż do momentu *depolimeryzacji*, czyli procesu odwrotnego do polimeryzacji łańcuchów, w temperaturze T_r .

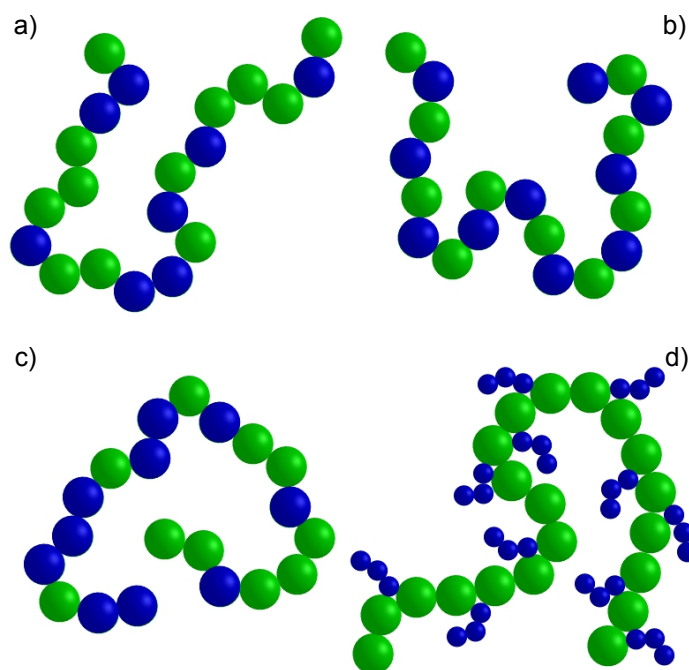
Materiały polimerowe występujące w stanie sprężystym zalicza się do *tworzyw sztucznych*. Są one stosowane w przemyśle jako substytuty tworzyw naturalnych ponieważ oprócz cech ich naturalnych odpowiedników posiadają także ulepszone własności istotne dla danego zastosowania. Jako przykład można podać tworzywa PET (politereftalan etylenu) stosowane od lat jako zamiennik szkła do produkcji butelek i opakowań. W odróżnieniu od szkła cechuje je lekkość, odporność na stłuczenia, łatwość uformowania, jednak posiada także wady, m.in. brak możliwości pasteryzacji w wysokiej temperaturze lub długoterminowego przechowywania produktów. *Elastomery* to polimery charakteryzujące się stanem wysokoelastycznym.

Posiadają one zdolność do odwracalnej deformacji pod wpływem działania zewnętrznych sił mechanicznych. Przykładem elastomerów są przede wszystkim kauczuki i gumi, stosowane w wielu produktach codziennego użytku, m.in. kauczuk butylowy powstający w procesie polimeryzacji izobutyleny lub izobutyleny z dodatkiem izoprenu. Polimer ten jest wykorzystywany do produkcji opon, dętek, izolacji elektrycznych, różnego rodzaju uszczelek, tkanin gumowych lub klejów.

Polimery są materiałami o szerokim spektrum właściwości, np. lekkość, elastyczność i wytrzymałość, a także różnorodność kolorów. Możliwość łączenia rozmaitych cech ze sobą sprawia, że stają się one coraz powszechniej wykorzystywanym materiałem i często wypierają stosowane dotychczas inne materiały, np. metale. Jeszcze bardziej interesującą cechą polimerów jest możliwość łączenia ze sobą łańcuchów o różnorodnych własnościach, w wyniku czego powstają makrocząsteczki nazywane kopolimerami blokowymi posiadające zdolność do spontanicznej samoorganizacji w skali nanometrów.

1.3 Kopolimery blokowe

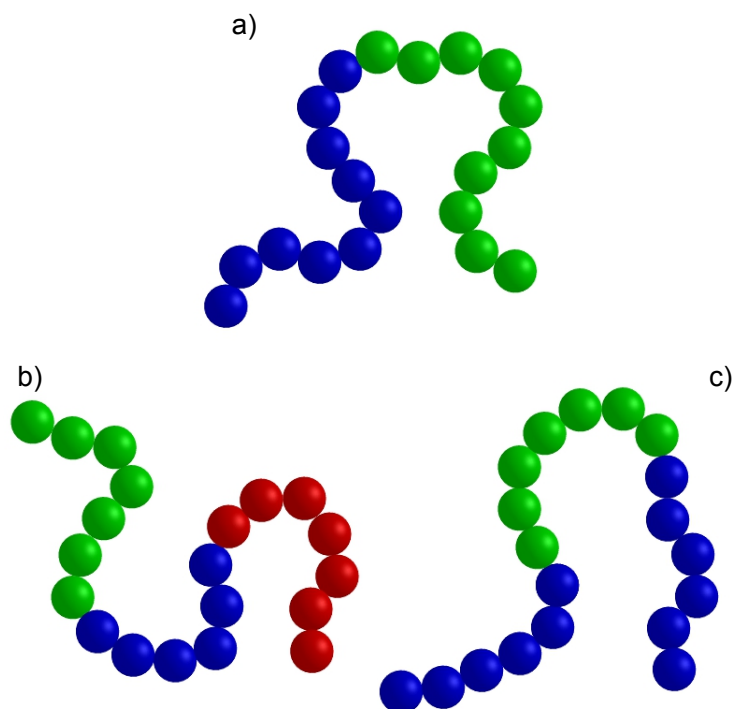
Kopolimery to rodzaj polimerów, w których łańcuch zbudowany jest z co najmniej dwóch typów monomerów. Jak wspomniano pod koniec poprzedniego rozdziału łączenie ze sobą



Rysunek 1.2: Przykłady kopolimerów: a) statystyczny, b) naprzemienny, c) gradientowy, d) szczepiony.

monomerów różnego typu pozwala na uzyskiwanie materiałów polimerowych posiadających jednocześnie kilka pożądanych cech, czego nie można uzyskać w przypadku homopolimerów, mieszanin homopolimerowych lub też innych materiałów (np. metalu). Warto podkreślić

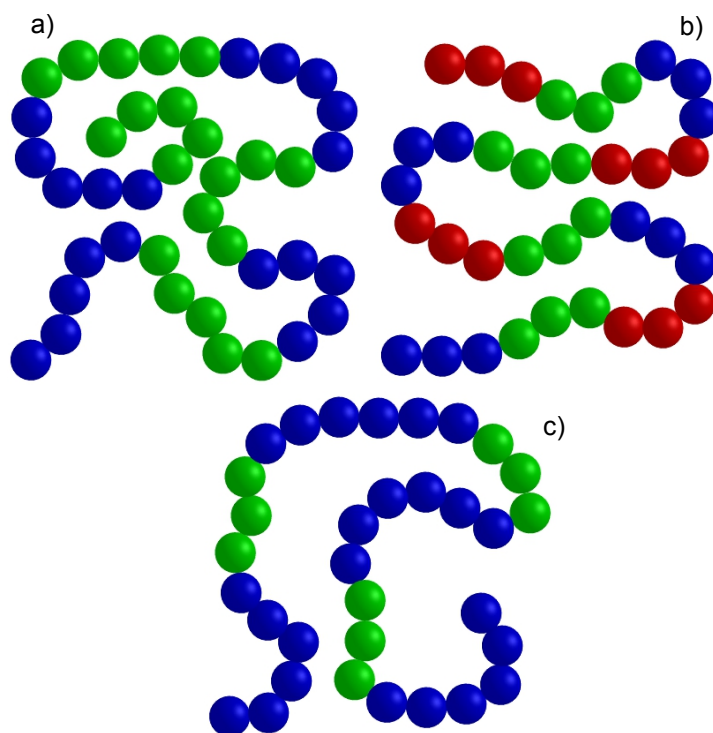
jest to, że własności kopolimerów najczęściej nie są wypadkową własności homopolimerów wchodzących w ich skład.



Rysunek 1.3: Przykłady kopolimerów blokowych: a) dwublokowy, b) trójblokowy zbudowany z trzech odmiennych chemicznie segmentów, c) trójblokowy zbudowany z dwóch odmiennych chemicznie segmentów.

Istnieją różne rodzaje łańcuchów kopolimerowych klasyfikowanych ze względu na sekwencję poszczególnych monomerów w polimerze. Do najpopularniejszych należą kopolimery *statystyczne*, *naprzemiennie*, *gradientowe*, *szczepione*, czy też *blokowe*. *Kopolimery statystyczne* (rys. 1.2a) to takie, w których segmenty różnego typu rozmieszczone są zupełnie przypadkowo. Przykładem kopolimeru statystycznego jest, stosowany m.in. do produkcji pojemników w akumulatorach samochodowych lub obudów w sprzęcie AGD, kopolimer SAN (poli(styren-akrylonitryl)). Cechuje go półprzezroczystość, wytrzymałość oraz odporność chemiczna. W *kopolimerach naprzemiennych* (rys. 1.2b) monomery różnego typu ułożone są na przemian, natomiast w przypadku *kopolimerów gradientowych* (rys. 1.2c) rozkład merów jest losowy, z tendencją do przewagi segmentów danego typu na jednym z końców łańcucha. *Kopolimery szczepione* (rys. 1.2d) charakteryzują się dołączonymi elementami bocznymi do łańcucha głównego. Najbardziej popularną odmianę stanowią *kopolimery blokowe*, w których segmenty danego typu zgrupowane zostały w bloki, połączone w jeden łańcuch. Możemy wyróżnić kilka rodzajów mikroarchitektur kopolimerów blokowych. Najprostszym i najbardziej popularnym przykładem jest *kopolimer dwublokowy* (rys. 1.3a), w którym każdy z dwóch podbloków zbudowany jest z odmiennych chemicznie elementów. Innym przykładem są *kopolimery trójblokowe*, zbudowane z trzech podbloków. Wszystkie trzy podbloki mogą być odmienne che-

micznie (rys. 1.3b) lub skrajne części łańcucha mogą składać się z identycznych elementów (rys. 1.3c). Idąc dalej możemy wyróżnić tetra-, pentabloki oraz kolejne, które często określane są mianem *kopolimerów wieloblokowych*. Najprostszym przykładem kopolimeru wieloblokowego jest łańcuch powstały z połączenia wielu kopolimerów dwublokowych, który pokazano na rys. 1.4a. Natomiast na rys. 1.4b przedstawiono kopolimer wieloblokowy powstały z połączenia kilku łańcuchów trójblokowych. Możliwe są także przypadki, w których poszczególne podbloki kopolimeru mają odmienną długość, co pokazano na rys. 1.4c.



Rysunek 1.4: Przykłady kopolimerów wieloblokowych: a) powstały z połączenia czterech symetrycznych dibloków, b) powstały z połączenia czterech trójbloków, c) kopolimer o różnej długości podbloków.

Modele kopolimerów blokowych są wykorzystywane m.in. w biotechnologii do modelowania białek. Dzięki swojej względnej prostocie umożliwiają badanie niektórych własności tak skomplikowanych struktur, będących podstawą funkcjonowania życia na Ziemi. Białka zbudowane są z aminokwasów. Jedną z metod klasyfikacji aminokwasów jest ich podział na hydrofilowe oraz hydrofobowe. Możemy sobie zatem wyobrazić łańcuch kopolimeru wieloblokowego zbudowany z dwóch rodzajów segmentów, jedno odpowiadające elementom hydrofilowym, a drugie segmentom hydrofobowym. Tak prosty model kopolimeru wieloblokowego, jak pokazują badania [31, 32, 33, 34], może wykazywać białkopodobne zachowanie tworząc pod wpływem zmiany temperatury, jakości rozpuszczalnika, ciśnienia, bądź innego czynnika zewnętrznego drugorzędową strukturę "naszyjnika z koralikami" (*ang. pearl-necklace*) oraz trzeciorzędową strukturę super-globuli (*ang. super-globule*). Biodegradowalne kopolimery wieloblokowe bada się także pod kątem ich zastosowań medycznych, m.in. do tworzenia sztucznych implantów wszczepianych do organizmu, a także jako nośniki leków [35]. Prowadzi się także badania nad

wykorzystaniem kopolimerów wieloblokowych w ogniwach paliwowych z membraną polimerową do wymiany protonów (*ang. proton exchange membrane fuel cell, PEMFC*) [36, 37], o których szerzej wspomniano w kolejnym rozdziale. Innym przykładem są kopolimery amfifilowe zbudowane z bloków hydrofilowych oraz hydrofobowych używane m.in. do produkcji detergentów lub farb emulsyjnych.

Proces polimeryzacji kopolimerów blokowych jest trudniejszy niż w przypadku kopolimerów statystycznych czy naprzemiennych. Posiadają one jednak bardzo interesującą własność, zdolność do mikroseparacji bloków, określanej często mianem *samoorganizacji*. Poszczególne części kopolimeru blokowego zbudowane są z homopolimerów odmiennych chemicznie, które bardzo często nie mieszają się i separują na oddzielne fazy. Ponieważ w kopolimerze bloki te są połączone ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi nie jest możliwa ich separacja w skali makro, a jedynie separacja mikrofazowa. W jej wyniku następuje agregacja segmentów jednego rodzaju w domeny umieszczone w matrycy odmiennego typu. Dobór poszczególnych rodzajów monomerów tworzących kopolimer oraz ich stosunek ilościowy przekłada się bezpośrednio na rodzaj struktur powstających w procesie samoorganizacji, których przykłady zostały omówione w rozdziale 2.1. Takie materiały kopolimerowe charakteryzują się wyjątkowym połączeniem różnego rodzaju skrajnych własności, np. wytrzymałości i giętkości, które mogą mieć charakter anizotropowy.

1.4 Polielektrolity

Opisane do tej pory przykłady polimerów były elektrycznie obojętne. Osobną klasę polimerów stanowią jednak łańcuchy polimerowe, w których występują naładowane mery wraz z przeciwjonami. Przykładem tego typu związku są m.in. kwas poliakrylowy ($[C_3H_4O_2]_n$) i polimetakrylowy ($[C_4H_6O_2]_n$), które rozpuszczone w wodzie po dodaniu związku zasadowego tracą protony i stają się ujemnie naładowane. Także kwas deoksyrybonukleinowy, w skrócie DNA, oraz szereg białek rozpuszczonych w wodzie są polielektrolitami. Gdy energia związana z fluktuacjami termicznymi jest mniejsza od energii oddziaływania kulombowskiego wtedy przeciwjony pozostają w bliskiej odległości monomerów naładowanych tworząc pary jonowe o charakterze dipolowym. Mamy wtedy do czynienia z materiałami nazywanymi jonomerami. Gdy fluktuacje termiczne są silniejsze od energii oddziaływań elektrostatycznych, następuje odrywanie przeciwjonów i ich wędrówka. W sytuacji takiej mówimy o polielektrolicie. Wspomniany kwas poliakrylowy rozpuszczony w medium o dużej stałej dielektrycznej, np. w wodzie, staje się polielektrolitem, natomiast w przypadku rozpuszczalnika o niskiej wartości stałej dielektrycznej możemy mówić o jonomerze. Ponieważ stała dielektryczna polimerów ma najczęściej niewielkie wartości, stąd stopy polimerów zawierających pewien ułamek objętościowy ładunków elektrycznych mają zazwyczaj charakter jonomerów w których występują dipolowe pary jonowe. Pary te z jednej strony są przywiązane wiązaniami kowalencyjnymi do łańcucha polimerowego, a z drugiej silnie oddziałują ze sobą próbując w sposób optymalny rozmieścić się w przestrzeni tworząc rozmaite nanostruktury.

Większość opisanych w tej pracy badań dotyczy właśnie separacji mikrofazowej jonomerów, które w ostatnim czasie stały się obiektem zainteresowania wielu ośrodków badawczych ze względu na ich potencjalne możliwości aplikacyjne, w szczególności wykorzystanie ich we wspomnianych wcześniej membranach polimerowych PEM do ogniw paliwowych oraz ekolo-

gicznych i wydajnych baterii [38, 39, 40, 41, 42]. Ogniwa paliwowe umożliwiają wytwarzanie energii elektrycznej lub cieplnej powstającej w wyniku reakcji chemicznej z udziałem paliwa zasilającego, m.in. wodoru lub metanolu. Cechują się wysoką wydajnością, względną prostotą działania, niewielkimi rozmiarami i znaczną skalowalnością. Zbudowane są z anody oraz katody pomiędzy którymi umiejscowiony jest polielektrolit w postaci płynnej lub stałej umożliwiający przepływ jonów. Wykorzystanie odpowiedniego elektrolitu ma istotny wpływ na wydajność oraz wytrzymałość ogniwa. Jednym ze stosowanych jonomerów są membrany polimerowe PEM wykonane z *Nafionu*, losowego kopolimeru liniowego złożonego z sulfonowanych i niesulfonowanych grup tetrafluoroetylenowych (C_2F_4), opracowanego w latach 60-tych przez jeden z największych amerykańskich koncernów chemicznych - DuPont [43, 44]. Nafion, podobnie jak większość kopolimerów, posiada zdolność do samoorganizacji w wyniku której w układzie powstają jonowe domeny wielkości rzędu 5nm. Umieszczenie tego materiału polimerowego w wilgotnym otoczeniu (wodzie lub roztworze soli) powoduje absorpcję rozpuszczalnika oraz pęcznienie jonowych domen, które tworzą kanały zdolne do transportu ładunków. Struktura sieci utworzonej poprzez te kanały oraz proces ich powstawania jest przedmiotem wielu badań [45, 46]. Wymienić można trzy główne nurty zastosowania polimerowych ogniw paliwowych: w stacjonarnych źródłach energii, w urządzeniach mobilnych takich jak samochody oraz ogniwa niewielkich rozmiarów stosowane w podręcznych urządzeniach przenośnych, m.in. w odtwarzaczach audio-wideo czy telefonach komórkowych. Każdy z wymienionych przypadków wymaga pokonania szeregu problemów związanych z odpowiednim przewodnictwem membrany, stabilnością układu w wykorzystywanym zakresie temperatur, czy też osiągnięciem odpowiednich własności mechanicznych membrany.

Od pewnego czasu podejmowane są próby stworzenia nowych materiałów polimerowych, m.in. w oparciu o kopolimery blokowe, które być może pozwolą na opracowanie bardziej wydajnych i stabilnych membran polimerowych. Badania prowadzone w tym obszarze obejmują zarówno kopolimery dwublokowe, jak i kopolimery trój- oraz wieloblokowe [2]. Przykładem takiego materiału jest poli(styren sulfonowany – metylobutylen) (PSS-PMB) [1, 17]. Jest to kopolimer dwublokowy złożony z polistyrenu i polimetylobutyleny, w którym do grup benzenowych polistyrenu doczepione zostały w procesie sulfonowania reszty kwasu siarkowego, umożliwiające przewodnictwo jonowe. Podobnie jak w przypadku omówionych w poprzednich rozdziałach kopolimerów niejonowych, kopolimer PSS-PMB wykazuje zdolność do spontanicznej separacji mikrofazowej w wyniku której hydrofilowe elementy układu tworzą kanały przewodzące osadzone w hydrofobowej macierzy. Jak pokazują badania zachowanie fazowe w tego typu układach jest odmienne [13, 20] od tego znanego dla klasycznych kopolimerów niejonowych [47]. Nawet w przypadku suchego polielektrolitu (bez dodatku wody lub roztworu soli) złożonego z symetrycznych kopolimerów dwublokowych otrzymano szereg nanostruktur (w tym fazę podwójnego żyroidu) w zależności od masy molekularnej polimeru oraz poziomu sulfonowania układu. Natomiast w przypadku znacznie asymetrycznych dibloków obserwowano fazę lamelarną. Być może selektywne sulfonowanie jednego z bloków kopolimeru wpływa w sposób istotny na symetryczność łańcucha i jest powodem przesunięcia na diagramie fazowym. Zjawisko to jest ciągle słabo zrozumiane i wymaga dalszych badań, które pozwolą na opracowanie jakichś uniwersalnych zależności decydujących o separacji mikrofazowej w tego typu układach.

Kontrola uzyskiwanej nanofazy, a co się z tym wiąże wielkości kanałów przewodzących

w przypadku losowego Nafionu jest stosunkowo trudna. Przypuszczalnie wykorzystanie kopolimerów blokowych pozwoli w większym stopniu sterować procesem separacji mikrofazowej. Wiadomo, że połączenie dwóch homopolimerów o odmiennych własnościach umożliwia uzyskanie materiałów łączących skrajnie różne cechy. Przykładowo, połączenie sulfonowanego i niesulfonowanego bloku może pozwolić na uzyskanie zarówno elastycznej, jak i wytrzymałej matrycy polimerowej. Ponadto zmieniając poziom sulfonowania czy ułamek objętościowy bloku sulfonowanego możliwa będzie precyzyjna kontrola rozmiaru kanałów przewodzących i ich orientacji w przestrzeni [15, 23, 24, 25]. Ciągłe istnieje jednak szereg problemów, których rozwiązanie wymaga dalszych badań w celu lepszego zrozumienia zjawiska separacji mikrofazowej jonomerów. Wymienić można wśród nich m.in. wpływ wody i roztworów soli na proces separacji mikrofazowej, czy też uzyskiwanie idealnego dalekozasięgowego uporządkowanie kanałów przewodzących, np. poprzez odpowiednią termiczną obróbkę materiału [12, 14, 26, 48]. Nie jest to jednak proces prosty ponieważ sulfonowanie kopolimeru znacząco podnosi jego temperaturę zeszklenia. Problem ograniczenia przestrzennego oraz wpływ interfejsu na separację mikrofazową w cienkiej warstwie membrany polimerowej nie jest także dostatecznie przebadany [49]. Wymienione zagadnienia stanowią główny nurt badań prowadzonych obecnie nad kopolimerami sulfonowanymi, a ich dostateczne zrozumienie pozwoli na coraz szersze wykorzystywanie jonomerów w przemyśle, w szczególności w wydajnych ogniwach paliwowych.

1.5 Cienkie warstwy polimerowe

Zainteresowaniem naukowców cieszą się w ostatnim czasie także cienkie warstwy polimerowe [4, 50, 51] ze względu na szereg ich potencjalnych zastosowań, m.in. w nośnikach danych o dużej gęstości zapisu, litografii, nanoelektronice, a także materiałach nanoporowatych [52, 53, 54, 55]. Przykładowo, uporządkowane cylindry ułożone prostopadle do interfejsu mogą być wykorzystane w pamięciach masowych do magazynowania danych, w kondensatorach lub też biochipach. Idealnie uporządkowane dalekozasięgowo dyski powstałe w procesie samoorganizacji kopolimerów dwublokowych w cienkie warstwy mogą znaleźć zastosowanie w litografii i być wykorzystywane m.in. do produkcji układów scalonych w skali kilku lub kilkunastu nanometrów. Membrany polimerowe wspomnianych w poprzednim rozdziale kopolimerów sulfonowanych wykorzystuje się m.in. w ogniwach paliwowych oraz bateriach litowo-jonowych [15, 56]. Przewodnictwo jonowe w tego typu membranach uzależnione jest od rodzaju nanostruktury, orientacji, kształtu i grubości kanałów przewodzących. Głębsze zrozumienie zachowania fazowego także w przestrzeni ograniczonej pozwoli lepiej kontrolować proces samoorganizacji.

Zachowanie fazowe kopolimerów blokowych w przestrzeni nieograniczonej (*ang. bulk state*) uzależnione jest od ułamka objętościowego segmentów danego typu, masy molekularnej polimeru oraz parametru niekompatybilności χ , który zostanie zdefiniowany w kolejnej części pracy. Odpowiedni dobór tych parametrów pozwala na uzyskanie wielu interesujących nanostruktur, w tym uporządkowanych warstw, sfer czy też cylindrów. W przypadku cienkiej warstwy polimerowej dodatkowy wpływ na proces separacji mikrofazowej ma grubość warstwy polimerowej oraz oddziaływanie polimeru z interfejsem [3, 57]. Wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy efekt ograniczenia przestrzennego zaczyna odgrywać coraz większą rolę i staje się szczególnie widoczny w sytuacji, w której grubość ta jest mniejsza od periodyczności nanofazy. Drugim ważnym czynnikiem jest rodzaj interfejsu. Jedną z metod klasyfikacji powala wymienić *in-*

terfejsy neutralne oraz oddziałujące z próbką. Spośród drugiej grupy wyróżniamy *interfejsy symetryczne oraz asymetryczne*. W pierwszym przypadku materiał ograniczający warstwę polimerową z obu stron cechuje się takim samym oddziaływaniem z polimerem, natomiast drugi typ charakteryzuje się odmiennym oddziaływaniem próbki polimerowej z materiałem otaczającym. W przypadku kopolimerów blokowych i mieszanin polimerowych wymienić można także interfejsy selektywne, czyli takie, które w różny sposób oddziałują z poszczególnymi blokami kopolimeru. Rodzaj interfejsu wpływa nie tylko na typ nanostruktury, ale także na jej orientację w warstwie. Przykładowo, faza lamelarna ułożona prostopadle do powierzchni warstwy otrzymywana jest zazwyczaj dla interfejsów neutralnych, stworzonych m.in. w oparciu o szczotki polimerowe. W literaturze często spotyka się wymiennie określenie prostopadłych warstw oraz cylindrów ułożonych równolegle do interfejsu. Selektywne i asymetryczne oddziaływania natomiast preferują równoległą orientację fazy lamelarniej [51]. Dobór grubości warstwy oraz interfejsu pozwala także na uzyskiwanie wielu hybrydowych nanostruktur będących połączeniem co najmniej dwóch nanofaz. Jako przykład można wymienić warstwy ułożone równolegle wzdłuż interfejsu i otaczające fazę cylindrów [58].

Szczególnie znaczącym zagadnieniem w przypadku wspomnianych zastosowań cienkich warstw w nanotechnologii jest perfekcyjne dalekozasięgowe uporządkowanie nanostruktury. W tym celu stosuje się szereg metod, które pozwalają ulepszać tę własność nanofaz, m.in. pole elektryczne, podłoża o specjalnej strukturze chemicznej, mieszaniny kopolimerów z łańcuchami homopolimerowymi oraz rozpuszczalnikami [59]. Dodanie do stopu polimerowego rozpuszczalnika pozwala rozszerzyć zakres temperatur pomiędzy granicą zeszklenia a temperaturą depolimeryzacji. Rozpuszczalnik poprawia również mobilność łańcuchów polimerowych, skraca czas formowania nanofazy, a także polepsza jej dalekozasięgowe uporządkowanie [60, 61]. Większa mobilność rozpuszczalnika w stosunku do polimeru pozwala także na łatwiejsze eliminowanie defektów w powstałej nanofazie. Ponadto w roztworach polimerowych obserwuje się, w zależności od stężenia polimeru i jakości rozpuszczalnika, wiele nanostruktur otrzymywanych w przypadku stopu kopolimerowego, m.in. warstwy, fazę żyroidalną, cylindry oraz sfery. Dla dostatecznie niskiej koncentracji polimeru w roztworze sfery tracą swoje dalekozasięgowe uporządkowanie przechodząc w stan roztworu nieuporządkowanych micel. Obniżając koncentrację polimeru jeszcze bardziej dochodzimy do granicy określanej mianem *krytycznej koncentracji micelizacji* (ang. *critical micelle concentration, CMC*) poniżej której polimery nie tworzą micel [62]. Proces przejścia z uporządkowanych do nieuporządkowanych sfer nie jest dostatecznie zrozumiany zarówno w stanie makroskopowym, jak i w cienkiej warstwie [63]. Micelizacja może być także badana z innego punktu widzenia, zakładając stałą koncentrację i zmieniając temperaturę. Dla pewnej wartości określanej *krytyczną temperaturą micelizacji* (ang. *critical micelle temperature, CMT*) obserwuje się powstawanie sfer, które nie muszą wykazywać dalekozasięgowego uporządkowania. Diagram fazowy dla roztworu symetrycznego kopolimeru w stanie makroskopowym w funkcji temperatury oraz stężenia polimeru został opracowany zarówno eksperymentalnie [9], jak i metodą symulacji komputerowych [32]. Spodziewać się należy, że nie wszystkie fazy obserwowane w przestrzeni 3D wystąpią w przypadku bardzo cienkich warstw [64]. Na podstawie dostępnych informacji, pełny diagram fazowy roztworu polimeru dwublokowego w selektywnym rozpuszczalniku w ultracienkiej warstwie nie został wcześniej określony, a próba jego nakreślenia jest jednym z celów tej pracy.

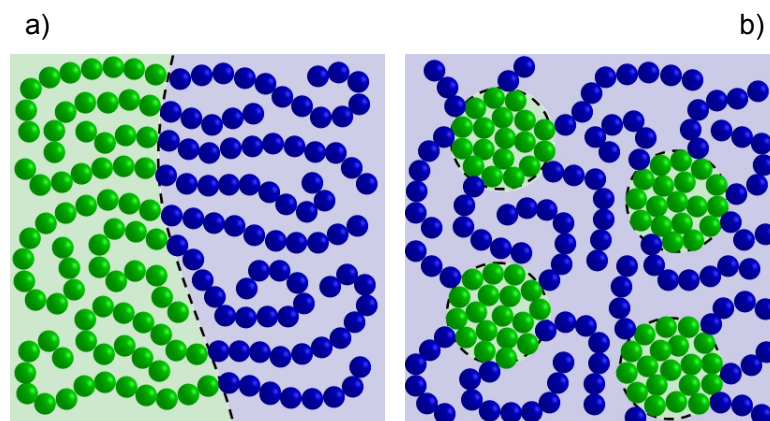
Rozdział 2

Samoorganizacja kopolimerów

2.1 Nanostruktury

Najbardziej fascynującą własnością kopolimerów jest ich zdolność do samoorganizacji w rozmaite struktury przestrzenne nazywane mikro- lub mezofazami, których rozmiary wynoszą od kilku do kilkudziesięciu, a niekiedy kilkuset nanometrów w zależności od stopnia polimeryzacji łańcucha. Mezofazy te ze względu na swoje nanometrowe rozmiary określane są także w literaturze nanostrukturami. Samoorganizacja ma miejsce w przypadku układów polimerowych złożonych z dużej ilości makrocząsteczek polimerowych, znajdujących się powyżej temperatury topnienia fazy krystalicznej (T_m) lub temperatury zeszklenia (T_g). Układ taki ma postać gęstej cieczy polimerowej i jest nazywany *stopem kopolimerowym*. Proces samoorganizacji polimerów zachodzi samoistnie pod wpływem zmiany jednego lub kilku czynników, np. temperatury, ciśnienia, jakości rozpuszczalnika. Pod wpływem takiej zmiany polimery rozpoczynają proces separacji mikrofazowej, który jest zjawiskiem odmiennym od *separacji makrofazowej* mającej miejsce w przypadku mieszanin homopolimerowych. W tej sytuacji bloki polimerowe są połączone ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi, co uniemożliwia ich rozseparowanie w skali makro. Typ nanofazy powstającej w procesie samoorganizacji jest wynikiem kompromisu pomiędzy dwoma czynnikami. Pierwszy, entropowy, związany z rozciąganiem łańcucha polimerowego i jednocześnie zwiększający powierzchnię interfejsów zbudowanych z odmiennych chemicznie elementów. Drugi, związany z minimalizacją energii oddziaływań proporcjonalnej do pola powierzchni tych interfejsów. Powstałe nanostruktury mogą być stabilne lub metastabilne. W pierwszym przypadku mezofaza jest niezmienna w czasie jeśli parametry układu pozostają stałe. Mikrofazы metastabilne natomiast ewoluują w czasie do momentu przekształcenia w struktury stabilne, ale proces ten może być bardzo wolny.

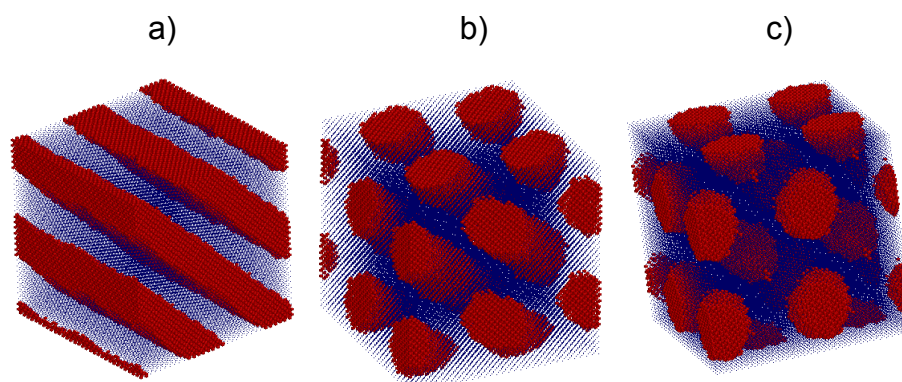
Przykładem kopolimerów są elastomery termoplastyczne. Łączą one w sobie co najmniej dwa typy polimerów, np. oznaczanych skrótowo A i B, zazwyczaj o odmiennych cechach. Jeden z bloków może być sztywny, charakteryzujący się temperaturą zeszklenia znacznie wyższą od temperatury użytkowania. Przykładem takiego związku jest polistyren, którego T_g jest znacznie wyższe od temperatury pokojowej i wynosi ok. $95^\circ C$. Drugi z bloków może cechować się giętkością, tzn. jego temperatura zeszklenia powinna być znacznie niższa od temperatury użytkowania. Takie własności posiada chociażby polietylen, którego T_g wynosi ok. $-125^\circ C$. Łącząc



Rysunek 2.1: Schemat separacji mikrofazowej kopolimerów blokowych w mikrofazę: a) warstw, b) micel.

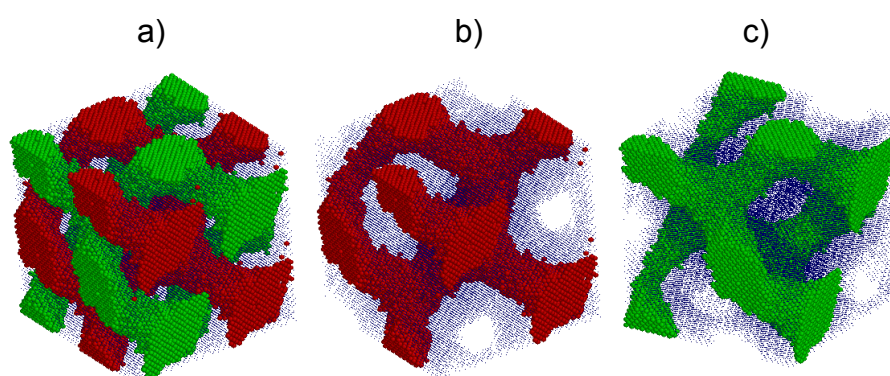
ze sobą dwa odmienne łańcuchy polimerowe uzyskujemy kopolimer blokowy. W zależności od stosunku ilości jednego typu segmentu do drugiego możliwa jest separacja mikrofazowa układów w różne nanostruktury, np. warstwy (rys. 2.1a) lub sfery (rys. 2.1b). Takie połączenie dwóch polimerów o odmiennych własnościach daje materiał cechujący się dobrą elastycznością i wytrzymałością. Innym przykładem wykorzystywania zjawiska separacji mikrofazowej w układach kopolimerów blokowych są detergenty zbudowane z podbloków hydrofobowych oraz hydrofilowych. Związkiem hydrofilowym stosowanym do produkcji detergentów jest m.in. tlenek etylenu, który w połączeniu z hydrofobowym tlenkiem propylenu tworzy kopolimer wieloblokowy. Agregują one w wodzie ułatwiając wypłukiwanie z niej zanieczyszczeń, a także obniżają napięcie powierzchniowe i powodują zmiękczenie wody. Biodegradowalne kopolimery blokowe wykorzystuje się także jako dodatki do proszków w celu ochrony ubrań podczas prania, a także sprzętu AGD.

Bogactwo nanostruktur uzyskiwanych w procesie separacji mikrofazowej jest bardzo duże. Chcąc omówić kilka przykładowych mikrofaz warto skupić się na tych, uzyskiwanych w procesie samoorganizacji najprostszych kopolimerów blokowych, jakimi są kopolimery dwublokowe. Początkowe badania sugerowały, że liniowe kopolimery dwublokowe ulegają separacji mikrofazowej jedynie na trzy mezofazy określane mianem klasycznych: warstwy, heksagonalnie upakowane cylindry (*faza HEX*) oraz sfery upakowane w sieć *BCC* [7]. Typ nanostruktury uzależniony jest od ułamka objętościowego segmentów A i B w polimerze (f), a także parametru oddziaływań Flory-Hugginsa (χ), który to jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury i często na diagramach fazowych bywa zestawiany z długością polimeru jako χN . *Warstwy* (rys. 2.2a), nazywane także *lamelami* (oznaczane skrótowo jako L) powstają w przypadku symetrycznych kopolimerów dwublokowych, czyli takich, w których objętość (długość) obu bloków jest porównywalna. Zwiększając stopniowo stosunek bloku A do B (lub B do A), uzyskujemy *cylindry* (C) (rys. 2.2b), a w przypadku najbardziej asymetrycznych łańcuchów *sfery* (S) (rys. 2.2c). Poza klasycznymi nanofazami w literaturze można spotkać jeszcze kilka innych, wśród których wymienić należy żyroid (G), mikrofazę o strukturze podwójnego diamentu (OBDD), perforowane warstwy (PL), a także strukturę z grupy przestrzennej O^{70} . O ile wy-



Rysunek 2.2: Nanostruktury klasyczne uzyskane podczas symulacji kopolimerów dwublokowych: a) warstwy, b) cylindry HEX, c) sfery BCC.

stępowanie trzech klasycznych faz na diagramie fazowym stopu kopolimerów dwublokowych zostało dość dobrze przebadane i potwierdzone, o tyle stabilność kolejnych struktur wzbudzała, a niekiedy ciągle wzbudza sporo wątpliwości. *Perforowane warstwy* uznane zostały za fazę metastabilną, która z czasem także ulega przemianie do fazy G [65, 66]. Jednak ostatnie badanie metodą symulacji komputerowych z wykorzystaniem techniki symulacji równoległych (*ang. parallel tempering*) pokazały, że faza ta jest stabilna w bardzo wąskim obszarze diagramu fazowego, na granicy przejścia porządek-nieporządek (*ang. order-disorder transition, ODT*) oraz pomiędzy fazą G a L [11]. Najnowsze badania eksperymentalne i teoretyczne pokazały także, że nowa struktura (grupa symetrii $Fddd$, O^{70}) o niekubicznej i potrójnie periodycznej symetrii została odkryta i uznana za stabilną w bardzo wąskim obszarze diagramu fazowego kopolimerów dwublokowych. Mikrofaza ta występuje poniżej struktury G, pomiędzy fazą cylindryczną a lamelarną [67, 68, 69, 70, 71, 72].



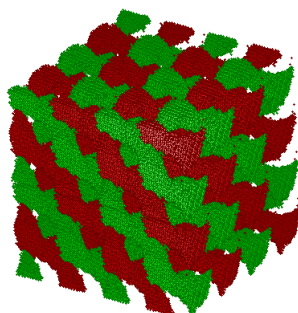
Rysunek 2.3: Faza żyroidalna uzyskana podczas symulacji kopolimeru dwublokowego: a) dwie składowe ciągle (pokazano w odmiennych kolorach) b) pierwsza składowa c) druga składowa cągła.

Ciągłe struktury sieciowe rozciągają się w trójwymiarowej przestrzeni dzieląc ją na kil-

ka rozseparowanych składowych [73]. Fazy te może cechować m.in. szczególna wytrzymałość mechaniczna, odporność na działanie sił zewnętrznych, czy też lepsze przewodnictwo niż w przypadku wspomnianych nanostruktur klasycznych. Dzięki temu wzbudzają one spore zainteresowanie naukowców, którzy wymyślają wiele potencjalnych zastosowań dla tych nanostruktur, m.in. w materiałach porowatych, w bateriach słonecznych, ogniwach paliwowych, czy kryształach fotonicznych. Obecnie zidentyfikowano szereg ciągłych struktur sieciowych powstających w procesie samoorganizacji polimerów, m.in. gęstych stopów polimerowych, roztworów polimerowych, czy mieszanin polimerowych. Jednym z parametrów pozwalających scharakteryzować fazę ciągłą jest podanie ilości połączeń (odnóg) każdego węzła (a) oraz najmniejszej ilości węzłów niezbędnej do utworzenia zamkniętej pętli w sieci (n). Notacja (n, a) stosowana przez Wellsa [74] została także wykorzystana przez Meulera i współpracowników w publikacji opisującej historię sieciowych nanostruktur powstających w kopolimerach blokowych [75], a także innych publikacjach poświęconych tego typu uporządkowanym przestrzennie fazom sieciowym, m.in. autorstwa Batesa [76] oraz Eppsa i współpracowników [77].

Najbardziej interesującą oraz najintensywniej badaną obecnie nanostrukturą jest *faza żyroidalna* (rys. 2.3 i 2.4). Struktura ta pierwszy raz została zaobserwowana dla kopolimerów blokowych w roku 1994, zarówno eksperymentalnie [78, 79], jak i teoretycznie [8]. W literaturze spotyka się wymiennie określenie struktura żyroidu (G) lub podwójnego żyroidu. Wynika to z faktu, że pojęcie żyroidu pierwszy raz zostało użyte w kontekście powierzchni minimalnej opisanej matematycznie w 1970 roku przez Schoena [80] i nazywanej często *powierzchnią minimalną G Schoena*. Struktura żyroidalna jest przykładem periodycznej powierzchni minimalnej o symetrii kubicznej z grupy przestrzennej $I4_132 (Q^{214})$, gdzie Q oznacza komórkę kubiczną, a liczba określa numer jednej z 230 grup przestrzennych), która utworzona jest z jednej ciągłej składowej przeplatającej trójwymiarową przestrzeń. Struktura żyroidalna występująca w przypadku kopolimerów dwublokowych to podwójny żyroid złożony z dwóch powierzchni *G Schoena* przeplatających się spiralnie w przestrzeni w taki sposób, że są odizolowane od siebie poprzez macierz utworzoną z elementów odmiennego typu. Jest to potrójnie periodyczna struktura kubiczna opisana siecią $(10, 3)$ w notacji (n, a) , należąca do grupy przestrzennej $Ia\bar{3}d (Q^{230})$. W chwili obecnej faza G uznawana jest za stabilną dla stopu kopolimeru dwublokowego i umiejscowiona na diagramie fazowym pomiędzy strukturą lamelarną a fazą cylindryczną [8, 78]. Dla struktury żyroidalnej przewiduje się wiele potencjalnych zastosowań podobnie jak w przypadku innych struktur ciągłych, m.in. ze względu na lepszą wytrzymałość oraz większe przewodnictwo elektryczne. Obserwowana jest ona nie tylko w przypadku klasycznych (niejonowych) kopolimerów blokowych, ale także w przypadku polielektrolitów [13, 48] oraz cienkich warstw polimerowych [81]. Poza tym faza G cechuje się pięknym i specyficznym kształtem, który jest wykorzystywany w wielu komputerowych dziełach artystycznych. Warto także wspomnieć o tego typu strukturze pojawiającej się w przyrodzie, chociażby na skrzydłach motyli, gdzie jest ona odpowiedzialna za piękne kolorystyczne efekty ubarwienia motyli [82]. Kolejnym przykładem wykorzystania fazy dwuciągłej w codziennym życiu są badania prowadzone nad procesem powstawania fazy żyroidalnej w roztworach i cieczach amfifilowych [83]. Ponad sześć tysięcy procesorów i 17 teraflopów mocy obliczeniowej to liczby charakteryzujące projekt badawczy *TeraGyroid*, którego jednym z celów w 2004 roku było zbadanie jak poprawić wypływanie ketchupu z butelki.

Struktura podwójnego diamentu (OBDD - ang. ordered bicontinuous double diamond)



Rysunek 2.4: Faza żyroidalna uzyskana podczas symulacji kopolimeru dwublokowego. Rysunek przedstawia dwie ciągłe składowe zaznaczone różnymi kolorami w pudełku symulacyjnym, które powielono trzykrotnie w każdym kierunku.

Tabela 2.1: Przykładowe struktury sieciowe w kopolimerach blokowych.

Nazwa	Skrót	Grupa	Symetria	Typ sieci (n, a)
pojedynczy żyroid	G Schoen	Q^{214}	$I4_132$	(10,3)
żyroid	G	Q^{230}	$Ia\bar{3}d$	(10,3)
”core-shell” żyroid	G_{CS}	Q^{230}	$Ia\bar{3}d$	(10,3)
dwuciągły podwójny diament	OBDD	Q^{224}	$Pn\bar{3}m$	(6,4)
Fddd	-	O^{70}	$Fddd$	(10,3)
Pnna	-	O^{52}	$Pnna$	(10,3)
koszmar hydraulika	PN	O^{229}	$Im\bar{3}m$	(4,6)

jest przykładem potrójnie periodycznej, kubicznej struktury ciągłej (grupa przestrzenna $Pn\bar{3}m$, Q^{224}), minimalizującej powierzchnię kontaktu niekompatybilnych segmentów polimeru w przypadku, gdy ułamek objętościowy jednego ze składników wynosi od około 0.27 do 0.38. Pierwszy raz została zaobserwowana przez E. L. Thomasa w 1986 dla kopolimerów gwiazdzistych [84]. Jest to także pierwsza ze struktur dwuciągłych odkryta dla kopolimerów dwublokowych, która została wstępnie zidentyfikowana przez H. Hasegawę i współpracowników w 1987 roku [85]. Kolejne badania doprowadziły jednak do wniosku, że w obszarze silnej segregacji jest to struktura metastabilna, co potwierdziły m.in. badania A. E. Likhtmana i współpracowników [86]. Struktura OBDD w notacji (n, a) reprezentowana jest przez sieć (6, 4), co oznacza, że składa się z węzłów posiadających 4-krotne rozgałęzienie, a liczba takich węzłów niezbędna do zamknięcia pętli wynosi 6. Jak można zauważyć fazy G i OBDD są strukturami kubicznymi, a zasadniczą różnicą pomiędzy nimi jest właśnie ilość rozgałęzień w węzłach tworzących sieć. Faza Q^{224} uznawana jest obecnie w przypadku kopolimerów dwublokowych za metastabilną, która ulega przekształceniu z czasem do nanostruktury żyroidalnej.

Struktury ciągłe z grup przestrzennych Q^{230} , O^{70} oraz Q^{224} związane z badaniami zachowania fazowego stopów kopolimerów dwublokowych nie wyczerpują pełnego wachlarza struktur ciągłych uzyskiwanych dla kopolimerów blokowych. Prowadzi się badania procesu samoorganizacji kopolimerów blokowych o bardziej złożonej mikroarchitekturze, z czego naj-

lepiej przebadaną grupą poza kopolimerami dwublokowymi są kopolimery trójblokowe (ABC). Dodanie dodatkowego, trzeciego bloku do łańcucha polimerowego znacząco wzbogaca zbiór nanostruktur powstających w procesie separacji mikrofazowej. Otrzymuje się szereg nanofaz będących połączeniem trzech klasycznych struktur, jak chociażby połączenie warstw i cylindrów lub warstw i sfer [76]. Diagram fazowy kopolimerów trójblokowych zawiera także dodatkowe fazy ciągłe, które nie występowały dla opisywanych wcześniej dibloków. Pierwszą strukturą ciągłą odkrytą dla trójbloków była faza podwójnego diamentu, określana tutaj strukturą potrójnie ciągłą (OTDD, *ang. ordered tricontinuous double diamond*) [87, 88] ze względu na fakt, że dwie składowe ciągłe zbudowane są z odmiennych chemicznie merów (np. A i B) i zanurzone w macierzy typu C. Dalsze badania wykazały podobnie jak w przypadku dibloków, że faza ta jest metastabilna, a zidentyfikowana wcześniej struktura jest fazą z grupy Q^{214} , którą nazwano naprzemiennym żyroidem (*ang. alternating gyroid*) ponieważ każda z dwóch powierzchni minimalnych *G Schoena* zbudowana jest z innego typu segmentów. Kolejne badania kopolimerów trójblokowych doprowadziły do odkrycia innej odmiany struktury żyroidalnej z grupy przestrzennej Q^{230} , o angielskiej nazwie *Core-Shell Gyroid* [89]. Struktura ta jest podobna do fazy żyroidalnej dla dibloków, a jedyną różnicą są powłoki typu C otaczające dwie ciągłe, odizolowane składowe typu A. Całość osadzona jest w macierzy typu B, tworząc pięć niezależnych składowych. Jeszcze przed odkryciem pierwszej struktury niekubicznej dla kopolimerów dwublokowych, faza *Fddd* złożona z trzech niezależnych składowych zbudowanych z odmiennych chemicznie elementów została odkryta dla kopolimerów trójblokowych ABC [77]. Również inna niekubiczna struktura ciągła została zauważona podczas badań nad kopolimerami trójblokowymi przez E. W. Cochran i F. S. Batesa [90]. Jest to struktura oparta o sieć rombowa (10, 3) z grupy przestrzennej *Pnna* (O^{52}).

Roztwory polimerowe oraz mieszaniny kopolimerów dwublokowych i trójblokowych z homopolimerami pozwalają także na uzyskiwanie wielu faz ciągłych [91, 92]. Wprowadzenie do układu dodatkowego elementu w postaci homopolimeru wpływa na stabilność struktur sieciowych [93, 94, 95]. W przypadku czystych stopów polimerowych wszystkie stabilne struktury zbudowane były w oparciu o sieci węzłów zawierających trzy rozgałęzienia. Badania mieszanin polimerowych potwierdziły stabilność fazy podwójnego diamentu zawierającej 4-krotne węzły oraz nowej fazy, niespotykanej w czystych stopach polimerowych, zbudowanej z 6-krotnych węzłów i nazywanej koszmarem hydraulika (*ang. plumber's nightmare*). Struktura ta należy do grupy przestrzennej *Im3m* (Q^{229}). Także kopolimery blokowe zamknięte w cienkiej warstwie wykazują zdolność do samoorganizacji w rozmaite nanofazy. Jak wspomniano wcześniej dodatkowym czynnikiem wpływającym na proces separacji mikrofazowej jest w tym przypadku grubość warstwy oraz oddziaływanie polimeru z interfejsem. W zależności od tych parametrów możliwe jest uzyskanie podobnych faz jak w przypadku polimerów w przestrzeni nieograniczonej. Przykładowo, dla kopolimerów dwublokowych obserwowano warstwy ułożone równoległe i prostopadle do interfejsu, fazę heksagonalnie upakowanych dysków, a także strukturę żyroidalną w zależności od grubości warstwy [81]. W przypadku kopolimerów trójblokowych A. Knoll i inni [96] otrzymali m.in. warstwy oraz cylindry w zależności od grubości filmu.

Na podstawie tego krótkiego przeglądu nanostruktur otrzymywanych dla wybranych mikroarchitektur kopolimerów blokowych można zauważyć, że zjawisko spontanicznej separacji mikrofazowej jest zagadnieniem niezwykle interesującym, a bogactwo uzyskiwanych nanofaz duże. Niewielka zmiana mikroarchitektury może znacząco wpłynąć na zachowanie fazowe ukła-

du. Dlatego niezbędne wydają się kolejne badania, dzięki którym możliwe stanie się jeszcze lepsze zrozumienie procesu separacji mikrofazowej, co w przyszłości przyczyni się do odkrywania nowych materiałów polimerowych o przydatnych własnościach.

2.2 Metody badań

Od około 1920 roku, kiedy to H. Staudinger wprowadził pojęcie makrocząsteczek, rozpoczął się rozwój metod badawczych, które pozwalają na analizę własności materiałów polimerowych. Podobnie jak w przypadku większości nauk przyrodniczych, wyróżnić możemy metody eksperymentalne i teoretyczne, do których w późniejszym czasie dołączyły symulacje komputerowe. Są to wzajemnie uzupełniające się metody, dzięki którym jesteśmy w stanie poznawać, analizować i zrozumieć własności materiałów polimerowych, w tym m.in. zjawisko separacji mikrofazowej.

W badaniach eksperymentalnych stosuje się szereg technik pozwalających na badanie własności materiałów polimerowych, wyznaczenie granicy przejścia porządek-nieporządek oraz typu nanostruktur uzyskanych w wyniku samoorganizacji. Wymienić należy m.in. metody spektroskopowe, polegające na rejestrowaniu i analizie widm powstających w wyniku oddziaływania różnego rodzaju promieniowania, zarówno fal jak i cząstek, na materię. Istnieje szereg odmian tej techniki badawczej wykorzystywanych w laboratoriach, wśród których wymienić można m.in. *spektroskopie magnetycznego rezonansu jądrowego* (NMR, *ang. nuclear magnetic resonance*). Metoda ta wykorzystywana jest w materiałach polimerowych do badania stopnia krystaliczności, oznaczania przejść fazowych, wyznaczenia temperatur charakterystycznych, ułamka objętościowego merów w kopolimerach, struktury chemicznej polimeru, a także poziomu sulfonowania w układach sulfonowanych. Innym przykładem jest małokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (SAXS, *ang. small angle X-ray scattering*) stosowane do badania próbek polimerowych w postaci niekrystalicznej. Metoda ta umożliwia m.in. wyznaczenie odległości oraz grubości w fazie lamelarniej, a także identyfikację powstałej nanostruktury oraz jej przestrzennego uporządkowania. Innym przykładem technik rozproszeniowych jest małokątowe rozpraszanie neutronów (SANS, *ang. small-angle neutron scattering*). Spośród metod służących do analizy struktury powierzchni próbki polimerowej wymienić można m.in. elektronowy mikroskop transmisyjny (TEM, *ang. transmission electron microscope*), pozwalający m.in. na uzyskanie obrazu otrzymanych w procesie separacji mikrofazowe nanostruktur. Wymienione metody stanowią jedynie przykłady technik doświadczalnych stosowanych do badania własności materiałów, które wykorzystywane były m.in. w badaniach eksperymentalnych kopolimerów sulfonowanych do których wyniki opisanych tu symulacji nawiązują.

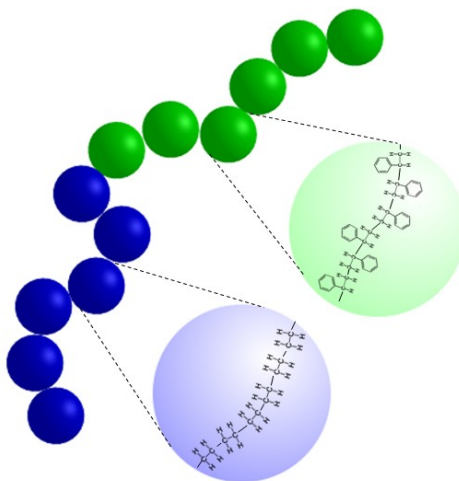
Istnieje także szereg modeli pozwalających w sposób analityczny, a częściej w połączeniu z metodami numerycznymi na badanie własności polimerów. Wymienić wśród nich należy chociażby sieciowe podejście teorii Flory-Hugginsa, a także zapoczątkowane przez S. F. Edwardsa rozważania z wykorzystaniem metod pola średniego. Poniżej opisano wybrane metody teoretyczne wykorzystywane m.in. do badania zjawiska samoorganizacji kopolimerów blokowych, natomiast w rozdziale 3.1 opisano symulacje komputerowe, które stanowiły podstawowe narzędzie badawcze układów kopolimerowych opisanych w tej pracy.

2.2.1 Model łańcucha

Podejście gruboziarniste

Istotnym elementem zarówno metod teoretycznych, jak i omówionych w następnej części symulacji komputerowych jest wybór odpowiedniego modelu. W zależności od jego konstrukcji możliwe jest badanie własności układu w różnej skali. Wykorzystanie modelu uwzględniającego szczegółową budowę makrocząstek wydaje się w pierwszym podejściu najbardziej właściwym wyborem, jednak ze względu na olbrzymią liczbę atomów wchodzących w skład makrocząsteczki, tego typu rozwiązanie okazuje się często zbyt skomplikowane do analizy zarówno analitycznie, jak i z wykorzystaniem symulacji komputerowych. Wiele własności makroskopowych polimerów jest niezależnych od szczegółowej budowy makrocząsteczki, dlatego pominięcie ich maksymalnie jak tylko jest to możliwe jest uzasadnione. Uzyskane przy pomocy takiego modelu własności są uniwersalne dla zadanej klasy łańcuchów polimerowych.

W podejściu określanym mianem *modelu gruboziarnistego* dokonujemy procedury renormalizacji łańcucha, w której pominięte zostają szczegóły budowy chemicznej pojedynczych monomerów poprzez wprowadzenie nowego, gruboziarnistego segmentu (rys. 2.5). Najczęściej stosuje się podejście w którym grupa monomerów zastępowana jest przez segment, jednakże w najbardziej skrajnym przypadku pojedynczy segment zastępuje całą makrocząsteczkę. Tak skrajna renormalizacja jest stosowana rzadko, m.in. w badaniach roztworów polimerowych [97, 98]. Oddziaływania pomiędzy elementami modelu gruboziarnistego powinny uwzględniać uśrednione oddziaływania pomiędzy poszczególnymi atomami wchodzącymi w skład segmentu. Ilość monomerów zastępowana przez pojedynczy segment powinna być równa



Rysunek 2.5: Idea modelu gruboziarnistego kopolimeru dwublokowego A-B na przykładzie poli(styren-etylen) (PS-PE).

długości persystentnej (ang. *persistent length*, l_p). Jest to dystans powyżej którego w rzeczywistym polimerze następuje zanik korelacji pomiędzy wiązaniami:

$$l_p = s_p b, \quad (2.1)$$

gdzie s_p to *persystentny segment* (ang. *persistent segment*) - ilość wzajemnie skorelowanych merów, a b to długość wiązania. W przypadku idealnie giętkiego łańcucha $l_p = b$ ponieważ brak jest jakichkolwiek korelacji pomiędzy kolejnymi wiązaniami polimeru. Każdy odpowiednio długi rzeczywisty polimer można zastąpić modelem łańcucha idealnie giętkiego poprzez renormalizację do modelu gruboziarnistego. Wprowadzony w ten sposób łańcuch o długości N_r , będzie zbudowany z segmentów powiązanych nieskorelowanymi wiązaniami o długości b_k , zwanej *długością statystycznego segmentu Kuhna* (ang. *Kuhn length*) [99]. Aby tak stworzony łańcuch miał statystycznie te same właściwości co rzeczywisty polimer o długości N muszą być spełnione następujące warunki:

$$N_r b_k = R_{max}, \quad (2.2)$$

$$N_r b_k^2 = N b^2 \quad (2.3)$$

Podstawiając wyrażenie $b_k = \frac{R_{max}}{N_r}$ do równania 2.3 otrzymujemy wzór na długość zrenormalizowanego łańcucha opisaną wzorem:

$$N_r = \frac{R_{max}^2}{N b^2}. \quad (2.4)$$

Podobnie podstawiając wyrażenie $N_r = \frac{R_{max}}{b_k}$ otrzymujemy wzór na długość statystycznego segmentu Kuhna:

$$b_k = \frac{N b^2}{R_{max}}. \quad (2.5)$$

Jak zostanie pokazane w dalszej części podejście gruboziarniste wykorzystywane jest we wszystkich opisywanych tutaj modelach, a także zostało zastosowane w symulacjach przedstawionych w tej pracy.

Łańcuch idealnie giętki

Najprostszym podejściem opisu łańcucha polimerowego jest *łańcuch idealnie giętki*, którego matematycznym odpowiednikiem jest *model błędzenia losowego* (RW, ang. *random walk*) [100]. W modelu tym każde wiązanie polimeru opisane wektorem \mathbf{r}_i można interpretować jako pojedynczy krok o długości b bądź to w dowolnym kierunku przestrzeni, gdy mamy do czynienia z modelem ciągłym, bądź w wybranym spośród z kierunków sieci, w przypadku błędzenia po sieci. Wektor \mathbf{R} łączący pierwszy segment polimeru umiejscowiony w początku układu współrzędnych z ostatnim elementem łańcucha opisany jest wzorem:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (2.6)$$

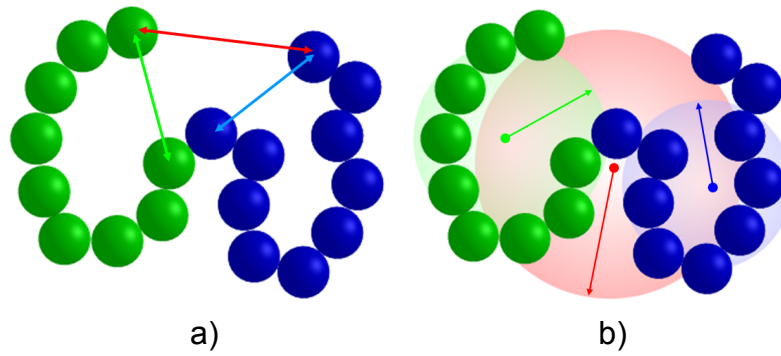
Długość wektora \mathbf{R} oznaczana jako R może przyjmować wartości od 0 do $R_{max} = N b$, gdzie R_{max} to *długość konturowa* polimeru opisująca długość maksymalnie rozciągniętego łańcucha. Ponieważ wszystkie kierunki, które mogą przybierać poszczególne wektory \mathbf{r}_i są jednakowo prawdopodobne, stąd średnia długość wektora \mathbf{R} jest równa 0, $\langle R \rangle = 0$. Bardziej odpowiednim parametrem opisującym rozpiętość polimeru w przestrzeni jest średni kwadrat długości wektora \mathbf{R} równy:

$$\langle R^2 \rangle = N b^2. \quad (2.7)$$

Z powyższego równania wynika zatem, że średnia rozpiętość łańcucha idealnie giętkiego jest proporcjonalna do pierwiastka z długości polimeru, $\langle R \rangle \propto N^{1/2}$. Wielkością opisującą objętość łańcucha polimerowego i częściej stosowaną w powiązaniu z badaniami eksperymentalnymi jest *promień żyrcji* polimeru (*ang. radius of gyration*) wyrażony wzorem:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{SM})^2 \rangle, \quad (2.8)$$

gdzie $\mathbf{R}_{SM} = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \mathbf{R}_m$ to środek masy polimeru.



Rysunek 2.6: Parametry strukturalne na przykładzie kopolimeru dwublokowego A-B: a) odległość koniec-koniec całego łańcucha (czerwony) oraz poszczególnych bloków A i B (zielony, niebieski), b) promień żyrcji całego łańcucha (czerwony) oraz poszczególnych bloków A i B (zielony, niebieski).

Chcąc obliczyć funkcję rozkładu prawdopodobieństwa, że łańcuch polimerowy o długości N będzie miał rozpiętość równą R najlepiej rozpocząć od analizy przypadku jednowymiarowego, w którym błędzenie odbywa się wzdłuż osi X z jednakowym prawdopodobieństwem w kierunku dodatnim lub ujemnym. Prawdopodobieństwo $P(R, N)$ przebycia dystansu R wykonując N kroków maleje wraz z odległością w jednakowy, symetryczny sposób w obu kierunkach, począwszy od największej wartości dla $R = 0$, równej jedności, aż do najmniejszej, osiągniętej po zajściu na maksymalną odległość równą R_{max} . Rozkład opisujący tego typu zależność dla dużych N ma charakter rozkładu normalnego, nazywanego inaczej rozkładem Gaussa i przyjmuje następującą postać w przestrzeni jednowymiarowej [100]:

$$P(R, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle R^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{R^2}{2 \langle R^2 \rangle}\right). \quad (2.9)$$

Ponieważ każdy z kierunków błędzenia losowego jest niezależny i tak samo prawdopodobny, to można wykorzystać powyższe rozwiązanie do wyznaczenia funkcji rozkładu prawdopodobieństwa dla przypadku trójwymiarowego ($D = 3$) lub w ogólności dla przypadku D -wymiarowego [100]:

$$P_D(R, N) = \left(\frac{D}{2\pi \langle R^2 \rangle}\right)^{\frac{D}{2}} \exp\left(-\frac{DR^2}{2 \langle R^2 \rangle}\right). \quad (2.10)$$

Łańcuch idealnie giętki jest przykładem prostego modelu opisującego własności polimeru jednak nie odzwierciedlającym wielu podstawowych cech rzeczywistego polimeru, m.in. ograniczeń związanych z kątami pomiędzy poszczególnymi wiązaniami, czy *efektu wyłączonej objętości* (ang. *excluded volume*). Istnieje kilka podejść, które pozwalają uwzględnić wymienione własności, m.in. model *łańcucha z ustalonymi kątami walencyjnymi i rotacją swobodną*, który zakłada stałą wartość kąta pomiędzy sąsiednimi wiązaniami (θ) oraz dowolną, losową wartość kąta rotacji wiązania (φ). Dodając do tego modelu warunek, że kąty θ mogą przyjmować wartości bardzo małe, otrzymujemy model *łańcucha "worm-like"*, w którym pojedyncze wiązanie zmienia nieznacznie kierunek łańcucha, nadając mu lokalną sztywność. W modelu *polimeru z zahamowaną rotacją wewnętrzną* dodatkowo uwzględniono warunek związany z kątami rotacji wiązania (φ). Mogą one przyjmować wartości z przedziału $(0; 2\pi)$ z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do czynnika Boltzmana, $\exp\left(\frac{-U(\varphi)}{k_B T}\right)$. We wszystkich trzech wspomnianych modelach niesieciowych, pomimo nałożenia pewnych warunków ograniczających wartość kąta pomiędzy sąsiednimi wiązaniami, dla dostatecznie długiego łańcucha średnia wartość odległości końców polimeru jest proporcjonalna do długości polimeru ($\langle R \rangle \propto N^{1/2}$).

W przypadku łańcucha polimerowego możemy mówić o dwóch rodzajach oddziaływań, bliskiego i dalekiego zasięgu. *Oddziaływania bliskiego zasięgu* dotyczą interakcji pomiędzy segmentami położonymi blisko względem siebie wzdłuż łańcucha. *Oddziaływania dalekiego zasięgu* dotyczą interakcji pomiędzy segmentami dowolnie oddalonymi od siebie wzdłuż łańcucha, ale położonymi blisko siebie w przestrzeni. Pierwsze z nich nie zapewniają efektu wyłączonej objętości. Zapobiegają one jedynie sytuacji w której wiązanie \mathbf{r}_{n+1} nie może być skierowane przeciwieństwo do wektora \mathbf{r}_n . Dodanie oddziaływań bliskiego zasięgu do modelu łańcucha idealnie giętkiego nie wpływa na skalowanie średniego kwadratu odległości końców polimeru w funkcji długości łańcucha. Własności polimeru uwzględniającego oddziaływania dalekiego zasięgu (efekt wyłączonej objętości) można opisać wykorzystując matematyczny *model błędzenia losowego z unikaniem*, zwany także *samowykluczającym się błędzeniem losowym* (SAW, ang. *self-avoiding walk*). Podobnie jak w przypadku modelu łańcucha idealnie giętkiego zakładamy polimer złożony z N wiązań o długości b każde, który zajmuje objętość V_p proporcjonalną do R^3 . Prawdopodobieństwo znalezienia się dwóch losowych monomerów o objętości V_m w tym samym miejscu przestrzeni proporcjonalne jest do wyrażenia $\frac{V_m}{R^3}$, a prawdopodobieństwo, że dwa przypadkowe segmenty nie będą się przykrywać opisane jest zależnością $1 - \frac{V_m}{R^3}$. Prawdopodobieństwo wystąpienia warunku wyłączonej objętości dla jednej pary losowo wybranych segmentów opisane jest wzorem [100]:

$$P_{EV}(R, N) \sim \exp\left(-\frac{N^2 V_m}{2R^3}\right). \quad (2.11)$$

Dla łańcucha z objętością wyłączoną prawdopodobieństwo, że drugi koniec znajdzie się w odległości z przedziału $\langle R; R + dR \rangle$ względem pierwszego końca można opisać następującym równaniem:

$$P_{SAW}(R, N)dR = P_{RW}(R, N) \times P_{EV}, \quad (2.12)$$

gdzie $P_{RW}(R, N)$ oznacza prawdopodobieństwo wystąpienia tej sytuacji dla łańcucha idealnie giętkiego i opisane jest równaniem [100]:

$$P_{RW}(R, N)dR = 4\pi R^2 dR \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2N b^2}\right). \quad (2.13)$$

Podstawiając wzór 2.11 oraz 2.13 do równania 2.12 otrzymujemy następującą zależność [100]:

$$P_{SAW}(R, N) \sim R^2 \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2V_m}{2R^3}\right), \quad (2.14)$$

której maksimum przypada dla

$$R^5 = \frac{N^3b^2V_m}{2} + \frac{2Nb^2R^3}{3}. \quad (2.15)$$

Dla $N \gg 1$ drugi element po prawej stronie powyższego wyrażenia można pominąć otrzymując następującą zależność długości wektora R od ilości kroków w modelu samowykluczającego się błądzenia losowego:

$$R \propto N^{\frac{3}{5}}, \quad (2.16)$$

która odbiega od $N^{\frac{1}{2}}$ dla modelu RW. Różnica ta jest efektem uwzględnienia w modelu oddziaływań dalekiego zasięgu. Dokładne badania pokazały, że wartość współczynnika ν w wyrażeniu $R \propto N^\nu$ jest równa $\nu = 0.5884$ [101].

Łańcuch gaussowski

Opisane dotychczas modele zakładały stałą długość wiązania, a odległość pomiędzy dwoma segmentami spełniała rozkład gaussowski przy założeniu, że są one dostatecznie oddalone od siebie. Model polimeru gaussowskiego zakłada natomiast, że rozkład normalny obowiązuje w dowolnej skali, nawet tej najmniejszej związanej z pojedynczym wiązaniem. Zastąpienie sztywnych wiązań o niezmienniej długości sprężynami o stałej sprężystości równej $\frac{3kT}{a^2}$ (gdzie a to średnia równowagowa długość wiązania) sprawia, że zarówno dowolny fragment łańcucha, jak i wiązanie pomiędzy sąsiednimi segmentami podlegają rozkładowi Gaussa i spełniają zależność 2.10. Podejście to mające charakter dyskretnego łańcucha gaussowskiego nazywane jest także w literaturze modelem "bead-spring" [102].

Bardziej wygodną formą opisu stosowaną w analizach teoretycznych jest model ciągłego polimeru gaussowskiego, w którym polimer jest reprezentowany przez ciągłą i elastyczną krzywą $\mathbf{r}(s)$, gdzie $s \in [0, N]$ to zmienna konturowa określająca położenie kolejnych segmentów wzdłuż polimeru. Energię potencjalną (hamiltonian Edwardsa) takiego ciągłego polimeru gaussowskiego możemy zapisać w postaci [99]:

$$U_0[\mathbf{r}] = \frac{3kT}{2b^2} \int_0^N ds \left| \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \right|^2, \quad (2.17)$$

gdzie $U_0[\mathbf{r}]$ jest funkcjonalem krzywej opisanej poprzez $\mathbf{r}(s)$. Sumę statystyczną takiego polimeru możemy zapisać z wykorzystaniem całki funkcjonalnej ($\int \mathcal{D}\mathbf{r}$) w następującej formie [99]:

$$\mathcal{Z}_0 = \int \mathcal{D}\mathbf{r} \exp\left(-\frac{U_0[\mathbf{r}]}{kT}\right). \quad (2.18)$$

W równaniu tym określanym także miarą Wienera, $\mathbf{r}(s)$ można porównać do położenia cząstki Browna w czasie s . Prawdopodobieństwo znalezienia się końca łańcucha o długości $s + \Delta s$ w odległości \mathbf{r} od początku układu można zapisać wykorzystując wiedzę na temat położenia segmentu opisanego poprzez s [99]:

$$p_0(\mathbf{r}, s + \Delta s) = \int d(\Delta\mathbf{r}) \Phi(\Delta\mathbf{r}; \mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}) p_0(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, s), \quad (2.19)$$

gdzie $\Phi(\Delta\mathbf{r})$ to prawdopodobieństwo przemieszczenia się $\Delta\mathbf{r}$ startując z $\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}$ o Δs wzdłuż krzywej s , które ma charakter gaussowski [99]:

$$\Phi(\Delta\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2 \Delta s}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3|\Delta\mathbf{r}|^2}{2b^2 \Delta s}\right). \quad (2.20)$$

Równanie całkowe określające funkcję dystrybucji prawdopodobieństwa ciągłego łańcucha gaussowskiego (równ. 2.19) można zapisać w formie równania różniczkowego cząstkowego, znanego z teorii prawdopodobieństwa jako równanie Fokkera-Plancka [99]:

$$\frac{\partial}{\partial s} p_0(\mathbf{r}, s) = \frac{b^2}{6} \nabla^2 p_0(\mathbf{r}, s). \quad (2.21)$$

Wyrażenie to ma postać równania dyfuzji ze współczynnikiem dyfuzji równym $b^2/6$, którego rozwiązanie przy założeniu warunku początkowego $p_0(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ jest równe [99]:

$$p_0(\mathbf{r}, s) = \left(\frac{3}{2\pi s b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3|r|^2}{2s b^2}\right). \quad (2.22)$$

Warto zauważyć, że gdy rozważymy skalę większą od pojedynczego segmentu to powyższe równanie jest zgodne z równaniem 2.10 opisującym dystrybucję segmentów w łańcuchu idealnie giętkim.

Uogólniając powyższy model łańcucha gaussowskiego możemy rozważyć pojedynczy polimer umieszczony w zewnętrznym polu $\omega(\mathbf{r})$, działającym na poszczególne segmenty tego łańcucha. W takim przypadku funkcję dystrybucji możemy zapisać w analogicznej do równania 2.19 formie [99]:

$$p(\mathbf{r}, s + \Delta s; [\omega]) = \exp[-\Delta s \omega(\mathbf{r})] \int d\mathbf{r}' \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') p(\mathbf{r}', s; [\omega]), \quad (2.23)$$

gdzie $\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Powyższe równanie można przekształcić także do równania Fokkera-Plancka (z warunkiem początkowym równym $p(\mathbf{r}, 0; [\omega]) = 1$) rozwijając je obustronnie w szereg Taylora [99]:

$$\frac{\partial}{\partial s} p(\mathbf{r}, s; [\omega]) = \frac{b^2}{6} \nabla^2 p(\mathbf{r}, s; [\omega]) - \omega(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}, s; [\omega]). \quad (2.24)$$

Równanie to, nazywane także zmodyfikowanym równaniem dyfuzji, opisuje zachowanie pojedynczego łańcucha gaussowskiego w zewnętrznym polu. Jak zostanie pokazane w kolejnej części dotyczącej gęstych układów polimerowych pole to będzie interpretowane jako pochodzące od otaczających łańcuch innych makrocząsteczek polimerowych.

Przedstawione do tej pory rozważania dotyczyły pojedynczego łańcucha polimerowego, czyli przypadku silnie rozcieńczonego roztworu polimerowego, w którym makrocząsteczki nie przenikają się. Sytuacja w przypadku gęstych roztworów oraz stopów polimerowych, w których polimery przenikają się wzajemnie powinna być bardziej skomplikowana. Jak się jednak okazuje wygląda to zupełnie odwrotnie, co po raz pierwszy wykazał Flory [103]. Zgodnie z przedstawionym przez niego twierdzeniem polimery w gęstych układach wykazują cechy łańcucha gaussowskiego, dlatego model ten pomimo, że nie uwzględnia efektu wyłączonej objętości, okazuje się przydatny do badania własności gęstych układów polimerowych.

2.2.2 Teoria Flory-Hugginsa

Na początku lat czterdziestych dwudziestego wieku P. J. Flory oraz M. L. Huggins zaproponowali stosunkowo prosty sposób badania własności układów polimerowych oparty o model sieciowy oraz przybliżenie pola średniego [104]. Ze względu na zastosowanie pola średniego metoda ta daje poprawne wyniki dla gęstych układów polimerowych, w których fluktuacje są małe. Istotnym elementem opisywanej teorii jest energii swobodna mieszania (F_m) będąca w przypadku układu dwuskładnikowego różnicą energii układu jednorodnie wymieszanego (F_{mix}) oraz sumy energii swobodnych układów idealnie rozseparowanych (F_{sep}), co można zapisać następującym równaniem:

$$F_m = F_{mix} - F_{sep}. \quad (2.25)$$

W przypadku mieszaniny dwuskładnikowej złożonej z n_A elementów typu A oraz n_B typu B umieszczonych na sieci (zawierającej $n = n_A + n_B$ wypełnionych węzłów) ułamek objętościowy elementów A wynosi $\phi_A = \frac{n_A}{n} = \phi$, a elementów B jest równy $\phi_B = \frac{n_B}{n} = (1 - \phi)$ (przy założeniu, że układ jest nieściśliwy, $\phi_A + \phi_B = 1$). W ujęciu termodynamicznym energia ta może być wyrażona także w następującej postaci:

$$F_m = E_m - TS_m, \quad (2.26)$$

gdzie E_m to energia oddziaływań pomiędzy składnikami typu A i B w trakcie mieszania, a S_m to entropia związana ze zmianą konfiguracji układu. Możemy rozważyć dwa przypadki, pierwszy określany mianem atermicznego, w którym brak jest oddziaływań ($E_m = 0$) oraz drugi, w którym istnieją oddziaływania pomiędzy każdą parą merów ($E_m \neq 0$) opisane parametrem ϵ_{ij} , gdzie i, j mogą przyjmować jedną z dwóch wartości A lub B .

Aby znaleźć wyrażenie na energię oddziaływań E_m należy wyznaczyć wartość energii oddziaływań układu jednorodnie wymieszanego (E_{mix}) oraz rozseparowanego (E_{sep}), których różnica jest równa [103]:

$$E_m = zn\phi_A\phi_B \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right]. \quad (2.27)$$

W powyższym wzorze wyrażenie $\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ można zastąpić efektywnym parametrem ϵ , który jest związany z temperaturą efektywnym parametrem oddziaływań Flory'ego χ w następujący sposób [103]:

$$\chi = \frac{z\epsilon}{k_B T} = \frac{z}{k_B T} \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right) \quad (2.28)$$

Uwzględniając powyższe zależności wzór 2.27 możemy zapisać w następującej postaci:

$$E_m = nk_B T \chi \phi_A \phi_B. \quad (2.29)$$

Entropia układu wyrażona jest wzorem $S = k_B \ln \Omega$, gdzie Ω to ilość możliwych konfiguracji układu. Wyznaczając różnicę entropii układu jednorodnie wymieszanego (S_{mix}) oraz rozseparowanego (S_{sep}) otrzymujemy następujące równanie na entropię mieszania [103]:

$$S_m = -nk_B [\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B]. \quad (2.30)$$

Wracając do równania 2.26 i podstawiając do niego wyrażenia na energię oddziaływań (równ. 2.29) oraz entropię (równ. 2.30) otrzymujemy wzór:

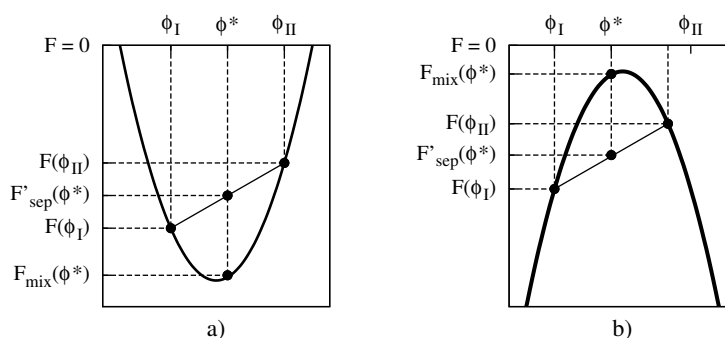
$$F_m = nk_B T (\phi_A \ln(\phi_A) + \phi_B \ln(\phi_B) + \chi \phi_A \phi_B) \quad (2.31)$$

$$= nk_B T f_m, \quad (2.32)$$

gdzie f_m to energia swobodna mieszania na jeden węzeł sieci. W analogiczny sposób możemy rozważać przypadek roztworu polimerowego czy też mieszaniny polimerowej otrzymując [100]:

$$F_m = nk_B T \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) + \phi(1-\phi)\chi \right], \quad (2.33)$$

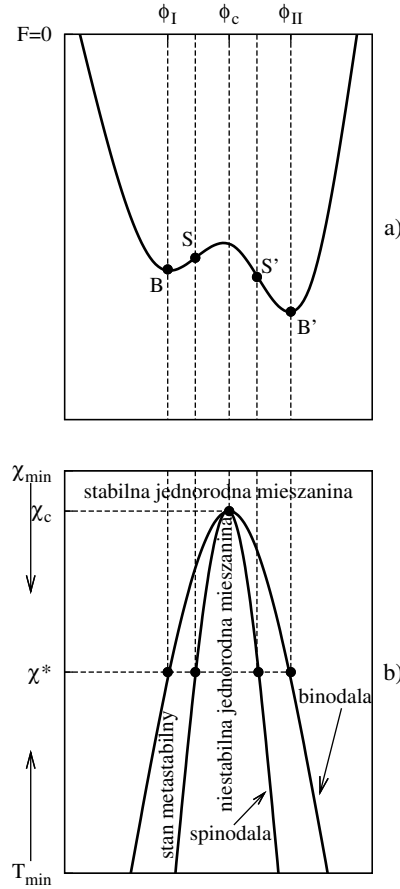
w którym N_A i N_B to odpowiednio długości polimerów A i B, a ϕ to ułamek objętościowy polimerów typu A.



Rysunek 2.7: Energia swobodna mieszania dla: a) $\chi > \chi_C$ - faza jednorodnie wymieszana stabilna, b) $\chi < \chi_C$ - faza jednorodnie wymieszana niestabilna.

Na podstawie analizy krzywej energii swobodnej ($F_{mix}(\phi^*)$) możemy określić stabilność fazy jednorodnej (zawierającej co najmniej dwa składniki) [100, 105]. Gdy mieszalność obu składników jest nieograniczona to krzywa ta ma charakter wklęsły (krzywizna krzywej skierowana jest w dół) jak pokazano na rys. 2.7a. Na wykresie tym widać, że energia swobodna stanu rozseparowanego o przykładowym stężeniu ϕ^* jest wyższa od energii układu jednorodnie wymieszanego, co oznacza, że mieszanina jest stabilna. W sytuacji odwrotnej krzywa jest wypukła (krzywizna skierowana jest ku górze, rys. 2.7b), a stan jednorodny ma energię wyższą i jest niestabilny, co powoduje spontaniczną separację układu na dwie fazy. Mieszalność składników jest uzależniona od wartości parametru χ , który zgodnie z równ. 2.28 jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury. Dla małych χ , w szczególności dla $\chi = 0$ dominujący wkład do energii swobodnej wnoszą efekty entropowe powodujące mieszalność układu. W obszarze niskich temperatur, gdy χ jest większe od pewnej krytycznej wartości χ_c dominujące okazują się oddziaływania pomiędzy elementami układu. Możliwe są jednak sytuacje odwrotne, w których jednorodne mieszaniny polimerowe są bardziej stabilne w niskich temperaturach, np. w przypadku mieszaniny poli(chlorku winylu) z poli(metakrylanem metylu).

W przypadku ograniczonej mieszalności składników kształt krzywej energii swobodnej może być bardziej złożony, a znak krzywizny przemienny jak pokazano na rysunku 2.8a. Analizując wykresy energii swobodnej dla poszczególnych wartości temperatury (lub parametru χ) można wyznaczyć dwie granice dzielące diagram fazowy (χ, ϕ) na trzy obszary. Pierwsza określana



Rysunek 2.8: Diagram fazowy (b) opisujący stabilność fazy jednorodnej w funkcji parametru χ oraz stężenia ϕ stworzony na podstawie przykładowej krzywej energii swobodnej dla danego χ^* (a). Strzałki oznaczają kierunek wzrostu parametrów χ oraz T .

mianem *binodali*, oddziela stabilny obszar jednofazowy od obszaru dwufazowego. Wyznacza się ją z warunku równości potencjałów wymiany μ dla poszczególnych faz tworzących układ rozseparowany [100, 105]:

$$\mu_{\phi_I} = \left[\frac{\partial F}{\partial \phi} \right]_{\phi_I} = \left[\frac{\partial F}{\partial \phi} \right]_{\phi_{II}} = \mu_{\phi_{II}}. \quad (2.34)$$

Nanosząc punkty spełniające to kryterium i odpowiadające lokalnym minimum energii swobodnej (np. punkty B i B' na wykresie 2.8a) na diagram fazowy otrzymujemy krzywą nazywaną *binodalą*. Druga z granic, nazywana *spinodalą* oddziela obszar dwufazowy metastabilny od obszaru dwufazowego stabilnego. Punkty tworzące tę granicę odpowiadają punktom przegięcia na wykresie energii swobodnej (np. punkty S i S' na wykresie 2.8a) dla danej wartości χ i wyznaczamy je na podstawie drugiej pochodnej [100, 105]:

$$\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} = 0. \quad (2.35)$$

Innymi słowy w obszarze metastabilnym $\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} > 0$, natomiast stabilnemu obszarowi dwufazowemu odpowiada warunek $\frac{\partial^2 F_{mix}}{\partial \phi^2} < 0$. Ponadto w niestabilnym obszarze pomiędzy binodalą

a spinodałą proces separacji fazowej zachodzi stopniowo poprzez zarodkowanie, w którym tworzone są nowe obszary faz zwiększające stopniowo swój rozmiar. Utworzenie zarodka wymaga pewnej energii aktywacji, a układ pozostaje stabilny względem niewielkich fluktuacji koncentracji. Natomiast w obszarze ograniczonym ramionami spinodali podział fazowy ma charakter *dekompozycji spinodalnej* zachodzącej spontanicznie i nie wymagającej do rozpoczęcia żadnej energii aktywacji. Układ jednofazowy jest niestabilny nawet względem niewielkich fluktuacji koncentracji. Obie krzywe, binodala i spinodala zbiegają się w jednym punkcie dla pewnej krytycznej wartości χ_c . Aby wyznaczyć ten punkt, będący ekstremum spinodali, konieczne jest spełnienie dwóch warunków. Pierwszy, który związany jest z istnieniem samej spinodali przedstawia równanie 2.35. Drugi warunek natomiast związany jest z wyznaczeniem ekstremum tej spinodali, czyli zerowaniem trzeciej pochodnej energii swobodnej, który będzie spełniony dla pewnej krytycznej wartości stężenia ϕ_c [100, 105]:

$$\frac{\partial^3 F_{mix}}{\partial \phi^3} = 0. \quad (2.36)$$

W przypadku mieszaniny dwóch typów polimerów o tej samej długości, $N = N_A = N_B$, wartość $\phi_c = 0.5$, a χ_c wynosi $2/N$.

2.2.3 Przybliżenie pola średniego

Badanie układu złożonego z wielu makrocząstek polimerowych wydaje się zagadnieniem o wiele bardziej skomplikowanym ponieważ należy uwzględnić oddziaływania pomiędzy poszczególnymi polimerami. Istnieje jednak przybliżenie oparte na *transformacji Hubbarda–Stratonovicha* w którym dokonuje się konwersji modelu opartego na cząstkach do modelu opisanego poprzez pola potencjałów. Metoda ta dla układów polimerowych została po raz pierwszy zaproponowana przez S. F. Edwardsa [106] i E. Helfanda [107]. Zakłada ona, że oddziaływania pomiędzy poszczególnymi polimerami zastępowane są poprzez oddziaływanie pojedynczego łańcucha z jednym lub kilkoma pomocniczymi polami. Pola te, pomimo że ich źródłem są inne makrocząsteczki układu można traktować jak zewnętrzne. Uwzględniając wspomniane wcześniej twierdzenie Flory'ego o gaussowskim charakterze łańcuchów w gęstych układach polimerowych, można zrozumieć znaczenie wspomnianego wcześniej modelu łańcucha gaussowskiego w zewnętrznym polu.

Sumę statystyczną w podejściu teorii pola możemy zapisać w postaci [99]:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\omega \exp(-H[\omega]), \quad (2.37)$$

gdzie $H[\omega]$ to efektywny hamiltonian będący funkcjonatem pola ω , zależny od modelu łańcucha i oddziaływań pomiędzy nimi. Oszacowanie energii swobodnej układu lub wyznaczenie średniej wartości obserwabli charakteryzującej układ wymaga policzenia powyższej całki funkcjonalnej, co zazwyczaj z racji złożonej postaci hamiltonianu nie jest możliwe analitycznie. Istnieje kilka możliwości rozwiązania tego problemu polegających na zastosowaniu przybliżeń analitycznych lub rozwiązań numerycznych. Jednym z najbardziej znanych i powszechnie stosowanych do badania własności polimerów jest przybliżenie pola średniego (*ang. mean-field approximation*). Zakłada ono dominujący wkład tylko jednego pola $\omega^*(\mathbf{r})$ do całki funkcjonalnej 2.37, które

można wyznaczyć poprzez rozwiązanie następującego warunku [99]:

$$\left. \frac{\partial H[\omega]}{\partial \omega(\mathbf{r})} \right|_{\omega=\omega^*} = 0. \quad (2.38)$$

Podejście takie, pomimo że powoduje pominięcie fluktuacji, jest uzasadnione ponieważ w przypadku gęstych układów polimerowych średnia liczba sąsiadów każdej cząstki jest znaczna, a co za tym idzie fluktuacje są niewielkie. Równanie 2.38 może mieć kilka rozwiązań określanych mianem punktów siodłowych, które mogą być jednorodne lub niejednorodne. W pierwszym przypadku pole $\omega^*(\mathbf{r})$ nie zależy od \mathbf{r} , a rozwiązania te mogą być często wyznaczone metodą analityczną. W drugim przypadku (gdy $\omega^*(\mathbf{r})$ zależy od \mathbf{r}) wykorzystuje się najczęściej metody numeryczne, a uzyskane rozwiązania odpowiadają poszczególnym stanom (fazom) układu, które mogą być stabilne lub metastabilne.

Jednym z przybliżeń umożliwiających analityczne znalezienie niejednorodnych rozwiązań równania 2.38 jest przybliżenie przypadkowych faz (*ang. random phase approximation, RPA*), które zostało zaadoptowane do badania własności polimerów przez P.-G. de Gennes'a [103] oraz L. Leiblera [7]. Zakłada ono, że zaburzenie układu jednorodnego jest niewielkie, dzięki czemu energię swobodną będącą funkcjonalem pola gęstości $\rho(\mathbf{r})$ możemy zapisać w następującej formie [99]:

$$F[\rho] \sim F_0 + \sum_k \Gamma(\mathbf{k}) \Delta\rho(\mathbf{k}) \Delta\rho(-\mathbf{k}), \quad (2.39)$$

gdzie F_0 to energia swobodna układu jednorodnego, $\Delta\rho(\mathbf{k})$ to transformata Fouriera zaburzenia pola gęstości $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$, a $\Gamma(\mathbf{k})$ to tzw. współczynnik kwadratowy, będący odpowiedzią układu na zaburzenie. Współczynnik ten można powiązać z czynnikiem struktury $S(\mathbf{k})$ fazy jednorodnej proporcjonalnym do intensywności promieniowania rozproszonego w badaniach eksperymentalnych i zdefiniowanym w następujący sposób [99]:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \langle \Delta\rho(\mathbf{r}) \Delta\rho(\mathbf{r}') \rangle, \quad (2.40)$$

gdzie uśrednienie następuje po wszystkich konfiguracjach układu. Wspomniana zależność w przestrzeni Fouriera ma następującą postać [99]:

$$\frac{\partial^2 F[\rho]}{\partial \Delta\rho(\mathbf{k}) \partial \Delta\rho(-\mathbf{k})} = \frac{\Gamma(\mathbf{k})}{V} = \frac{1}{VS(\mathbf{k})}. \quad (2.41)$$

Przybliżenie RPA jest wykorzystywane m.in. do wyznaczenia spinodali, określającej na diagramie fazowym granicę stabilności fazy jednorodnej. Granicę tę określamy na podstawie następującego warunku:

$$\Gamma(k=0) = 0. \quad (2.42)$$

Wartość współczynnika kwadratowego dla homopolimeru w dobrym rozpuszczalniku jest równa [100]:

$$\frac{1}{S(k)} = \Gamma(k) = \frac{1}{N f_D(k^2 R_g^2)}, \quad (2.43)$$

gdzie $f_D()$ to funkcja Debye'a wyrażona wzorem $f_D(x) = \frac{2}{x^2} [x + \exp(-x) - 1]$. $S(\mathbf{k})$ dla małych k przyjmuje wartość równą długości polimeru, którą można wyznaczyć na podstawie analizy intensywności promieniowania rozproszonego (rys. 2.9a). W przypadku mieszaniny

polimerowej złożonej z dwóch typów polimerów współczynnik kwadratowy (rys. 2.9b) ma następującą postać [100]:

$$\frac{1}{S(k)} = \Gamma(k) = \frac{1}{\phi_A N_A f_D(k^2 R_g^2)} + \frac{1}{\phi_B N_B f_D(k^2 R_g^2)} - 2\chi. \quad (2.44)$$

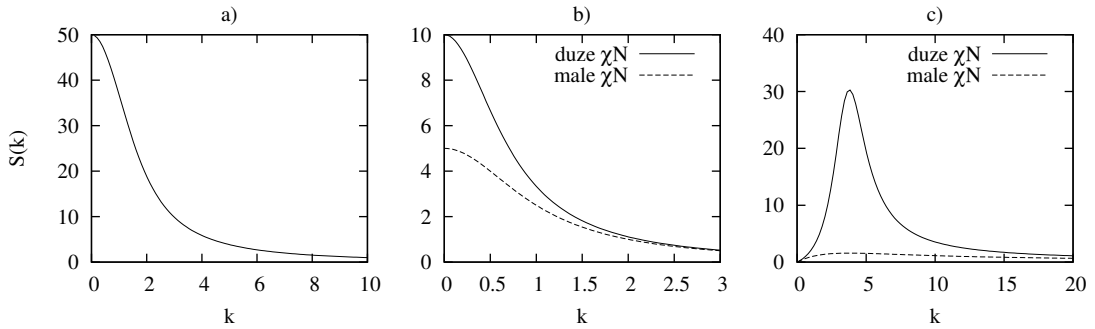
Natomiast w przypadku stopu kopolimerów dwublokowych A-B (rys. 2.9c), w którym ułamek objętościowy segmentów A wynosi f , a dla segmentów B jest równy $1 - f$, wartość $\Gamma(k)$ przybiera następującą formę [100]:

$$\frac{1}{S(k)} = \Gamma(k) = \frac{\gamma(k^2 R_g^2, f) - 2\chi N}{N}, \quad (2.45)$$

gdzie funkcję $\gamma(x, f)$ zdefiniowano wykorzystując zmodyfikowaną postać funkcji Debye'a ($f_D(f, x) = \frac{2}{x^2} [fx + \exp(-fx) - 1]$) jako [100]:

$$\gamma(x) = \frac{f_D(1, x)}{f_D(f, x)f_D(1-f, x) - 0.25 [f_D(1, x) - f_D(f, x) - f_D(1-f, x)]^2}. \quad (2.46)$$

W przeciwieństwie do mieszaniny polimerowej, wartość funkcji $S(k)$ dla $k \rightarrow 0$ dąży do zera. Połączenie bloków A i B wiązaniem kowalencyjnym w kopolimerze powoduje, że w odległości większej od maksymalnej rozpiętości polimeru (w obszarze małych wektorów falowych k) ilość segmentów danego typu jest stała, a więc fluktuacje gęstości dążą do zera. Zarówno dla małych, jak i dużych wektorów falowych k funkcja $S(k)$ przybiera zbliżone wartości, niezależne od parametru χ . Natomiast w obszarze pośrednim wartość funkcji rośnie wraz ze wzrostem parametru χ aż do momentu, w którym następuje separacja mikrofazowa układu. Istnieją także



Rysunek 2.9: Przykładowy kształt krzywej $S(k)$: a) pojedynczy polimer gaussowski ($N = 50$), b) mieszanina polimerowa ($\phi_A = \phi_B = 0.5$), c) stop symetrycznego kopolimeru dwublokowego ($f = 0.5$).

inne przybliżenia analityczne, umożliwiające rozwiązanie równania 2.38 [99], wśród których można wymienić chociażby przybliżenia działające w obszarze silnej segregacji (*ang. strong-segregation limit, SSL*) rozwijane przez M. W. Matsena [47, 108] oraz A. N. Semenova [109].

Zdecydowanie bardziej interesującymi rozwiązaniami równania 2.38 są te odpowiadające fazom niejednorodnym, które w większości przypadków wymagają stosowania metod numerycznych. Jedną z takich metod jest samouzgodniona teoria pola (*ang. self-consistent field theory, SCFT*) zaproponowane przez S. F. Edwardsa [110] i P.-G. de Gennes'a [111], której idea opiera się na znajdowaniu dominujących pomocniczych pól metodą iteracyjną, aż do

uzyskania warunku samouzgodnienia. Przykładowo, w przypadku stopu kopolimerów dwublokowych A-B wprowadza się dwa pomocnicze pola $W_A(\mathbf{r})$ oraz $W_B(\mathbf{r})$ działające odpowiednio na segmenty typu A i B. Każdy łańcuch ($\alpha = 1, 2, \dots, n$) reprezentowany przez krzywą $\mathbf{r}_\alpha(s)$ może przybierać dowolną konfigurację gaussowską odpowiednio parametryzowaną od $s = 0$ do $s = f$ dla segmentów A oraz od $s = f$ do $s = 1$ dla segmentów B, gdzie f to ułamek objętościowy monomerów A. Suma statystyczna pojedynczego łańcucha w zewnętrznych polach $W_A(\mathbf{r})$ oraz $W_B(\mathbf{r})$ ma następującą postać [112]:

$$Z_0[W_A, W_B] \equiv \int \tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \exp \left[- \int_0^f ds W_A(\mathbf{r}_\alpha(s)) - \int_f^1 ds W_B(\mathbf{r}_\alpha(s)) \right]. \quad (2.47)$$

Całkowanie $\int \tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_\alpha(\cdot)$ odbywa się po trajektorii pojedynczego łańcucha opisanego krzywą $\mathbf{r}_\alpha(s)$ z miarą Wienera zdefiniowaną w następujący sposób $\tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_\alpha = \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha P[\mathbf{r}_\alpha; 0, 1]$, gdzie

$$P[\mathbf{r}_\alpha; s_1, s_2] \propto \exp \left[- \frac{3}{2Nb^2} \int_{s_1}^{s_2} ds \left| \frac{d}{ds} \mathbf{r}_\alpha(s) \right|^2 \right]. \quad (2.48)$$

Suma statystyczna n oddziałujących ze sobą polimerów, która uwzględnia wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe jest wyrażona następującym wzorem [112]:

$$Z = \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha \delta \left[1 - \hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B \right] \exp \left[- \chi \rho_0 \hat{\phi}_A \hat{\phi}_B \right], \quad (2.49)$$

gdzie χ to parametr niekompatybilności Flory-Hugginsa, opisujący oddziaływania pomiędzy segmentami A i B. Funkcja δ zapewnia nieściśliwość układu, natomiast mikroskopijne gęstości segmentów poszczególnego typu zdefiniowane są w następujący sposób (przy założeniu, że $\rho_0 = nN/V$, a średni kwadrat rozpiętości łańcucha jest równy Nb^2):

$$\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^f ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)), \quad (2.50)$$

$$\hat{\phi}_B(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_f^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)). \quad (2.51)$$

Dokonując przekształcenia mikroskopijnych gęstości cząstek na odpowiadające im pola gęstości otrzymujemy następujące wyrażenie na sumę statystyczną z dokładnością do stałej normalizacyjnej [112]:

$$Z = \int \mathcal{D}\phi_A(\cdot) \mathcal{D}W_A(\cdot) \mathcal{D}\phi_B(\cdot) \mathcal{D}W_B(\cdot) \mathcal{D}\Psi(\cdot) \exp \left[- \frac{F[\phi_A, W_A, \phi_B, W_B, \Psi]}{k_B T} \right]. \quad (2.52)$$

Całkowanie odbywa się po wszystkich polach, gdzie $\phi_A(\mathbf{r})$ i $\phi_B(\mathbf{r})$ powiązane są ze znormalizowanymi profilami gęstości, $W_A(\mathbf{r})$ i $W_B(\mathbf{r})$ odpowiadają potencjałowi chemicznemu działającemu na segmenty danego typu, a pole $\Psi(\mathbf{r})$ zapewnia nieściśliwość układu. Funkcjonał energii swobodnej na jeden łańcuch wyrażony w jednostkach kT ma następującą postać [112]:

$$\begin{aligned} F[\phi_A, W_A, \phi_B, W_B, \Psi] \equiv & - \ln \frac{Z_0}{V} + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [N\chi\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r}) \\ & - W_A(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}) - W_B(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r}) \\ & - \Psi(\mathbf{r})(1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}))]. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Stosując przybliżenie pola średniego należy znaleźć pola dające dominujący wkład do całki, rozwiązać warunek punktu siodłowego ($\frac{\delta F}{\delta \phi_A} = \frac{\delta F}{\delta \phi_B} = \frac{\delta F}{\delta W_A} = \frac{\delta F}{\delta W_B} = \frac{\delta F}{\delta \Psi} = 0$), otrzymując następujący układ równań [112]:

$$W_A(\mathbf{r}) = N\chi\phi_A(\mathbf{r}) + \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.54)$$

$$W_B(\mathbf{r}) = N\chi\phi_B(\mathbf{r}) + \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.55)$$

$$1 = \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}), \quad (2.56)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{Z_0} \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s), \quad (2.57)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{Z_0} \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s), \quad (2.58)$$

w których $\frac{Z_0}{V} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, 1)$, a $q(\mathbf{r}, s)$ i $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ to tzw. propagatory do przodu i do tyłu będące rozwiązaniem zmodyfikowanych równań dyfuzji analogicznych do równania 2.24.

Rozwiązanie układu równań 2.54-2.58 stanowi kluczowy problem opisywanej teorii. Możliwe jest to zarówno w przestrzeni rzeczywistej, jak i Fouriera. W przypadku pierwszego podejścia można wykorzystać aproksymację komórki elementarnej (*ang. unit cell approximation, UCA*) [6, 113], w której komórka elementarna Wignera-Seitza fazy może zostać przybliżona poprzez D -wymiarową sferę. Upraszcza to znacznie postać zmodyfikowanego równania dyfuzji, które można rozwiązać iteracyjnie metodą Cranka-Nicholsona. Wadą tego przybliżenia (np. w przypadku kopolimeru dwublokowego) jest uwzględnianie jedynie trzech klasycznych nanostruktur: warstw (L), cylindrów (C) oraz sfer (S). Ponadto nie da się w takim podejściu określić przestrzennego rozmieszczenia sfer czy też cylindrów. Inne podejście, zaproponowane przez M.W. Matsena i M. Schicka [8] pozwala na wykonywanie dokładnych obliczeń zarówno z uwzględnieniem klasycznych nanostruktur, jak i bardziej złożonych faz, m.in. takich jak żyroid (G). Metoda ta polega na założeniu na starcie pewnej grupy przestrzennej opisanej przy pomocy zestawu funkcji bazowych ułatwiających rozwiązanie układu równań w przestrzeni Fouriera. Pomimo, że metoda ta jest dość kosztowna obliczeniowo pozwoliła na przeprowadzenie wielu obliczeń diagramów fazowych, w szczególności na określenie pełnego diagramu fazowego kopolimerów dwublokowych [114]. Wyniki uzyskane przy pomocy obliczeń SCFT okazały się dość dobrze zgodne z rezultatami badań eksperymentalnych i symulacyjnych. Istniała jednak pomiędzy nimi minimalna rozbieżność polegająca na tym, że w przypadku badań eksperymentalnych obserwowano bezpośrednie przejście do fazy L, C lub S wraz z obniżaniem temperatury, co nie miało miejsca na diagramach wyznaczonych metodą pola średniego. Rozbieżność ta została później wyjaśniona m.in. przez G. H. Fredriksona i E. Helfanda [115, 116] dzięki uwzględnieniu w obliczeniach SCFT fluktuacji, które pierwotnie były zaniedbywane.

Rozdział 3

Metodologia

3.1 Symulacje komputerowe

Symulacje komputerowe obok metod eksperymentalnych oraz teoretycznych stały się podstawowym narzędziem wykorzystywanym w badaniach naukowych. Stosowane są przez naukowców od połowy dwudziestego wieku, ciągle się rozwijają i coraz bardziej upowszechniają. Pierwsze badania wykorzystujące tę technikę przeprowadziła w roku 1953 grupa N. Metropolisa. Wykorzystali oni nową metodę znaną obecnie pod nazwą *algorytmu Metropolisa* i stosowaną powszechnie w symulacjach Monte Carlo [117]. Rok później ukazała się praca dotycząca symulacji jednowymiarowego kryształu przeprowadzona przez E. Fermiego, J. R. Pasta'e i S. Ulama [118]. Pierwsze symulacje twardych kul metodą dynamiki molekularnej wykonano w roku 1958 [119]. Kilkanaście miesięcy później przeprowadzono badania metodą dynamiki molekularnej modelując proces niszczenia miedzi przez promieniowanie [120], a w roku 1964 ukazała się praca A. Rahmana dotycząca symulacji ciekłego argonu, na podstawie których wyznaczono m.in. funkcje korelacji i stałą dyfuzji. [121].

Istota symulacji opracowana ponad pół wieku temu pozostała niezmienną po dzień dzisiejszy, jedynie szybki rozwój technologii informatycznych, zarówno pod względem dostępnych mocy obliczeniowych, jak i efektywności algorytmów symulacyjnych spowodował, że symulacje stosuje się dziś powszechnie w wielu dziedzinach nauki, m.in. w badaniach modeli fizycznych i matematycznych, podczas analizy reakcji chemicznych, czy też w badaniach własności skomplikowanych układów biologicznych, a także ekonomii. Potężne systemy komputerowe nazywane klastrami obliczeniowymi wykorzystywane są do badania złożonych układów, często niemożliwych do opisanego analitycznie bez zastosowania przybliżeń, np. wspomnianego wcześniej przybliżenia pola średniego. Dynamiczny rozwój komputerów spowodował, że symulacje komputerowe stały się cennym uzupełnieniem stosowanych wcześniej metod teoretycznych i eksperymentalnych. Dzięki nim jesteśmy w stanie nie tylko weryfikować i porównywać parametry układu wyznaczone doświadczalnie, ale także wyznaczać nowe, dodatkowe wielkości charakteryzujące układ, których uzyskanie drogą eksperymentalną lub teoretyczną jest bardzo trudne, a często wręcz niemożliwe.

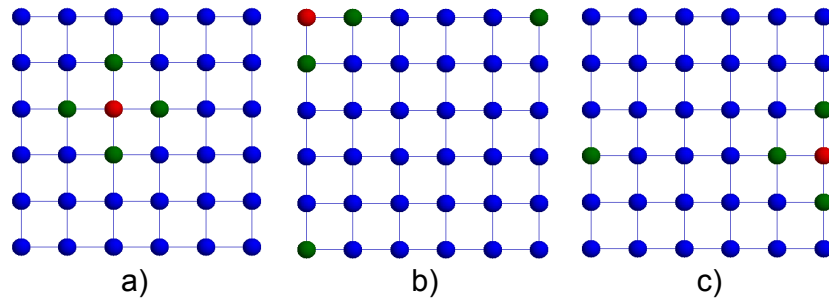
W tej części pracy przedstawiono ogólny zarys metod symulacyjnych. Podano przykłady klasyfikacji algorytmów symulacyjnych oraz omówiono wybrane problemy ich zastosowania,

głównie w kontekście symulacji molekularnych. Opisano także przykłady wykorzystania różnych metod symulacji związanych z badaniami układów polimerowych. Na koniec przedstawiono bardziej szczegółowo zastosowany model i algorytmy, a także opisano wyznaczone podczas symulacji wielkości charakteryzujące układ.

Metody deterministyczne i stochastyczne

Podstawowym elementem każdej symulacji jest zdefiniowanie na początku modelu układu, dla którego podczas procesu symulacji będziemy wyznaczać wartości parametrów charakteryzujących ten układ. Wielkości te, często określane mianem *obserwabili* są wyznaczone poprzez przemieszczanie układu w przestrzeni stanów i wyznaczenie wartości średniej. Jednym ze sposobów klasyfikacji metod symulacji komputerowych jest ich podział ze względu na sposób próbkowania przestrzeni stanów. Generowanie kolejnych stanów układu może odbywać się w sposób deterministyczny lub stochastyczny. W obu przypadkach proces symulacji wygląda podobnie. Rozpoczyna się od ustalenia odpowiedniego stanu początkowego, co stanowi jeden z warunków uzyskania poprawnych wyników końcowych. Częstą praktyką symulacji komputerowych, zwłaszcza układów polimerowych, jest rozpoczynanie próbkowania przestrzeni stanów z konfiguracji atermicznej, w której polimery są losowo rozmieszczone w pudełku symulacyjnym. Następnie wykonywana jest symulacja, podczas której układ ewoluuje aż do momentu, w którym osiąga stan równowagi termodynamicznej. W takim stanie następuje próbkowanie zadanej przestrzeni stanów w celu wyznaczenia średnich wartości obserwabili układu. Dokładność uzyskiwanych wyników jest tym lepsza, im większy jest badany układ, czas symulacji jest możliwe jak najdłuższy, a próbkowanie przestrzeni stanów najbardziej efektywne. Ze względów oczywistych wielkość układu i czas symulacji są ograniczone i konieczne jest stosowanie kompromisu pozwalającego uzyskać jak najbardziej dokładną wartość obserwabili przy dostępnych zasobach komputerowych. Aby ograniczyć wpływ efektu skończonego rozmiaru układu (*ang. finite-size effects*) na uzyskiwane wyniki stosuje się przybliżenie określane mianem *periodycznych warunków brzegowych* (*ang. periodic boundary conditions*, rys. 3.1) [122]. Idea tej aproksymacji polega na połączeniu w każdym z wymiarów, końca pudełka symulacyjnego z jego początkiem. W efekcie uzyskujemy pseudo nieskończoną przestrzeń, w której cząstki wychodzące z pudełka symulacyjnego na jego końcu, wracają do niego na początku. Przykładem zastosowania *periodycznych warunków brzegowych* w przestrzeni trójwymiarowej jest przekształcenie sześciangu w torus. Zupełnie osobny problem stanowi częstotliwość obliczania wielkości charakteryzujących układ, która powinna być tak dobrana, aby kolejne stany układu były jak najmniej ze sobą skorelowane.

W przypadku *symulacji deterministycznych* stan układu wyznaczany jest w oparciu o równania mechaniki. Przykładem tego typu symulacji jest *dynamika molekularna*, w której na podstawie równań ruchu Newtona wyznacza się zarówno własności statyczne, jak i dynamiczne układu. Stosując odpowiednie algorytmy możliwe staje się rozwiązanie tych równań i generowanie kolejnych stanów układów. Wykorzystanie takich algorytmów opatrzone jest pewnymi błędami wynikającymi z zastosowania aproksymacji niezbędnych do ich numerycznego rozwiązania. Jednym z algorytmów do numerycznego rozwiązywania układów równań różniczkowych jest *algorytm Verleta* [123]. Wykorzystywany jest do symulacji metodą dynamiki molekularnej układów o stałej liczbie cząstek, objętości i energii. Wyróżniamy trzy odmiany tego algorytmu, różniące się pod względem precyzji oraz szybkości. Algorytm ten jest teoretycznie odwracalny



Rysunek 3.1: Periodyczne warunki brzegowe na przykładzie dwuwymiarowej sieci kubicznej, i -ty węzeł (czerwony) wraz z czterema najbliższymi sąsiadami (zielony) : a) dla węzła na środku sieci, b) dla węzła w rogu sieci, c) dla węzła na brzegu sieci.

w czasie. Innymi słowy cofając się w czasie powinniśmy generować dokładnie takie same stany układu tylko w kolejności odwrotnej. Ze względu na błędy zaokrągleń związane z operacjami na liczbach zmiennoprzecinkowych zasada ta nie jest spełniona. W przypadku symulacji układów przy stałej ilości cząstek, objętości oraz temperaturze wykorzystywany jest *algorytm Nose-Hoovera* [124] wprowadzający do Hamiltonianu dodatkowe wirtualne stopnie swobody, dzięki którym możliwa jest wymiana energii z rezerwuarem.

W *symulacjach stochastycznych* generowanie kolejnych stanów układu następuje w sposób losowy za pomocą procesu Markowa. Jego charakterystyczną własnością jest brak pamięci wstecznej. Oznacza to, że stan układu w kolejnym kroku symulacji wynika jedynie ze stanu obecnego, a nie jest w żaden sposób uzależniony od stanów układu z przeszłości. Innymi słowy układ nie pamięta swoich stanów z przeszłości, a prawdopodobieństwo przejścia $P(X_t \rightarrow X_{t+1})$ do stanu X_{t+1} jest jedynie zależne od stanu X_t układu. Ciąg stanów X_0, \dots, X_t jest podobny do tego wyznaczonego metodami deterministycznymi, jednakże tutaj został wygenerowany w oparciu o rachunek prawdopodobieństwa oraz mechanikę statystyczną z wykorzystaniem generatorów liczb losowych. O ile w przypadku metod deterministycznych mówimy o próbkowaniu układu w czasie, to w przypadku metod stochastycznych próbkowanie odbywa się po zespole statystycznym, a użyty indeks t oznacza kolejny stan układu, a nie rzeczywisty czas. Przykładem techniki stochastycznej bardzo powszechnie wykorzystywanej w symulacjach komputerowych jest metoda Monte Carlo. Umożliwia ona wyznaczenie średniej wartości obserwabli badanego układu dla wielu złożonych zagadnień matematycznych i fizycznych z wykorzystaniem liczb losowych oraz zadanego rozkładu prawdopodobieństwa. Dokładność tej metody jest w znacznym stopniu uzależniona od jakości zastosowanego generatora liczb losowych, jednakże metoda ta jest zazwyczaj szybsza od podejścia deterministycznego.

Istotnym pojęciem związanym z metodami stochastycznymi jest *ergodyczność*. Aby ciąg był ergodyczny musi być *nieredukowalny*, a wszystkie jego stany muszą być *aperiodyczne* i *rekurencyjne* [125]. Łańcuch Markowa jest *nieredukowalny*, gdy jego przestrzeń stanów stanowi *komunikującą się klasę*, czyli taką w której każda para stanów jest wzajemnie *dostępna*. Stan X' jest dostępny ze stanu X ($X \rightarrow X'$), a także $X' \rightarrow X$ jeśli prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy tymi stanami w zadanej liczbie n kroków jest niezerowe, $P^{(n)}(X \rightarrow X') \neq 0$. Jeżeli po pewnej liczbie kroków możliwy jest powrót do stanu wyjściowego to mówimy, że stan ma okres k . Powrót taki może nastąpić dla różnej ilości kroków (k_1, k_2, \dots) , a k stanowi naj-

większy wspólny dzielnik tych kroków. Stan nazywamy *aperiodyczny* jeżeli $k = 1$, w sytuacji przeciwnej ($k > 1$) stan nie jest *aperiodyczny* [125]. *Stan rekurencyjny* to taki, dla którego istnieje niezerowe prawdopodobieństwo, że zaczynając z tego stanu jesteśmy w stanie do niego powrócić [125]. W symulacjach stochastycznych należy tak dobrać prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy stanami, aby było zgodne z zadaniem rozkładem $R(X)$. Rozkład ten może być *rozkładem równowagowym (stacjonarnym)*, tzn. takim który będzie niezmienniczy niezależnie od ilości wykonanych kroków. Aby *warunek równowagi szczegółowej* był spełniony musi być spełniona następująca równość [125]:

$$R(X)P(X \rightarrow X') = R(X')P(X' \rightarrow X). \quad (3.1)$$

Warunek ten, nazywany także *warunkiem mikroskopijnej odwracalności*, oznacza takie samo prawdopodobieństwo przejścia ze stanu X do X' oraz w kierunku odwrotnym z X' do X . Ergodyczność układu jest ważna z punktu widzenia poprawnego wyznaczenia średniej wartości obserwabli ponieważ pozwala na próbkowania całej przestrzeni stanów. Dzięki temu, wyznaczona średnia po zespole statystycznym jest równa średniej po czasie.

Zespół statystyczny

Innym sposobem klasyfikacji algorytmów symulacyjnych jest ich podział ze względu na zastosowany zespół statystyczny. W przypadku dynamiki molekularnej najbardziej naturalnym jest *zespół mikrokanoniczny* określany skrótowo *NVE*. W zespole tym utrzymywana jest stała liczba cząstek (N), objętość układu (V) oraz energia (E), a wielkością fluktuującą podczas symulacji jest temperatura (T). W ogólności badany układ opisany jest poprzez hamiltonian \mathcal{H} . W przypadku dynamiki molekularnej numerycznie rozwiązuje się równania ruchu dla hamiltonianu będącego funkcją współrzędnych uogólnionych oraz sprzężonych pędów. W tym celu można wykorzystać wspomniany już wcześniej *algorytm Verleta*. W symulacjach Monte Carlo człon związany z energią kinetyczną zostaje pominięty w hamiltonianie. Zamiast rozwiązywać równania ruchu, wielkości opisujące układ wyznacza się przy użyciu sumy stanów [125]:

$$\mathcal{Z} = \int_{\Omega} \delta(\mathcal{H}(X) - E) dX, \quad (3.2)$$

gdzie E oznacza ustaloną energię układu, a Ω przestrzeń stanów. W zespole tym wszystkie stany mają jednakową wagę, a ich próbkowanie odbywa się poprzez błędzenie przypadkowe w przestrzeni stanów. Zastosowanie w powyższym równaniu delty Diraca pozwala wybrać z całej przestrzeni stanów tylko te o zadanej wartości energii. Wartość obserwabli A dla danego stanu układu opisana jest poprzez funkcję $A(X)$ z wykorzystaniem której możemy wyznaczyć jej średnią wartość po zespole statystycznym [125]:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\Omega} A(X) \delta(\mathcal{H}(X) - E) dX. \quad (3.3)$$

Po wygenerowaniu stanu o ustalonej wartości energii konieczne jest wprowadzenie do algorytmu pewnego rodzaju *zbiornika energii*, określanego także w literaturze demonem [125] o niezbyt dużej pojemności. Rozwiązanie to dopuszcza niewielkie odchylenia energii generowanych stanów w stosunku do zadanej wartości. Demon przenosi energię podczas wędrówki umożliwiając próbkowanie przestrzeni stanów o energii E .

W zespole kanonicznym, NVT, stała jest liczba cząstek (N), objętość (V) oraz temperatura (T). Poszczególnym stanom układu odpowiadają różne wagi dlatego nie jest możliwe próbkowanie przestrzeni stanów poprzez proste błędzenie przypadkowe. Konstrukcji procesu Markowa należy dokonać w taki sposób, aby generowane stany układu pojawiały się z prawdopodobieństwem dającym pożądaną rozkład równowagowy dla tego zespołu statystycznego. Prawdopodobieństwo pojawienia się danego stanu opisane jest wzorem [125]:

$$P(X) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E(X)}{kT}\right), \quad (3.4)$$

gdzie k to stała Boltzmana. Suma statystyczna zgodnie z warunkiem unormowania do jedności opisana jest równaniem [125]:

$$\mathcal{Z} = \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{E(X)}{kT}\right) dX, \quad (3.5)$$

natomiast średnią wartość obserwabli dla zespołu NVT opisuje następujące wyrażenie [125]:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\Omega} A(X) \exp\left(-\frac{E(X)}{kT}\right) dX. \quad (3.6)$$

Wyznaczenie sumy statystycznej w większości przypadków jest zadaniem bardzo trudnym, a wręcz niemożliwym. Jednakże na podstawie wzoru 3.1 opisującego warunek równowagi szczegółowej możemy zauważyć, że stosunek prawdopodobieństwa przejść pomiędzy stanami X oraz X' zależy jedynie od różnicy energii, $\Delta E = E(X') - E(X)$, tych dwóch stanów:

$$\frac{P(X \rightarrow X')}{P(X' \rightarrow X)} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (3.7)$$

Generowanie stanów, które przy dostatecznie dużej ilości kroków spełniają zadany rozkład $R(X)$ bez znajomości sumy stanów to jedna z cech *algorytmu Metropolisa* [117], który stosowany jest od ponad pół wieku i cieszy się obecnie największą popularnością w badaniach Monte Carlo. Symulacje algorytmem Metropolisa rozpoczynamy od wygenerowania konfiguracji początkowej X . W kolejnym kroku generujemy nową konfigurację X' i jeśli energia z nią związana, $E(X')$, jest niższa od energii stanu poprzedniego, $E(X)$, to akceptujemy nowy stan. W przypadku przeciwnym, gdy energia nowego stanu jest wyższa, akceptujemy go z prawdopodobieństwem odpowiadającym rozkładowi Boltzmana. Aby tego dokonać należy wylosować liczbę $r \in \langle 0, 1 \rangle$ i porównać ją z czynnikiem Boltzmana $b = \exp(-\Delta E/kT)$. W przypadku gdy $r < b$ to stan o wyższej energii jest akceptowany, w sytuacji przeciwnej odrzucany. Innymi słowy prawdopodobieństwo przejścia ze stanu X do X' ma następującą postać:

$$P(X \rightarrow X') = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), & \text{dla } \Delta E > 0 \\ 1, & \text{dla } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Następnie generujemy kolejny stan układu i powtarzamy całą procedurę jego akceptacji bądź odrzucenia.

Ostatnim z wymienionych przypadków jest *wielki zespół kanoniczny* w którym stała jest objętość (V), temperatura (T) oraz potencjał chemiczny (μ). Metoda ta dopuszcza zmianę

liczby cząstek w układzie w trakcie symulacji. Suma statystyczna dla tego zespołu opisana jest następującym równaniem [125]:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \left(\frac{a^N}{N!} \right) \int_{\Omega} \exp \left(-\frac{E(X^N)}{kT} \right) dX^N, \quad (3.9)$$

gdzie: $a = \exp(\mu/kT)(h^2/2\pi mkT)^{-3/2}$, h to stała Plancka, a m masa cząstki. Średnia wartość obserwabli zdefiniowana jest w następujący sposób [125]:

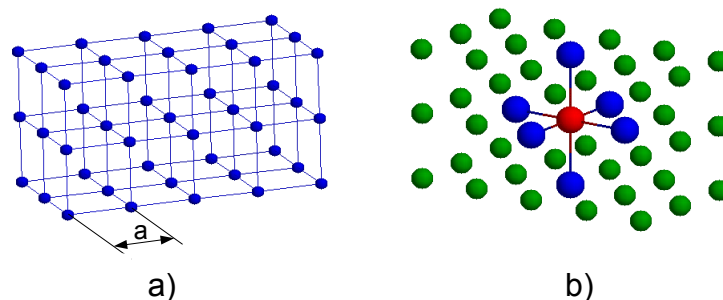
$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_N \left(\frac{a^N}{N!} \right) \int_{\Omega} A(X^N) \exp \left(-\frac{E(X^N)}{kT} \right) dX^N. \quad (3.10)$$

Cała procedura symulacji podobna jest do tej stosowanej dla zespołu NVT, elementem dodatkowym jest dokładanie lub usuwanie cząstek z układu, które następuje z zadanyim prawdopodobieństwem [125]:

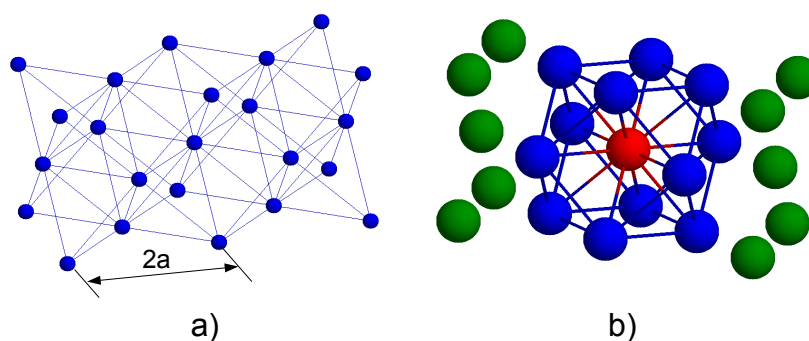
$$P(X^{N\pm 1}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{a^{N\pm 1}}{(N \pm 1)!} \right) \exp \left(-\frac{E(X^{N\pm 1})}{kT} \right). \quad (3.11)$$

Metody sieciowe i pozasieciowe

Kolejnym sposobem klasyfikacji symulacji komputerowych jest ich podział ze względu na zastosowaną przestrzeń symulacyjną. Możemy wyróżnić dwie klasy algorytmów symulacyjnych: *sieciowe* oraz *niesieciowe*. W pierwszym przypadku elementy symulowanego układu mogą przyjmować ściśle określone wartości położenia w przestrzeni symulacyjnej, zazwyczaj określone poprzez zadaną z góry sieć. Przykłady stosowanych struktur sieciowych zostały zaprezentowane na rysunkach 3.2 oraz 3.3. Na pierwszym rysunku pokazano najprostszą ze stosowanych sieci, *sieć kubiczną prostą* (ang. *simple cubic*, SC). Krawędzie łączące najbliższych sąsiadów tej sieci mają stałą długość równą a i tworzą ze sobą kąty 90° lub 180° . Zaletą sieci SC jest bardzo prosty sposób odwzorowania w pamięci komputera. Mała liczba koordynacyjna oraz niski współczynnik upakowania równy 0.523 sprawiają, że jest ona rzadko wykorzystywana w symulacjach gęstych układów, zwłaszcza stopów polimerowych. Niewielka liczba koordynacyjna i ograniczona wartość kąta pomiędzy wiązaniami powoduje także znaczną sztywność łańcuchów polimerowych oraz ogranicza możliwość ich ruchu w trakcie generowania kolejnych konformacji. Na rys. 3.3 przedstawiono inny przykład sieci kubicznej, *sieć powierzchniowo centrowaną* (ang. *face-centered cubic*, FCC), która obok *sieci przestrzennie centrowanej* (ang. *body-centered cubic*, BCC) stanowi jedną z powszechniej stosowanych sieci w symulacjach komputerowych polimerów. Ilość najbliższych sąsiadów dla tej sieci wynosi dwanaście, a długość krawędzi łączącej tych sąsiadów jest równa $a\sqrt{2}$, gdzie $2a$ to bok umownej komórki elementarnej (rys. 3.3a). Długość krawędzi jest nieco inna od tej przyjętej w krystalografii, jednakże wprowadzenie takiej notacji znacząco ułatwia implementację sieci FCC w pamięci komputera. Dużo większy współczynnik upakowania, równy 0.74 oraz dwukrotnie większa liczba koordynacyjna w stosunku do poprzednio wspomnianej sieci kubicznej sprawiają, że sieć FCC dość dobrze nadaje się do symulacji gęstych układów, w tym stopów polimerowych. Dodatkową zaletą sieci FCC jest fakt, że krawędzie sieci łączące najbliższych sąsiadów mogą tworzyć większą ilością kątów (60° , 90° , 120° i 180°) co nie tylko zmniejsza sztywność łańcucha, ale przede wszystkim zwiększa możliwość generowania jego konformacji.



Rysunek 3.2: Sieć kubiczna prosta (SC) wykorzystywana w symulacjach: a) schemat wycinka sieci, b) sześciu najbliższych sąsiadów.



Rysunek 3.3: Sieć powierzchniowo centrowana (FCC) wykorzystywana w symulacjach: a) schemat wycinka sieci, b) dwunastu najbliższych sąsiadów.

Drugą odmianą symulacji są metody niesieciowe, w których elementy układu, np. łańcuchy polimerowe, są umieszczone w dowolnym położeniu w pudełku symulacyjnym. Innymi słowy są one rozmieszczone nie z dokładnością do węzłów sieci, jak miało to miejsce w poprzednim przypadku, ale z dokładnością, którą zapewniają liczby zmiennoprzecinkowe. Ponieważ w większości przypadków precyzja tych liczb jest wystarczająco dobra, możemy mówić o symulacji w przestrzeni ciągłej. Wadą tej metody jest fakt, że wszystkie kroki związane z generowaniem kolejnych stanów układu, kolejnych konformacji polimeru, wymagają operacji na liczba zmiennoprzecinkowych, co znacząco spowalnia symulację. Także wyszukiwanie cząstek znajdujących się w zasięgu oddziaływań wymaga większego nakładu obliczeń niż ma to miejsce w przypadku symulacji sieciowych, w których oddziaływania często ograniczone są do najbliższych sąsiadów. Możliwe jest w przypadku symulacji poza siecią zastosowanie szeregu optymalizacji, których celem jest poprawienie efektywności algorytmów, m.in. podział pudełka symulacyjnego na sektory ułatwiające analizę odległości pomiędzy cząstkami, czy też nie stosowania wprost cząstek rozpuszczalnika [34]. W przypadku symulacji polimerów problemem jest także utrzymanie stałej długości wiązania i nie dopuszczenie do sytuacji, w której wiązanie ulegnie zerwaniu. Pomimo wielu wad metody niesieciowe mają także swoje zalety, m.in. tą, że są bliż-

sze rzeczywistości, nie wprowadzają tak radykalnych ograniczeń na długość wiązania i kąt pomiędzy nimi.

Potencjały oddziaływań

Istotnym elementem modeli są oddziaływania pomiędzy poszczególnymi cząstkami. Ustala się je poprzez wprowadzenie odpowiedniego potencjału, który może mieć charakter ciągły lub dyskretny. W pierwszym przypadku wartość oddziaływań opisana jest poprzez ciągłą funkcję odległości, a najbardziej znanym przykładem jest *potencjał Lennarda-Jonesa*, LJ. Możemy wyróżnić w nim dwa charakterystyczne zakresy, silnie odpychający rdzeń, który zapewnia spełnienie warunku wyłączonej objętości oraz lekko odpychający ogon. W symulacjach stosuje się także różnego rodzaju odmiany tego potencjału, które m.in. pozwalają zoptymalizować i przyspieszyć obliczenia. Możliwe jest odcięcie potencjału LJ w odległości na tyle dużej, że jego przyciąganie jest zanedbywalnie małe. Inną odmianą jest *potencjał WCA* (ang. *Weeks-Chandler-Anderson*) [126], który ma charakter tylko odpychający. Jest to potencjał LJ odcięty w punkcie jego minimum i przesunięty w taki sposób, aby zapewnić ciągłość. W przypadku makrocząstek polimerowych konieczne jest także zapewnienie nierozzerwalności wiązań, co można zrealizować wykorzystując np. *potencjał FENE* (ang. *finitely extendible non-linear elastic*) [127]. Potencjały ciągłe są najczęściej wykorzystywane w symulacjach dynamiki molekularnej oraz pozasieciowych symulacjach stochastycznych. Przykładowo, oddziaływania krótkiego zasięgu mogą być realizowane poprzez superpozycję potencjału FENE oraz LJ, natomiast oddziaływania dalekiego zasięgu realizowane są z wykorzystaniem potencjału LJ.

Potencjały nieciągłe charakteryzują się dyskretnymi, stałymi wartościami oddziaływań w zadanym obszarze odległości, oddzielenymi ostrymi, nieciągłymi granicami. Najbardziej znanym przykładem tego typu oddziaływań jest model twardych kul, w którym oddziaływanie następuje tylko w momencie kontaktu kul ze sobą. Innym przykładem jest potencjał schodkowy stosowany m.in. w symulacjach cząstek polimerowych. Składa się on z silnie odpychającej części zapewniającej warunek wyłączonej objętości oraz z lekko odpychającego oddziaływania o stałej wartości działającego w pewnej zadanej odległości, np. ograniczonej do najbliższych sąsiadów sieci. Poza tym obszarem brak jest oddziaływań pomiędzy segmentami polimeru. Potencjały nieciągłe stosowane są często w symulacjach sieciowych ponieważ wykorzystywanie w tego typu przypadku funkcji ciągłych wiązałoby się z niepotrzebnym wykonywaniem obliczeń wartości oddziaływań, które ze względu na dyskretyzację położeń także są dyskretne.

Osobny problem stanowią sytuacje, w których symuluje się układy cząstek oddziałujących elektrostatycznie, jak np. polielektrolity. Oddziaływania takie mają zdecydowanie większy zasięg niż omówione wcześniej potencjały, a ich zaniedbanie w odległościach większych od rozmiaru stosowanego pudełka symulacyjnego nie jest podejściem prawidłowym. Aby uzyskać jak najbardziej rzeczywiste oddziaływanie należałoby wykonać sumowanie nie tylko w ramach badanego pudełka symulacyjnego, ale także po wszystkich powielonych (w wyniku zastosowania periodycznych warunków brzegowych) obrazach pudełka symulacyjnego. Jak łatwo się domyślić takie podejście jest bardzo czasochłonne. Jednym z rozwiązań tego problemu jest wykorzystanie tzw. *sumy Ewalda*, w której sumowanie ograniczone jest do odległości równych kilku rozmiarów pudełka symulacyjnego w przestrzeni rzeczywistej oraz dodatkowo dokonuje się sumowania w przestrzeni odwrotnej. W przypadku gęstych układów polielektrolitowych, w których ilość cząstek jest duża, wykorzystanie metody Ewalda jest stosunkowo czasochłonne.

ne. Dlatego w opisanych w tej rozprawie symulacjach starano się znaleźć rozwiązanie, które pozwoliłoby znacząco je przyspieszyć. W polielektrolitach o dostatecznym poziomie zjonizowania występuje zjawisko ekranowania oddziaływań elektrostatycznych. Odległość dla której zachodzi wspomniane ekranowanie nazywana jest *promieniem Debye'a*. Badania teoretyczne sugerują, że występujące w jonomerach dipolowe pary jonowe można w przybliżeniu traktować jak neutralne cząstki z efektywnie krótkim zasięgiem oddziaływań [128], a symulacje metodą dynamiki molekularnej pokazują, że długość Debye'a w gęstych stopach polimerowych jest mniejsza od rozmiaru segmentu [129]. Wydaje się zatem uzasadnione zastosowanie przybliżenia polegającego na ograniczeniu oddziaływań elektrostatycznych w symulacjach jonomerów do odległości równej długości segmentu, co jednocześnie pozwoli na znaczne przyspieszenie wykonywanych obliczeń. Tego typu podejście wykorzystano właśnie w badaniach opisanych w tej rozprawie.

Podsumowanie

Symulacje komputerowe jako narzędzie do badania własności polimerów stanowią cenne uzupełnienie metod badawczych i dają nowe możliwości w stosunku do podejść teoretycznych i eksperymentalnych. Problemem w badaniu eksperymentalnym zachowania fazowego polimerów są długie czasy relaksacji makrocząstek o znacznej masie molekularnej, a także trudności w przygotowaniu dobrych próbek. Wadą metody pola średniego (SCFT) jest m.in. konieczność założenia z góry symetrii oczekiwanej nanostruktury, a także pominięcie fluktuacji. Problemy te udaje się co prawda ograniczać, m.in. poprzez implementowanie nowych algorytmów SCFT w przestrzeni rzeczywistej, startujących z przypadkowej konfiguracji układu w celu uzyskania struktury o minimalnej energii [130, 131], a także poprzez wprowadzenie fluktuacji do obliczeń teorii pola [115, 116]. Symulacje komputerowe także związane są z ograniczeniami wynikającymi głównie z dostępności mocy obliczeniowych, jednakże dynamiczny rozwój technologii komputerowych i algorytmów symulacyjnych sprawiają, że trudności te są coraz mniej dotkliwe.

W przypadku symulacji polimerów stosuje się zarówno metody stochastyczne, jak i deterministyczne. O ile symulacje dynamiki molekularnej układów złożonych ze stosunkowo niewielkiej ilości makrocząstek są możliwe do wykonania w rozsądnym czasie, o tyle badanie własności gęstych układów polimerowych, w szczególności stopów kopolimerowych skłania do zastosowania metod Monte Carlo, które są szybsze i wydajniejsze. Wykorzystanie metod sieciowych pozwala usprawnić symulację dzięki zastosowaniu arytmetyki całkowitej, która przyspiesza obliczenia, a tym samym umożliwia wykonywanie dłuższych symulacji dla większych układów. Metody sieciowe pozwalają także na ograniczenie ilości obliczeń poprzez wprowadzenie potencjałów dyskretnych (np. potencjału schodkowego), ale z drugiej strony mogą powodować błędy wynikające z narzuconej z góry symetrii sieci. Kolejnym ograniczeniem symulacji komputerowych jest efekt skali. Polega on na doborze wielkości pudełka symulacyjnego oraz (w przypadku symulacji sieciowych) rodzaju sieci w taki sposób, aby uwzględnić periodyczność nanostruktury oraz zasięg korelacji w badanym układzie. Rozmiar pudełka symulacyjnego powinien być większy od periodyczności nanofazy. Często jest to trudne do zrealizowania ponieważ czas symulacji potrzebny na doprowadzenie układu do stanu równowagi rośnie wraz ze wzrostem wielkości układu.

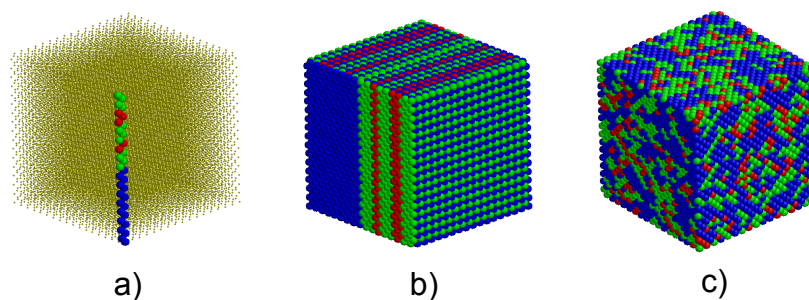
Nie da się jednoznacznie określić, która metoda symulacji jest lepsza. Wybór zależy od wielu czynników, m.in. od rodzaju i wielkości badanego układu, interesujących nas paramet-

trów opisujących układ, a także dostępnych zasobów komputerowych. Niewątpliwe symulacje sieciowe ze względu na ograniczoną ilość obliczeń zmiennoprzecinkowych są szybsze, co jest szczególnie istotne w przypadku badania stopów polimerowych. Właśnie ze względu na znaczne rozmiary układów oraz dużą ich gęstość w opisanych badaniach wykorzystano sieciowe metody symulacji Monte Carlo wraz z algorytmem Metropolisia w zespole NVT. Podejście takie pozwoliło na przeprowadzenie badań w szerokim zakresie parametrów, m.in. temperatury czy też długości i mikroarchitektury łańcucha, w stosunkowo krótkim czasie.

3.2 Model

3.2.1 Model łańcucha i pudełko symulacyjne

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano model gruboziarnisty (opisany w rozdz. 2.2.1) liniowego kopolimeru blokowego złożonego z dwóch lub trzech typów segmentów oznaczonych skrótowo literami A , B oraz S . Segmenty te zostały zgrupowane w bloki począwszy od najprostszego przypadku kopolimer dwublokowy $A - B$, poprzez kopolimer trój- i pentablokowy, aż po najbardziej złożone kopolimery wieloblokowe zbudowane z trzech typów segmentów. Model zakłada nierozzerwalność wiązań o stałej długości $l = a\sqrt{2}$, gdzie a to stała sieciowa. Szczegółowy opis mikroarchitektur zastosowanych w symulacji został przedstawiony w rozdziale 4 bezpośrednio przed opisem wyników badań. Badano zarówno gęste stopy polimerowe zawierający jedynie łańcuchy polimeru, jak i roztwory polimerowe o różnym stężeniu złożone z polimerów i rozpuszczalnika. Wszystkie łańcuchy w danej próbce symulacyjnej miały jednakową długość, co oznacza brak polidispersyjności układu.



Rysunek 3.4: Przykłady liniowych kopolimerów blokowych umieszczonych na sieci FCC: a) pojedynczy łańcuch wieloblokowy, b) pudełko symulacyjne wypełnione regularnie rozmieszczonymi łańcuchami, c) pudełko symulacyjne wypełnione przypadkowo rozmieszczonymi łańcuchami.

W symulacjach wykorzystano opisaną wcześniej (rozdz. 3.1) sieć powierzchniowo centrowaną, FCC . Utworzona ona została w oparciu o sieć kubiczną prostą poprzez usunięcie tych węzłów sieci, dla których suma współrzędnych $x + y + z$ była nieparzysta. Dla pudełka symulacyjnego o wymiarach $L_x \times L_y \times L_z$ dostępnych jest $n_w = (L_x \cdot L_y \cdot L_z)/2$ węzłów, z czego wszystkie są wypełnione bądź to segmentami polimeru, bądź elementami rozpuszczalnika. Rozmiary pudełka zostały dobrane tak, aby odpowiadały wielokrotności połowy długości polimeru

(rys. 3.4a). Szczegółowe informacje na temat pudełek symulacyjnych zostały także podane w rozdziale 4. Liczba łańcuchów w pudełku symulacyjnym (n_p) może wynosić maksymalnie n_w/N w przypadku stopu polimerowego. Dla roztworu polimerowego stężenie łańcuchów (ϕ) zdefiniowano jako stosunek ilości segmentów polimeru ($n_p \cdot N$) do ilości węzłów sieci (n_w). Przykładowo, dla $\phi = 0.1$ segmenty polimeru wypełniają 10% węzłów sieci, a resztę stanowi rozpuszczalnik.

W badaniach zastosowano standardowe periodyczne warunki brzegowe (rozd. 3.1) w przypadku symulacji w stanie makroskopowym (*ang. bulk state*), określanych w tej pracy także symulacjami 3D. Przybliżenie to zostało wyłączone w jednym z kierunków dla symulacji w cienkiej warstwie, gdzie w zamian zastosowano nieprzepuszczalną barierę w postaci twardej ściany.

3.2.2 Oddziaływania i wielkości charakteryzujące układ

Parametr Flory'ego (χ_{ij}) określający niekompatybilność pomiędzy i -tym i j -tym węzłem sieci powiązany jest, zgodnie z równaniem 2.28, z parametrem oddziaływań ϵ_{ij} następującym równaniem:

$$\chi_{ij} = \frac{z-2}{k_B T} \cdot \left(\epsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \right). \quad (3.12)$$

Oddziaływania pomiędzy segmentami tego samego typu są równe 0 ($\epsilon_{ii} = \epsilon_{jj} = 0$) dlatego możliwe jest uproszczenie powyższego wyrażenia do następującej postaci:

$$\chi_{ij} = \frac{(z-2) \epsilon_{ij}}{k_B T}. \quad (3.13)$$

Oddziaływania pomiędzy segmentami różnego typu mają charakter odpychający o maksymalnej wartości równej ϵ . Parametr ϵ używany jest ponadto w symulacjach jako jednostka energii, stąd możliwość wprowadzenia wielkości zredukowanej $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ij}/\epsilon$. Szczegółowe informacje dotyczące wartości parametrów oddziaływań stosowanych w danej symulacji podano w trakcie prezentacji wyników. Oddziaływania pomiędzy segmentami, a także elementami rozpuszczalnika zostały ograniczone do 12 najbliższych sąsiadów sieci FCC, a energia oddziaływań pojedynczego elementu układu dana jest wzorem:

$$E_i^* = \sum_{j=1}^{12} \epsilon_{ij}^*, \quad (3.14)$$

natomiast całkowita zredukowana energia oddziaływań układu wyrażona jest równaniem:

$$E^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_w} \sum_{j=1}^{12} \epsilon_{ij}^*. \quad (3.15)$$

Temperatura układu została także wyrażona w sposób bezwymiarowy jako stosunek energii termicznej do energii oddziaływań:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}. \quad (3.16)$$

Symulacje prowadzone są w zespole kanonicznym (rozd. 3.1) dlatego zarówno liczba cząstek, jak i objętość oraz temperatura są stałe. Dla tak zdefiniowanego modelu możliwe jest wyznaczenie ciepła właściwego będącego miarą fluktuacji energii wewnętrznej układu i zdefiniowanego

w następujący sposób:

$$C_v = \frac{\langle (E^* - \langle E^* \rangle)^2 \rangle}{n_w T^{*2}}. \quad (3.17)$$

Oprócz wymienionych wielkości termodynamicznych podczas symulacji wyznaczono także szereg wielkości strukturalnych charakteryzujących badany układ. Pierwszą z nich jest średni kwadrat odległości końców polimeru, który jak wspomniano wcześniej (rozd. 2.2.1) dla łańcucha idealnego jest proporcjonalny do długości polimeru i jest zdefiniowana w następujący sposób:

$$R^2 = \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_1)^2 \rangle. \quad (3.18)$$

Symbol $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią po zespole statystycznym w danej temperaturze oraz po wszystkich n_p łańcuchach w pudełku symulacyjnym. Wielkość ta została wyznaczona zarówno dla całego łańcucha oraz, w wybranych symulacjach, dla poszczególnych bloków kopolimeru. Drugą z wielkości strukturalnych jest promień żyrcji, będący miarą rozpiętości polimeru w przestrzeni:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\langle \left(\mathbf{R}_n - \left(\frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \mathbf{R}_m \right) \right)^2 \right\rangle. \quad (3.19)$$

Podobnie jak w poprzednim przypadku wyznaczony został dla całego polimeru, a także dla poszczególnych bloków łańcucha. Dla wybranych symulacji wyznaczono także średnią ilość klastrów (N_c) przypadającą na pudełko symulacyjne, przy czym klastro zdefiniowano jako grupę segmentów tego samego typu będącą w bezpośrednim kontakcie ze sobą. Innymi słowy do danego klastra zalicza się wszystkie segmenty tego samego typu będące w odległości równej długości wiązania od innego dowolnego elementu klastra. Wykorzystując tę wielkość wyznaczono także średnią ilość polimerów przypadającą na jeden klastro układu ($P_c = N_c/N$).

Wielkością pozwalającą identyfikować otrzymane nanofazy oraz porównać wyniki symulacji z badaniami eksperymentalnymi jest *czynnik struktury* (ang. *structure factor*), $S(k)$, który jest proporcjonalny do intensywności promieniowania rozproszonego w badaniach eksperymentalnych. W ogólności zdefiniowany jest w następujący sposób [99]:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{n_\alpha} \langle g(\mathbf{k})g(-\mathbf{k}) \rangle, \quad (3.20)$$

gdzie n_α to ilość elementów typu α (ilość segmentów rozpraszających), a $g(\mathbf{k})$ to transformata Fouriera gęstości lokalnej zdefiniowana w następujący sposób:

$$g(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{n_\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)d\mathbf{r} = \sum_{n=1}^{n_\alpha} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n). \quad (3.21)$$

W przypadku układów izotropowych równanie 3.20 można zapisać w następującej postaci:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \frac{1}{n_\alpha} \sum_{n,m} \langle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_m) \rangle \\ &= \frac{1}{n_\alpha} \sum_{n,m} \langle \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)) \rangle \\ &= \frac{1}{n_\alpha} \sum_{n,m} \langle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{nm}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Ponieważ wektor \mathbf{r}_{nm} w układach jednorodnych może przyjmować dowolną wartość, stąd możliwe jest uśrednienie po wszystkich kątach β zawartych pomiędzy wektorami \mathbf{k} oraz \mathbf{r}_{nm} :

$$\begin{aligned} S(k) &= \frac{1}{n_\alpha} \sum_{n,m} \langle \exp(i k r_{nm} \cos(\beta)) \rangle \\ &= \frac{1}{2n_\alpha} \sum_{n,m} \int_{-1}^1 \exp(i k r_{nm} \cos(\beta)) d(\cos(\beta)). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Korzystając z postaci trygonometrycznej liczb zespolonych obliczamy wartość całki dla części rzeczywistej, która wynosi $2 \sin(kr)/kr$. Część urojona znika z równania ponieważ całka dla niej jest równa 0. Ostatecznie równanie 3.23 przybiera postać:

$$S(k) = \frac{1}{n_\alpha} \sum_{n,m} \frac{\sin(kr_{nm})}{kr_{nm}} = 1 + \frac{1}{N} \sum_{n \neq m} \frac{\sin(kr_{nm})}{kr_{nm}}. \quad (3.24)$$

Jak wspomniano wcześniej (rozdz. 2.1), kopolimery blokowe posiadają zdolność do samoorganizacji, w wyniku której powstają periodyczne przestrzenie nanostruktury. Takie uporządkowanie sprawia, że układ polimerowy staje się anizotropowy dlatego stosowanie powyższego równania jest możliwe jedynie w zakresie temperatur zdecydowanie wyższych od temperatury przejścia porządek-nieporządek (*ODT*). W przypadku periodycznie przestrzennych faz należy wykorzystać inną postać wyrażenia na czynnik struktury. Uwzględniając periodyczność pudełka symulacyjnego wynikającą z zastosowania *periodycznych warunków brzegowych* (rozdz. 3.1) równanie 3.20 przyjmuje następującą postać:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{n_\alpha} \langle |g(\mathbf{k})|^2 \rangle. \quad (3.25)$$

Z własności modułu liczby zespolonej otrzymujemy wyrażenie:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{n_\alpha} \left\langle \left(\sum_{n=1}^{n_\alpha} \cos(\mathbf{k} \mathbf{r}_n) \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^{n_\alpha} \sin(\mathbf{k} \mathbf{r}_n) \right)^2 \right\rangle, \quad (3.26)$$

które wykorzystano do wyznaczania wartości czynnika struktury nanofaz uzyskanych w trakcie symulacji. Należy zwrócić uwagę, że aby uzyskać lepszą dokładność obliczeń na liczbach zmiennoprzecinkowych uwzględniono optymalizację polegającą na obliczaniu kolejnych wartości funkcji trygonometrycznych ($\sin(i\mathbf{k}^* \mathbf{r}_n)$ oraz $\cos(i\mathbf{k}^* \mathbf{r}_n)$, dla $i > 1$) na podstawie następującej zależności (stosując wzory na $\sin(\alpha + \beta)$ oraz $\cos(\alpha + \beta)$):

$$\sin(i\mathbf{k}^* \mathbf{r}_n) = \sin((i-1)\mathbf{k}^* \mathbf{r}_n + \mathbf{k}^* \mathbf{r}_n), \quad (3.27)$$

$$\cos(i\mathbf{k}^* \mathbf{r}_n) = \cos((i-1)\mathbf{k}^* \mathbf{r}_n + \mathbf{k}^* \mathbf{r}_n). \quad (3.28)$$

Czynnik struktury $S(k)$ został wyznaczony jako średnia po wszystkich $S(\mathbf{k})$, takich że $|\mathbf{k}|$ jest równa k . Ponadto w przypadku symulacji sieciowych wartości wektora falowego \mathbf{k} są ściśle powiązane z rozmiarem pudełka symulacyjnego w taki sposób, że przyjmują postać

$$\mathbf{k} = k' (n_x, n_y, n_z), \quad (3.29)$$

gdzie k' należy do przedziału $\langle 2\pi/L, 2\pi/l \rangle$, natomiast wielkości n_x, n_y, n_z przyjmują wartości całkowite z przedziału $\langle -L/l, +L/l \rangle$.

Tabela 3.1: Położenie kolejnych pików $S(k)$ dla wybranych nanostruktur.

Faza	Grupa	Stosunek k/k^*
L		1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...
HEX	$P6mm$	1, $(3)^{1/2}$, $(4)^{1/2}$, $(7)^{1/2}$, $(9)^{1/2}$, $(12)^{1/2}$, ...
OBDD	$Pn3m$	1, $(3/2)^{1/2}$, $(2)^{1/2}$, $(3)^{1/2}$, $(4)^{1/2}$, $(9/2)^{1/2}$, $(5)^{1/2}$, $(11/2)^{1/2}$, $(6)^{1/2}$, ...
G	$Ia3d$	1, $(4/3)^{1/2}$, $(7/3)^{1/2}$, $(8/3)^{1/2}$, $(10/3)^{1/2}$, $(11/3)^{1/2}$, $(12/3)^{1/2}$, $(13/3)^{1/2}$, ...
G Schoen	$I4_132$	1, $(3)^{1/2}$, $(4)^{1/2}$, $(7)^{1/2}$, $(8)^{1/2}$, $(10)^{1/2}$, $(11)^{1/2}$, $(12)^{1/2}$, $(13)^{1/2}$, ...

Wraz z obniżaniem temperatury w układzie pojawia się coraz więcej klastrów stanowiących zarodki powstającej nanofazy. Powoduje to wzrost intensywności promieniowania rozproszonego w badaniach eksperymentalnych oraz wzrost wartości $S(k)$ w symulacji. Poniżej przejścia ODT pojawiają się kolejne piki na wykresie $S(k)$ świadczące o periodycznym uporządkowaniu polimerów w pudełku symulacyjnym. Na podstawie położenia pierwszego pików (k^*) można wyznaczyć periodyczność otrzymanej nanofazy, $d = 2\pi/k^*$. Analiza położenia kolejnych pików względem pierwszego pozwala określić grupę przestrzenną powstałej struktury, a tym samym jej rodzaj [132, 133]. Pozycje pierwszych kilku pików dla nanostruktur otrzymywanych w tych badaniach podano w tab. 3.1.

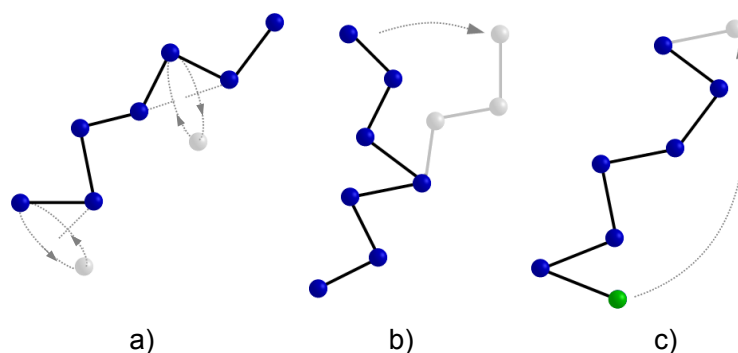
3.3 Metoda

Jak wspomniano na początku tego rozdziału, w badaniach przeprowadzonych w ramach tej rozprawy wykorzystano sieciowe symulacje Monte Carlo wraz z standardowym algorytmem Metropolisa [117], a także metodą symulacji równoległych (*ang. parallel tempering, PT*) [134, 135]. Symulacje prowadzono w zespole kanonicznym, a algorytm Metropolisa zapewniał generowanie ciągu Markowa z prawdopodobieństwem dającym przy dostatecznie dużej ilości kroków pożądaną rozkład równowagowy. Ważne jest, aby przed rozpoczęciem wyznaczania średnich wartości obserwabli po zespole statystycznym doprowadzić układ do stanu równowagi termodynamicznej. W tym celu można stosować szereg metod termicznej obróbki układu: *powolne chłodzenie* (*ang. slow cooling*), *hartowanie* (*ang. quenching*) oraz *powolne ogrzewanie* (*ang. slow heating*) układu. Pierwsza z metod polega na bezpośrednim umieszczeniu polimeru w zadanej temperaturze, natomiast w przypadku drugiej metody obniżanie temperatury następuje stopniowo, począwszy od najwyższej, aż do docelowej. Metoda *powolnego ogrzewania* polega na stopniowym podnoszeniu temperatury układu startując z niskotemperaturowej konfiguracji. Porównanie tych metod z wykorzystaniem algorytmów stosowanych w tej pracy zostało opisane w literaturze [136]. Zgodnie z przedstawionymi analizami technika hartowania daje najbardziej zbliżone z teorią i eksperymentem wyniki. Niestety problemem są symulacje w obszarze niskich temperatur, w których bardzo często układ zostaje uwięziony w lokalnym minimum energetycznym odpowiadającym fazie metastabilnej. Istnieją inne metody symulacji, które lepiej radzą sobie z próbkowaniem przestrzeni stanów przez co umożliwiają uzyskanie lepszej statystyki wyników. Wśród nich wymienić można m.in. metodę Wanga-Landaua [137] opartą o funkcję gęstości stanów i umożliwiającą wyznaczenie entropii oraz energii swobodnej. Algorytm ten stosowany jest także w badaniach polimerów [138, 139, 140]. Innym przykładem jest wspomniana już metoda symulacji równoległych (PT), której poświęcono rozdz. 3.3.1.

Istotnym elementem uzyskiwania poprawnej statystyki otrzymanych wyników jest ich uśrednienie po wielu niezależnych symulacjach. Każda taka runda symulacji powinna być wykonana

na podstawie niezależnej konfiguracji startowej. Konfigurację tego typu dla układów polimerowych najłatwiej otrzymać poprzez wykonanie symulacji atermicznej ($1/T^* \rightarrow 0$), w której brak oddziaływań pomiędzy poszczególnymi segmentami łańcuchów, a wszystkie ruchy generujące kolejne stany układu są akceptowane. W wyniku symulacji atermicznej uzyskujemy przypadkowo wymieszane łańcuchy polimerowe o losowych i nieskorelowanych konformacjach.

Kolejnym zagadnieniem związanym z symulacją komputerową jest określenie algorytmu tworzenia konfiguracji układu, generowania kolejnych elementów ciągu Markowa. W przypadku



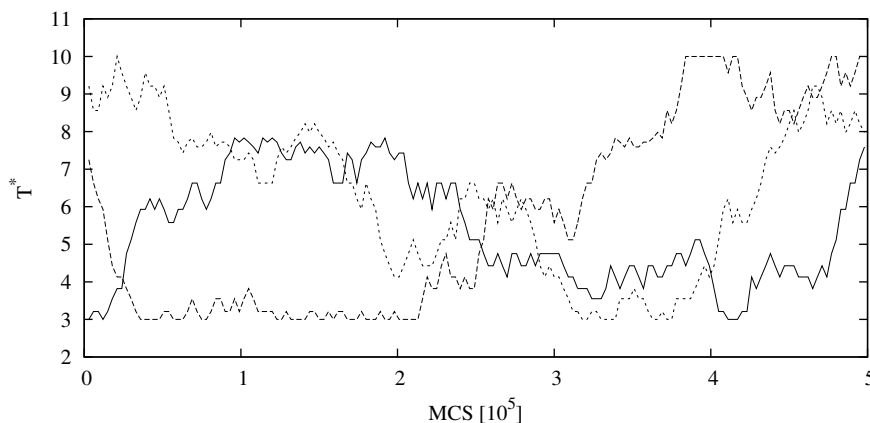
Rysunek 3.5: Podstawowe ruchy generowania konformacji łańcucha: a) rotacja segmentu, b) rotacja grupy elementów, c) translacja polimeru.

łańcuchów polimerowych możemy wyróżnić trzy podstawowe ruchy: związane z rotacją pojedynczego segmentu, rotacją grupy elementów oraz translacją łańcucha (fig. 3.5). W pierwszym przypadku wybrany segment polimeru poddany jest rotacji wokół prostej przechodzącej przez dwa sąsiadujące monomery polimeru. W przypadku takiego obrotu należy zwrócić uwagę na nierozzerwalność oraz długość wiązań. Możliwe jest także wykonanie obrotu grupy elementów polimeru przy zachowaniu warunku wyłączonej objętości. Obroty te są jednak trudne do zrealizowania dla dużej grupy segmentów, zwłaszcza w układach o większej koncentracji polimeru. Ostatni typ ruchu polega na pełnieniu polimeru i realizowany jest poprzez ucięcie segmentu z jednego końca i dodaniu go pod losowym kątem na drugim końcu. Dla kopolimerów blokowych istotne jest, aby zachować (zaktualizować) mikroarchitekturę łańcucha zaburzoną w trakcie ruchu. Opisane ruchy sprawdzają się dość dobrze w przypadku symulacji pojedynczych łańcuchów lub roztworów polimerowych o niewielkim stężeniu. W takiej sytuacji wykonanie ruchu segmentu poprzez przemieszczenie go w miejsce wolnego węzła lub węzła zajmowanego przez rozpuszczalnik jest zazwyczaj możliwe. W przypadku gęstych roztworów polimerowych sytuacja zaczyna się komplikować ze względu na mały odsetek wolnych węzłów sieci. W gęstym stopie polimerowym, który wypełnia wszystkie węzły sieci wykonywanie tego typu ruchów staje się niemożliwe. Stąd konieczność zastosowanie innej metody, która umożliwi generowanie kolejnych stanów układu. Jednym z najbardziej efektywnych algorytmów do symulacji gęstych polimerów jest algorytm ruchów kooperatywnych (*ang. cooperative motion algorithm, CMA*) opracowany przez T. Pakułę [141, 142]. Ten właśnie algorytm w oparciu o sieć FCC, którego szczegóły opisano w kolejnym rozdziale (rozd. 3.3.2), został wykorzystany w badaniach przedstawionych w tej pracy. Istnieją także wersje algorytmu *CMA* wykorzystywane do symula-

cji polimerów o topologii odmiennej od liniowej [143], a także na sieci trójkątnej w symulacjach dwuwymiarowych [144, 145]. Możliwe jest także badanie własności dynamicznych polimerów z wykorzystaniem algorytmu dynamicznej cieczy sieciowej (*ang. dynamic lattice liquid, DLL*) opracowanego pod kierunkiem tego samego autora [146, 147].

3.3.1 Metoda wymiany replik

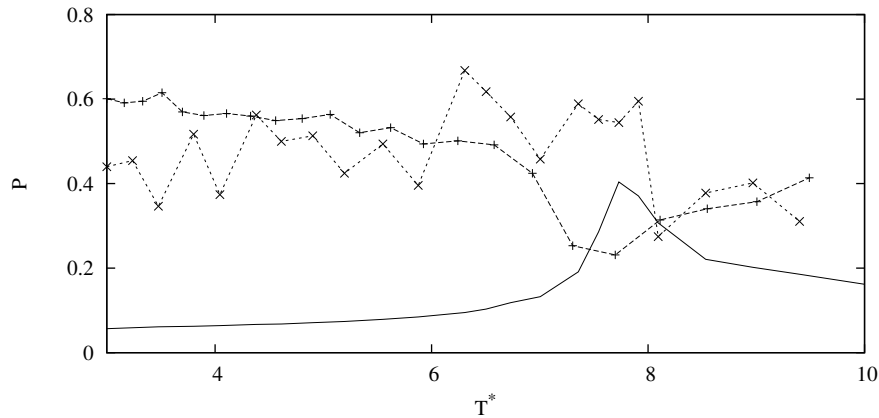
Jednym z podstawowych problemów symulacji komputerowych jest wygenerowanie ciągu Markowa odzwierciedlającego przestrzeń stanów w równowadze termodynamicznej podczas rozsądnej ilości kroków, określanych mianem kroków Monte Carlo (MCS). We wszystkich przedstawionych symulacjach pojedynczy krok MCS zdefiniowano jako próbę poruszenia wszystkich elementów układu. Standardowa metoda Monte Carlo wykorzystująca algorytm Metropolis (SM) umożliwia wygenerowanie takiego ciągu stanów, jednakże bardzo często ilość kroków niezbędna do osiągnięcia równowagowego rozkładu jest znaczna. Metoda SM jest jedną z



Rysunek 3.6: Przykładowa ścieżka poruszania się trzech replik w przestrzeni temperatur dla stopu kopolimeru dwublokowego 10A-10B podczas wykonania $5 \cdot 10^5$ MCS.

powszechniej wykorzystywanych technik symulacji dającą dość dobre rezultaty, zwłaszcza w obszarze wysokich temperatur, powyżej przejścia porządek-nieporządek (ODT). W obszarze niskich temperatur często pojawia się problem pułapkowania układu w lokalnym minimum energii swobodnej, co zaburza statystykę otrzymywanych wyników. W literaturze opisano kilka przykładów optymalizujących ten problem [136, 137, 148] o czym wspomniano na początku tego rozdziału.

Chcąc poprawić statystykę prowadzonych badań oraz osiągnąć lepsze zrównoważenie układów w symulacjach wykorzystano poza wspomnianym algorytmem Metropolis, *metodę wymiany replik* (*ang. parallel tempering, PT*) [134, 135] znaną także pod inną angielską nazwą *replica exchange*. Idea tego algorytmu polega na równoległej symulacji M replik układu w zadanym przedziale temperatur, począwszy od T_1 aż po T_M , przy czym $T_1 < T_2 < \dots < T_{M-1} < T_M$. Każda z replik rozpoczyna symulację w jednej z zadanych temperatur, wykonując S_f kroków MCS w oparciu o standardową metodę SM. Następnie, w losowej kolejności, wykonywana jest próba zamiany stanu układu dla każdej sąsiadującej pary replik z prawdopodobieństwem

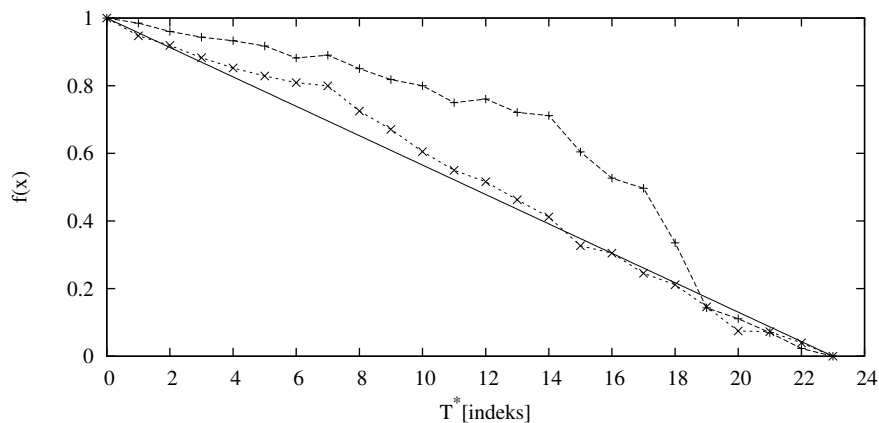


Rysunek 3.7: Prawdopodobieństwo zamiany repliki w temperaturze T_i^* z repliką T_{i+1}^* dla pierwszej (plusy) oraz drugiej (krzyżyki) rundy *algorytmu FO* wraz z wykresem C_v (linia ciągła) dla stopu kopolimeru dwublokowego 10A-10B.

opisanym wzorem:

$$p(R_i \leftrightarrow R_{i+1}) = \min[1, \exp(-(\beta_i - \beta_{i+1})(E_{i+1}^* - E_i^*))], \quad (3.30)$$

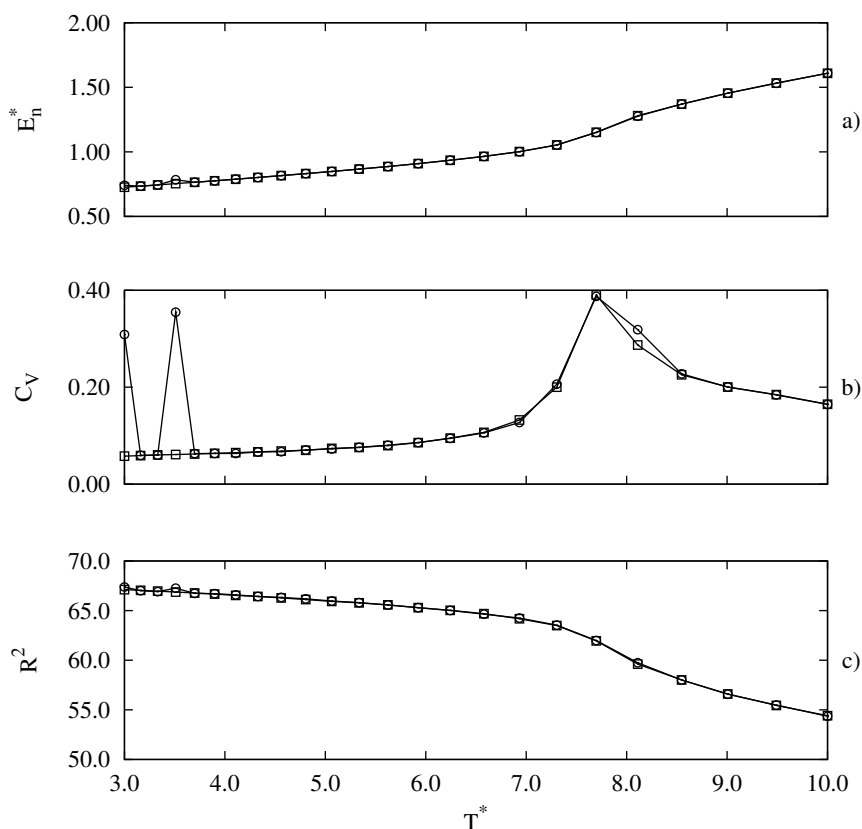
gdzie $\beta_i = 1/kT_i^*$, a E_i^* to energia potencjalna układu w temperaturze T_i^* . Wymiana układów pomiędzy temperaturami sprawia, że konfiguracje uwięzione w lokalnej pułapce energetycznej mogą przeskoczyć do wyższej temperatury i pokonać barierę energetyczną. Rys. 3.6 przedstawia przykładową wędrówkę trzech wybranych układów dla symulacji kopolimeru dwublokowego 10A-10B w pudełku sześciennym o boku 20. Podczas symulacji wykorzystano 24 repliki wykonując 3 mln. kroków MCS. Ten modelowy układ posłuży w dalszej części rozdziału do przedstawienia kilku problemów związanych z symulacją algorytmem PT.



Rysunek 3.8: Histogram $f[T_i^*]$ dla pierwszej (plusy) oraz drugiej (krzyżyki) rundy *algorytmu FO* (wraz z wzorcową prostą) dla stopu kopolimeru dwublokowego 10A-10B.

Aby wykonać symulację stosując metodę PT niezbędne jest ustalenie kilku parametrów, które wpływają na efektywność metody, m.in. ilość replik, częstotliwość zamiany układów, czy

też rozkład temperatur [149, 150, 151, 152, 153]. W przypadku skrajnie złego doboru tych parametrów symulacja metodą PT zostanie sprowadzona do zwykłej symulacji standardowym algorytmem Metropolis. Nie ma jednoznacznego kryterium doboru tych parametrów, które zależą m.in. od ilości przejść fazowych w danym zakresie temperatur (kształtu ciepła właściwego) oraz wielkości układu. Optymalną ilość replik można dobierać empirycznie wykonując



Rysunek 3.9: Porównanie standardowej metody MC (kółka) z algorytmem PT (kwadraty) dla geometrycznego rozkładu temperatur na przykładzie stopu kopolimeru dwublokowego 10A-10B: a) energia na jeden węzeł (E_n^*), b) ciepło właściwe (C_v), c) średni kwadrat odległości końców polimeru (R^2).

wiele prób przy tej samej ilości kroków MCS i określając, która wartość parametru M przyniosła najbardziej zadowalające efekty. Jako kryterium można przyjąć czas jaki replika potrzebuje na przejście z najniższej temperatury do najwyższej i z powrotem (*ang. round-trip time, RT*), który powinien być jak najkrótszy. Można także poddać analizie prawdopodobieństwa przejść pomiędzy sąsiednimi replikami, które rosną wraz ze wzrostem ilości replik. A. Kone i D. A. Kofke [150] oraz N. Rathore i inni [154] podają, że optymalny jest płaski rozkład prawdopodobieństwa na poziomie ok. 20 – 23%. Jednakże w przypadku układów, dla których ciepło właściwe nie jest stałe, taki rozkład prawdopodobieństwa nie zawsze okazuje się optymalny. Jedne z badań przeprowadzonych w ramach tej rozprawy pokazały, że w przypadku pojedynczego łańcucha homopolimerowego prawdopodobieństwo to jest nie tylko zależne od temperatury,

ale także średnio trzykrotnie wyższe [155]. Ilość replik uzależniona jest także od wielkości układu i jak podaje literatura skaluje się ona z pierwiastkiem z wielkości układu [135, 149]. Badania przeprowadzone w oparciu o pojedynczy łańcuch homopolimerny sugerują natomiast, że M jest proporcjonalne do wielkości układu [155], jednakże oparte zostały one na małej ilości próbek. Dystans pomiędzy skrajnymi wartościami temperatur podzielony jest na $M - 1$ odcinków pokonywanych przez losowo dyfundujące w przestrzeni temperatur repliki. Wzrost wartości M , który powiązany jest z większą ilością tych odcinków, może nie być rekompensowane wystarczającym wzrostem prawdopodobieństwa zamiany replik, co spowoduje wydłużenie czasu wędrówki od najwyższej do najniższej temperatury. Dlatego w przypadku gęstych układów o znacznej wielkości nie należy przesadzić z liczbą replik ponieważ nie zawsze musi to polepszyć statystykę uzyskiwanych wyników.

Rozkład temperatur wpływa również na jakość uzyskiwanych wyników, a dobranie optymalnego zestawu temperatur nie jest proste i uzależnione od charakteru badanego układu. Istnieje wiele metod generowania takiego rozkładu temperatur [151, 153, 156] opartych m.in na stałym wzroście entropii pomiędzy sąsiednimi replikami układu. Możliwe są także standardowe podejścia, w których rozkład temperatur jest liniowy lub geometryczny. W pierwszym przypadku odstęp pomiędzy temperaturami jest jednakowy, natomiast w drugiej sytuacji następuje zagęszczenie punktów temperaturowych w obszarze niskich T^* . H. G. Katzgraber i inni [152] zaproponowali także algorytm nazwany "feedback-optimized" (FO) generujący nowy rozkład temperatur w oparciu o analizę wędrówki replik dla zadanego rozkładu. W metodzie tej na początku każda z replik nie posiada etykiety. W momencie gdy dotrze do minimalnej (T_1^*) lub maksymalnej (T_M^*) temperatury otrzymuje odpowiednio flagę *up* lub *down*. Na podstawie tych etykiet w trakcie symulacji tworzone są histogramy $f_{up}[T_i^*]$ oraz $f_{down}[T_i^*]$. Gdy przed zamianą układów replika o indeksie T_i^* posiada odpowiednio flagę *up* lub *down* to następuje inkrementacja odpowiedniego histogramu. Po zakończeniu symulacji na ich podstawie wyznaczany jest histogram według następującej zasady:

$$f[T_i^*] = \frac{f_{up}[T_i^*]}{f_{up}[T_i^*] + f_{down}[T_i^*]}. \quad (3.31)$$

Na jego podstawie tworzony jest nowy, bardziej optymalny rozkład temperatur, a pojedyncza symulacja mająca na celu wygenerowanie nowego rozkładu temperatur nazywana jest rundą. Po wykonaniu kilku rund uzyskany rozkład temperatur powinien być optymalny, tzn. taki dla którego największe zagęszczenie temperatur przypada w miejscu, gdzie replika napotyka największą barierę, np. w obszarze przejścia fazowego. Pierwszą rundę symulacji z wykorzystaniem algorytmu "feedback-optimized" można rozpocząć z dowolnego rozkładu temperatur, najczęściej jest to rozkład liniowy lub geometryczny. Jak można zauważyć na rys. 3.7 startując z geometrycznego rozkładu prawdopodobieństwo zamiany replik jest najniższe w obszarze przejścia porządek-nieporządek. Już dla drugiej rundy algorytmu FO prawdopodobieństwo to zostaje widocznie zwiększone i zarazem jest najwyższe w zakresie ODT. Dla optymalnego rozkładu T^* histogram $f[T_i^*]$ powinien być liniowy, co pokazano dla wspomnianego układu modelowego na rys. 3.8. Przedstawiony tam histogram już dla drugiej rundy algorytmu FO jest bliski funkcji liniowej w porównaniu z rundą startową.

Omówiona metoda optymalizacji rozkładu temperatur została sprawdzona na przykładzie pojedynczego homopolimeru [155] i okazała się obiecująca. Jednakże nie jest ona pozbawiona wad. W sytuacji, w której zmieniony zostanie zakres temperatur, wygenerowany rozkład T^*

staje się bezużyteczny i konieczne jest znalezienie nowego wraz z optymalną ilością replik. Wymaga to znacznych mocy obliczeniowych i czasu procesora, co jest szczególnie istotne w przypadku dużych układów. Algorytm ten wykazał także pewną niestabilność generując sporadycznie rozkład temperatur zawierający wąskie gardło, uniemożliwiające wędrówkę replik. Ponieważ badane w ramach tej pracy układy są w znacznej części gęstymi stopami polimerowymi o dużej ilości cząstek dlatego, poza sporadycznymi przypadkami, nie zdecydowano się na stosowanie algorytmu "feedback-optimized" ze względu na potrzebną zbyt dużą moc obliczeniową. Należy jednak podkreślić, że sama metoda PT z wykorzystaniem geometrycznego rozkładu temperatur znacząco poprawiła statystykę uzyskanych wyników w porównaniu do algorytmu SM. Jako przykład na wyk. 3.9 porównano metodę PT dla geometrycznego rozkładu temperatur z algorytmem SM dla stopu kopolimeru dwublokowego 10A-10B wykonując 3 mln. kroków MCS. Można zauważyć niewielkie rozbieżności na wykresie C_v w obszarze przejścia ODT, a także dość istotne różnice w zakresie niskich temperatur. Dla większych układów, efekt ten staje się jeszcze bardziej dostrzegalny.

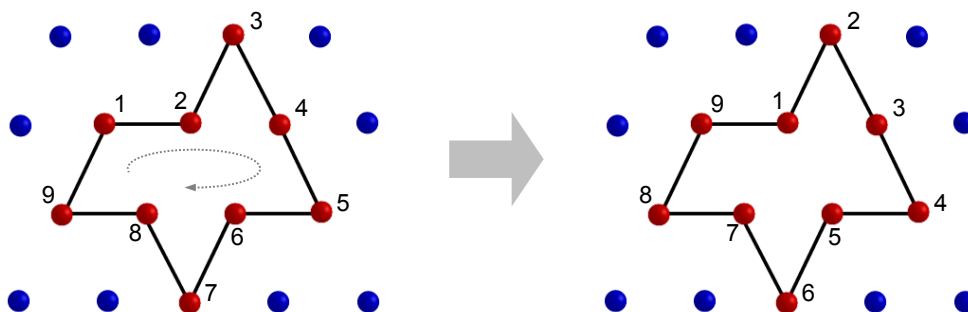
3.3.2 Algorytm ruchów kooperatywnych

Jedną z najbardziej efektywnych metod do symulacji gęstych układów polimerowych na sieci jest algorytm ruchów kooperatywnych (*ang. cooperative motion algorithm, CMA*) opracowany przez T. Pakułę [141, 142], którego idea polega na kooperatywnym przestawianiu elementów układu. Tego typu ruchy są charakterystyczne dla gęstych cieczy dlatego można przypuszczać, że jest to jak najbardziej naturalne podejście. Ponadto, jak pokazują badania, algorytm ten jest najbardziej wydajną metodą symulacji w przypadku stopów polimerowych [157, 158]. Metoda CMA jest wykorzystywana od ponad dwóch dekad do symulacji różnych układów polimerowych [159, 160, 161], a uzyskane wyniki konfrontowano z badaniami eksperymentalnymi oraz innymi metodami symulacji. Porównywano ją m.in. z algorytmem sieciowym wykorzystującym jedynie ruchy lokalne (*ang. simple motion algorithm, SM*) oraz metodą niesieciową w badaniach pojedynczego kopolimeru wieloblokowego uzyskując zgodne jakościowo i ilościowo wyniki [32, 33].

W symulacjach przeprowadzonych w ramach tej rozprawy wykorzystano wersję algorytmu ruchów kooperatywnych opartą o sieć powierzchniowo centrowaną. Zastosowanie metody sieciowej pozwoliło pozbyć się wielu obliczeń zmiennoprzecinkowych związanych z wyznaczeniem położenia elementów układu, co znacząco przyspiesza symulację. Każdy węzeł sieci przechowuje informacje niezbędne do wykonywania ruchów generujących nowe konformacje polimerów, m.in. typ segmentu, kierunek do poprzedniego i następnego monomeru w łańcuchu, a także informacje o ewentualnym początku i końcu polimeru. Zgodnie z opisem sieci zawartym w rozdz. 3.1, każda para wiązań przypisana do segmentu łańcucha może tworzyć jeden z czterech możliwych dla sieci FCC kątów: 60° , 90° , 120° oraz 180° . Dodatkowo w przypadku skrajnych elementów łańcucha, do których przypisane jest tylko jedno wiązanie, a także elementów rozpuszczalnika, które nie posiadają wiązań, zakłada się kąt 0° . *Standardowe periodyczne warunki brzegowe* zostały uwzględnione we wszystkich sześciu ścianach pudełka symulacyjnego w przypadku symulacji w przestrzeni nieograniczonej, symulacji 3D. W symulacjach w cienkiej warstwie nie uwzględniono tego przybliżenia dla dwóch równoległych do siebie ścian pudełka, stosując tam niepenetrowalną twardą ścianę. Podczas symulacji algorytmem CMA spełniono zatem następujące założenia:

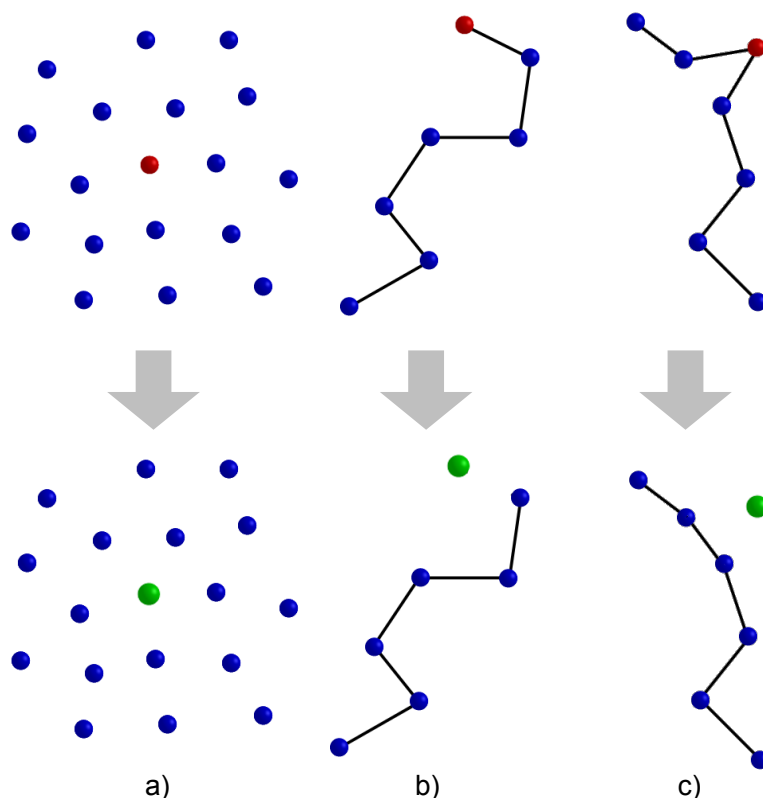
- wyłączona objętość, a co za tym idzie brak możliwości umiejscowienia kilku segmentów polimeru w tym samym węźle sieci;
- zachowanie mikroarchitektury łańcucha, włącznie z jego długością;
- wprowadzenie oddziaływań zapewniających stałą długość i nierozzerwalność wiązań w polimerze;
- uwzględnienie oddziaływań wynikających z niekompatybilności elementów, które ograniczono do najbliższych sąsiadów na sieci.

Efekt wyłączonej objętości oraz oddziaływania dotyczące wiązań w polimerze są niezależne od temperatury, natomiast oddziaływania wynikające z niekompatybilności są zależne od temperatury i uwzględniane zgodnie z warunkiem Metropolis'a (równ. 3.8). Dokładniejszy opis zawierający szczegóły dotyczące implementacji algorytmu oraz struktur danych zastosowanych w celu optymalizacji został zawarty w dysertacjach S. Wołoszczuka [162] oraz P. Polanowskiego [147].



Rysunek 3.10: Schemat kooperatywnego przestawienia grupy segmentów po wybranej ścieżce.

Algorytm CMA umożliwia symulację gęstych układów polimerowych, czyli również takich w których wszystkie węzły sieci wypełnione są segmentami polimerów. W takim przypadku konieczne jest opracowanie metody generowania kolejnych konformacji łańcuchów, ponieważ nie są możliwe ruchy lokalne wykorzystujące dziury na sieci. Wszystkie przestawienia segmentów, a także ewentualnego rozpuszczalnika muszą odbywać się w sposób kooperatywny. Polega to na zsynchronizowanym przemieszczeniu wszystkich elementów znajdujących się na pewnej wybranej ścieżce (pętli). Na rys. 3.10 pokazano na przykładzie pojedynczych elementów (cząstek rozpuszczalnika) jak przebiega proces kooperatywnego przestawienia 9 elementów. Element pierwszy wędruje na miejsce drugiego, drugi natomiast na pozycję trzeciego i tak do momentu, aż element ostatni w pętli przemieści się na miejsce pierwszego. Warto zaznaczyć, że w przypadku łańcuchów polimerowych ścieżka ta musi zostać tak dobrana, aby zapewnić wspomniane wcześniej warunki stałej długości wiązania i jego nierozzerwalności, a także niezmiennej mikroarchitektury polimeru. W tym celu wprowadza się do układu pewnego rodzaju



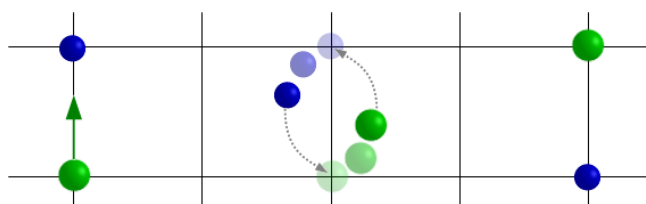
Rysunek 3.11: Sytuacje umożliwiające rozpoczęcie wędrówki demona (zielony) poprzez losowe wybranie (czerwony): a) elementu rozpuszczalnika, b) skrajnego segmentu polimeru, c) wewnętrznego segmentu z wiązaniami tworzącymi dozwolony kąt.

defekt, którego zadaniem jest przemieszczenie się po układzie i wyszukanie odpowiedniej ścieżki. Defekt ten, określany też mianem demona, powstaje poprzez losowe wybranie węzła sieci i tymczasowe usunięcie z niego jego zawartości, segmentu łańcucha lub elementu rozpuszczalnika. W wyniku tej operacji w układzie brakuje cząstki rozpuszczalnika lub jeden z polimerów zostaje skrócony o segment. Uwzględniając wspomniane założenia oraz topologię sieci możliwe są trzy sytuacje wyboru pozycji startowej demona:

- węzeł, z którego demon ma wyruszyć zawiera element rozpuszczalnika, a kierunek jego ruchu wskazuje również na rozpuszczalnik;
- segment, który ma zostać usunięty z układu jest skrajnym monomerem polimeru (pierwszym lub ostatnim);
- kąt pomiędzy wiązaniami segmentu, z którego ma rozpocząć wędrówkę demon wynosi 60° .

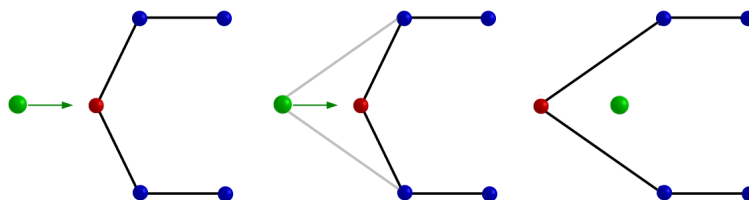
W pierwszej sytuacji (rys. 3.11a) wylosowany element rozpuszczalnika jest wyciągany z układu, a cząstka rozpuszczalnika na którą wskazuje demon zostaje specjalnie oznaczona. W sytuacji w której losowo wybrany kierunek ruchu wskazuje na segment polimeru dokonujemy ponownego wyboru miejsca startowego. W drugim przypadku (rys. 3.11b) usuwany jest jeden ze skrajnych

monomerów łańcucha, a jego bezpośredni sąsiad (segment drugi lub przedostatni) zostaje specjalnie oznaczony, aby skrócony łańcuch mógł zostać później naprawiony. W ostatnim przypadku (rys. 3.11c) możliwe jest usunięcie wewnętrznego segmentu polimeru ponieważ można połączyć ze sobą dwa sąsiadujące z nim monomery wiązaniem o dozwolonej długości. Po usunięciu segmentu, wybrany losowo jeden z jego dwóch sąsiadów zostaje także specjalnie oznaczony.



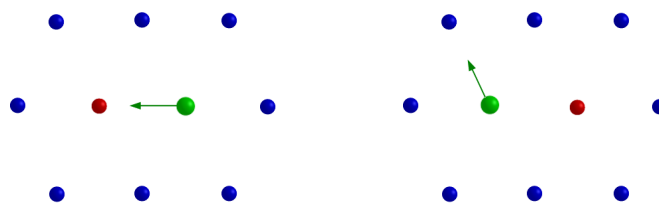
Rysunek 3.12: Schematyczne przedstawienie ruchu demona (zielony) polegające na wciągnięciu losowo wybranego elementu (niebieski) i przeskoczeniu na jego miejsce.

Mając ustalony punkt startowy można przystąpić do poszukiwania pętli po której zostanie wykonany ruch kooperatywny. W tym celu wybieramy dla demona losowo jeden z dwunastu kierunków ruchu na sieci FCC i jeśli jest to możliwe to demon zasysa wskazywany przez ten kierunek element wciągając go na swoje miejsce, a sam przeskakuje na nową pozycję (rys. 3.12). Demon przemieszcza się w sposób losowy po sieci przedstawiając napotkane po drodze elementy, aż do momentu w którym znajdzie się w bezpośrednim sąsiedztwie oznaczonego specjalnie węzła (oznaczonego podczas wyboru miejsca startowego), a kierunek jego następnego ruchu wskazuje na ten węzeł. Wtedy możliwe jest wstawienie w miejsce dziury wcześniej usuniętego elementu układu, naprawienie defektu i zamknięcie pętli po której nastąpiło kooperatywne przestawienie elementów.

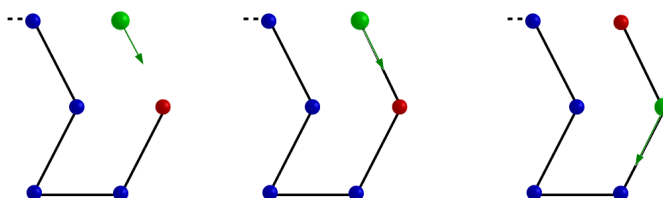


Rysunek 3.13: Sytuacja I: ruch niemożliwy do wykonania, który spowodowałby zmianę długości wiązania.

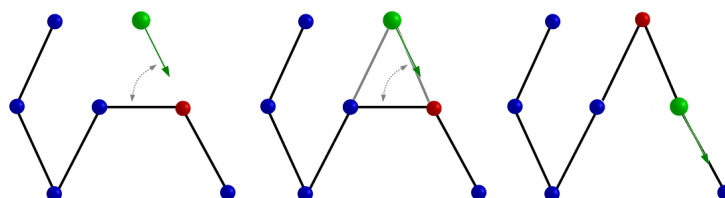
Warto jeszcze kilka słów poświęcić wędrówce demona po sieci, na której umieszczone są łańcuchy polimerowe. W takiej sytuacji nie wszystkie ruchy demona są dozwolone gdyż mogły-



Rysunek 3.14: Sytuacja II: przemieszczenie elementu rozpuszczalnika.

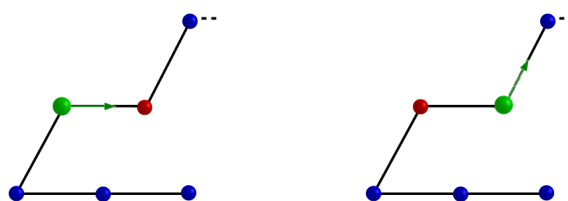


Rysunek 3.15: Sytuacja III oraz IV: wejście demona w łańcuch, które może się odbyć na początku lub końcu polimeru.

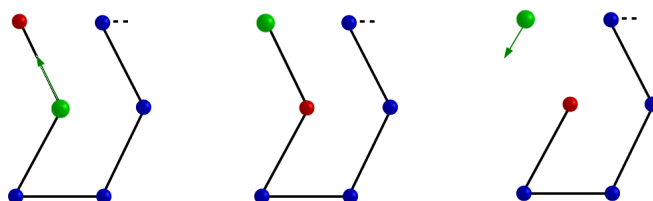


Rysunek 3.16: Sytuacja V oraz VI: wejście demona w łańcuch na środku i ruch wzdłuż niego, który może się odbywać w stronę początku lub końca polimeru.

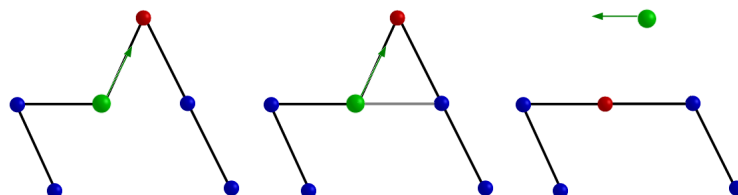
by łamać założenia algorytmu. Możliwych jest piętnaści sytuacji, które demon może napotkać na swojej drodze i które wynikają z ułożenia wiązań w łańcuchu. Opis możliwych sytuacji został zilustrowany schematami, na których demon oznaczono kolorem zielonym, element wskazywany przez kierunek ruchu demona na czerwono, a monomer do niego poprzedni i następny są wskazywane odpowiednio przez wektor \vec{p} oraz \vec{n} . Sytuacja I to ruch niemożliwy do wykonania (rys. 3.13) ponieważ kąty pomiędzy kierunkiem ruchu demona a wiązaniami wybranego segmentu są różne od 60° . Akceptacja takiego ruchu spowodowałaby rozerwanie (zmianę długości) wiązania ponieważ demon nie znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie monomerów wskazywanych przez wektory \vec{n} oraz \vec{p} . Sytuacja II (rys. 3.14) ma miejsce wtedy, gdy demon zasysa element rozpuszczalnika. W przypadku symulacji gazu sieciowego jedynie tego typu



Rysunek 3.17: Sytuacja VII oraz VIII: ruch demona wzdłuż łańcucha, który może się odbywać w kierunku początku lub końca polimeru.

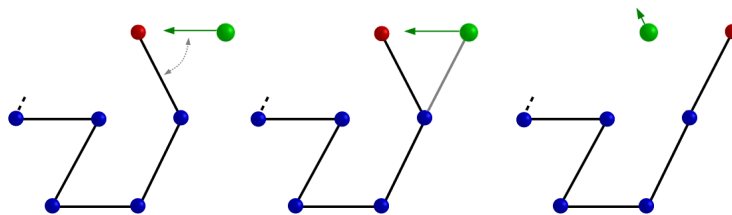


Rysunek 3.18: Sytuacja IX oraz X: demon opuszcza łańcuch na jednym z końców polimeru.

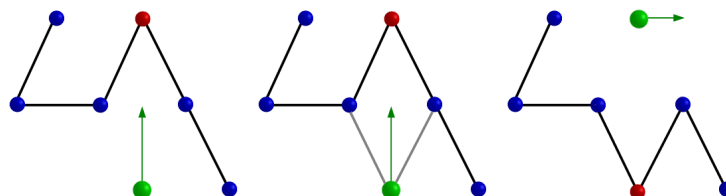


Rysunek 3.19: Sytuacja XI oraz XII: demon opuszcza łańcuch w środku podczas wędrówki do przodu lub tyłu polimeru.

ruchy są wykonywane, natomiast podczas symulacji gęstego stopu polimerowego ruch ten nie występuje. Sytuacje III oraz IV (rys. 3.15) to przypadki w których demon wskazuje na pierwszy lub ostatni segment polimeru. Wtedy mówimy, że dziura wchodzi do łańcucha tworząc nowe wiązanie pomiędzy demonem a skrajnym segmentem polimeru i zasysając ten monomer. Możliwa jest także sytuacja w której dziura wnika w łańcuch na jego środku i porusza się do przodu lub tyłu polimeru. Mamy wtedy do czynienia odpowiednio z sytuacją V lub VI, które są możliwe do zrealizowania, gdy kierunek ruchu demona tworzy z jednym z wiązań wskazywanego segmentu kąt 60° , a z drugim kąt różny od 60° . Wtedy, zgodnie z tym co pokazano na rys. 3.16, dodawane są wiązania łączące demona z polimerem, a dziura zasysa wskazywany segment. W przypadku VII oraz VIII demon będzie poruszał się wzdłuż polimeru odpowiednio



Rysunek 3.20: Sytuacja XIII oraz XIV: demon obraca skrajny (pierwszy lub ostatni) segment łańcucha.



Rysunek 3.21: Sytuacja XV: demon obraca środkowy segment łańcucha.

w kierunku jego początku lub końca (rys. 3.17). Przejście dziury przez łańcuch odpowiada pojedynczemu pełnieniu polimeru z zachowaniem sekwencji segmentów. Kolejny przypadek to sytuacja IX i X (rys. 3.18), w której demon wędrujący przez łańcuch doszedł do miejsca, kiedy wskazuje na pierwszy lub ostatni element polimeru. Wtedy zasysa on ten skrajny element i opuszcza łańcuch. Może się zdarzyć też tak, że demon będzie mógł opuścić polimer przed dojściem do jednego z jego końców. Mamy wtedy do czynienia z sytuacją XI lub XII (rys. 3.19), w zależności czy wędrował on do przodu czy do tyłu makrocząsteczki. Ostatnie trzy przypadki związane są z obrotem segmentów polimeru. W sytuacji XIII oraz XIV (rys. 3.20) dziura zasysając odpowiednio pierwszy lub ostatni segment łańcucha dokonuje jego obrotu. Ruch ten jest dopuszczalny tylko w sytuacji, w której kierunek demona tworzy z wiązaniem skrajnego segmentu kąt 60° . Natomiast obrót środkowego segmentu można wykonać tylko wtedy, gdy kierunek ruchu demona tworzy z każdym z wiązań wskazywanego segmentu kąt 60° . Mamy wtedy do czynienia z sytuacją numer XV (rys. 3.21). Należy podkreślić także, że w każdym z opisanych przypadków (poza ruchem niemożliwym do wykonania) może się zdarzyć, że kierunek ruchu demona wskazuje na specjalnie oznakowany podczas rozpoczynania pętli węzeł. Wtedy demon nie zasysa wskazywanego elementu, a zamiast tego w miejsce dziury wstawiany jest tymczasowo usunięty element, kończąc w ten sposób cykl wędrówki demona. Następnie znów zostaje wybrany nowy element startowy, a cała procedura powtórzona. Więcej szczegółów dotyczących wędrówki oraz zamykania cyklu demona związanych z implementacją można znaleźć w rozprawie doktorskiej S. Wołoszczuka [162] i P. Polanowskiego [147].

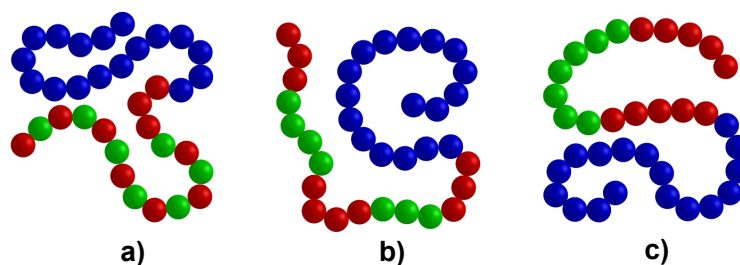
Rozdział 4

Wyniki badań

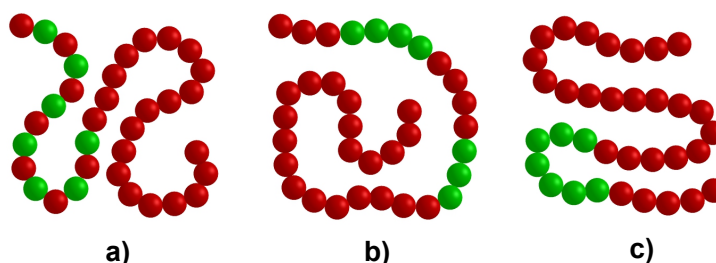
4.1 Stop kopolimerów sulfonowanych

Kopolimery sulfonowane są w ostatnich latach intensywnie badane, m.in. w kontekście ich wykorzystania w nowoczesnych ogniwach paliwowych i bateriach. Jednym z ośrodków, który prowadzi badania polimerów jonowych jest Uniwersytet Kalifornijski w Berkeley, gdzie grupa N. P. Balsary wykonuje badania eksperymentalne, dzięki którym możliwe stanie się lepsze zrozumienie procesu separacji mikrofazowej oraz własności polimerów sulfonowanych. Zachowanie fazowe w tego typu układach, jak pokazują badania odbiega od tego znanego dla kopolimerów niejonowych i wymaga lepszego zrozumienia. Nie jest dostatecznie jasne jak temperatura, długość polimeru, jego mikroarchitektura, a także ułamek objętościowy segmentów sulfonowanych wpływają na rodzaj otrzymywanych nanostruktur. W badaniach eksperymentalnych obserwowano chociażby fazy inne niż warstwy w przypadku symetrycznych kopolimerów sulfonowanych w zależności od poziomu sulfonowania oraz stopnia polimeryzacji [13]. Natomiast dla asymetrycznych łańcuchów, dla których w przypadku kopolimerów klasycznych występują cylindry, obserwowano warstwy [20]. Dodanie do stopionego polimeru wody lub roztworu soli także wpływa na proces samoorganizacji. Dodatkowo stosowane w ogniwach membrany polimerowe stanowią przykład cienkiej warstwy polimerowej. Tego typu ograniczenie przestrzenne również, jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, ma znaczenie w procesie mikroseparacji kopolimerów blokowych. Wszystkie te czynniki przekładają się m.in. na przewodnictwo jonowe oraz wytrzymałość i stabilność membrany. Dlatego dobre zrozumienie wszelkich aspektów związanych z kopolimerami sulfonowanymi jest ważne przed ich wykorzystywaniem do produkcji w skali przemysłowej.

W tym rozdziale opisano symulacje kopolimerów sulfonowanych w stanie suchym. Zrozumienie procesu separacji fazowej roztopionego polimeru bez dodatku wody lub roztworu soli będzie dobrym punktem wyjściowym do ewentualnych dalszych badań układów zawierających wodę, która jest istotnym elementem związanym z przewodnictwem membrany. W pierwszej części (rozd. 4.1.1) tego rozdziału opisano badania, których celem było sprawdzenie jaki wpływ na proces separacji mikrofazowej ma sekwencja segmentów sulfonowanych i która z nich najbardziej odzwierciedla wyniki eksperymentalne. W tej samej części (rozd. 4.1.1) przedstawiono także wyniki badań symetrycznych kopolimerów w zależności od poziomu sulfo-



Rysunek 4.1: Trzy typy mikroarchitektur użyte podczas symulacji (realistyczny zestaw ϵ): a) ALT - naprzemienne rozmieszczenie segmentów S, b) 2B - segmenty S zgrupowane w dwa bloki, c) 1B - segmenty S zgrupowane w jeden blok.



Rysunek 4.2: Trzy typy mikroarchitektur użyte podczas symulacji (uproszczony zestaw ϵ): a) ALT - naprzemienne rozmieszczenie segmentów S, b) 2B - segmenty S zgrupowane w dwa bloki (pentablock), c) 1B - segmenty S zgrupowane w jeden blok (trójblok).

nowania oraz długości polimeru. Rozdział 4.1.2 zawiera opis wyników dla kopolimerów o różnej symetryczności. W szczególności opisano wyniki symulacji łańcuchów, dla których otrzymano fazę lamelarną pomimo, że blok niesulfonowany był blisko trzykrotnie dłuższy od bloku sulfonowanego. W ostatniej części tego rozdziału (rozd. 4.1.3) przedstawiono wyniki symulacji, których celem było zbadanie wpływu ograniczenia przestrzennego w postaci cienkiej warstwy na powstawanie fazy dwuciągłej w układach sulfonowanych. Kontynuacją tych badań są wyniki zawarte w rozdziale 4.2, w którym badano zachowanie fazowe roztworu niejonowych kopolimerów dwublokowych w bardzo cienkiej warstwie polimerowej. Otrzymane wyniki symulacji komputerowych porównano z wynikami eksperymentalnymi kopolimerów sulfonowanych poli(styren sulfonowany – metylobutylen) (PSS-PMB) autorstwa N. P. Balsary i współpracowników. Badania przeprowadzone dla skrajnie cienkiej warstwy polimerowej zostały natomiast porównane do symulacji podobnych układów w przestrzeni nieograniczonej (S. Wołoszczuk i inni [32]) oraz do badań eksperymentalnych poli(styren - izopren) (T. P. Lodge i inni [9]), a także do symulacji w przestrzeni dwuwymiarowej (autorstwa P. Polanowskiego).

Jony w suchym (pozbawionym wody lub roztworu soli) kopolimerze sulfonowanym są osadzone w macierzy polistyrenowej lub polimetylobutylenowej o niskiej stałej dielektrycznej, w której kationy i aniony mogą wiązać się w pary jonowe. W pierwszym przybliżeniu takie pary jonowe można traktować jak neutralne cząstki, a oddziaływania pomiędzy nimi można opi-

Tabela 4.1: Mikroarchitektury badane dla kopolimerów symetrycznych o stałej długości (N) i poziomie sulfonowania (p) oraz różnej sekwencji segmentów S.

Symbol	N	p	Mikroarchitektura
ALT	34	0.412	ASASASASASASASAAA-17B
2B	34	0.412	AAASSSSAAAASSSAAA-17B
1B	34	0.412	AAAAASSSSSSSAAAAA-17B

sać parametrem χ , ograniczając ich zasięg do długości równej rozmiarowi segmentu. Stosując powyższe przybliżenia, w symulacjach wykorzystano prosty model kopolimeru wieloblokowego złożonego z trzech typów segmentów: A, S oraz B, które w sposób gruboziarnisty modelują odpowiednio monomery styrenu (S), styrenu sulfonowanego (SS) oraz metylobutyleny (MB) we wspomnianym kopolimerze PSS-PMB. Oddziaływania pomiędzy segmentami zostały ograniczone do najbliższych sąsiadów i jak pokazano w dalszej części tego rozdziału, mimo tak znacznego uproszczenia uzyskano wyniki zgodne w znacznym stopniu z eksperymentem. Warto w tym miejscu wyraźnie zaznaczyć, że w pracy podczas opisu wyników symulacji stosowane jest pojęcie segmentów sulfonowanych pomimo, że oddziaływania elektrostatyczne dalekiego zasięgu, zgodnie z przyjętym w modelu uproszczeniem, nie zostały w modelu uwzględnione.

Chcąc bezpośrednio porównać otrzymane wyniki symulacji z eksperymentem w badaniach wykorzystano parametry ϵ wyznaczone zgodnie z wzorem 3.13 na podstawie parametrów χ ustalonych w badaniach eksperymentalnych [13]. Nie jest oczywiste, czy zastosowanie tak dużych wartości parametru χ ma sens fizyczny. Być może są one jedynie efektem niedoskonałości teorii wykorzystanej do ich wyznaczenia, która oryginalnie jest stosowana dla słabych oddziaływań niejonowych. Opisane badania pozwolą m.in. na zweryfikowanie tych wątpliwości. W symulacjach zastosowano następujący zestaw parametrów ϵ :

$$\begin{aligned}\epsilon_{AB} &= 0.042\epsilon \\ \epsilon_{BS} &= 0.792\epsilon \\ \epsilon_{AS} &= 1.000\epsilon,\end{aligned}\tag{4.1}$$

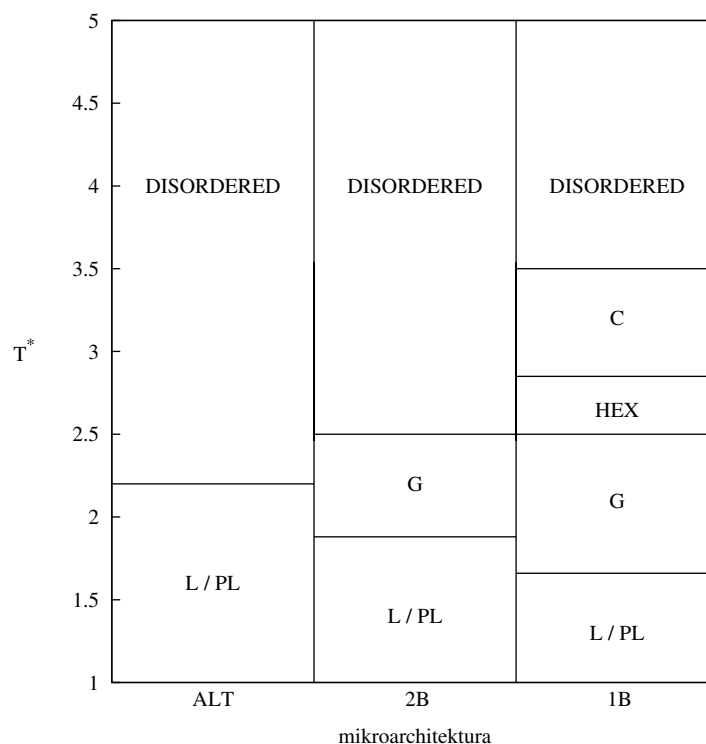
który określany będzie w tej pracy mianem realistycznego i będzie stanowił podstawowy zestaw parametrów oddziaływań w większości symulacji kopolimerów sulfonowanych. Jak można zauważyć oddziaływania pomiędzy segmentami A i B są zdecydowanie słabsze od oddziaływań tych segmentów z monomerami S. Dlatego w pierwszej części badań zastosowano także dodatkowy zestaw parametrów, określany jako uproszczony i zdefiniowany w następujący sposób:

$$\begin{aligned}\epsilon_{AB} &= 0.0 \\ \epsilon_{BS} &= 1.0\epsilon \\ \epsilon_{AS} &= 1.0\epsilon.\end{aligned}\tag{4.2}$$

4.1.1 Kopolimer symetryczny

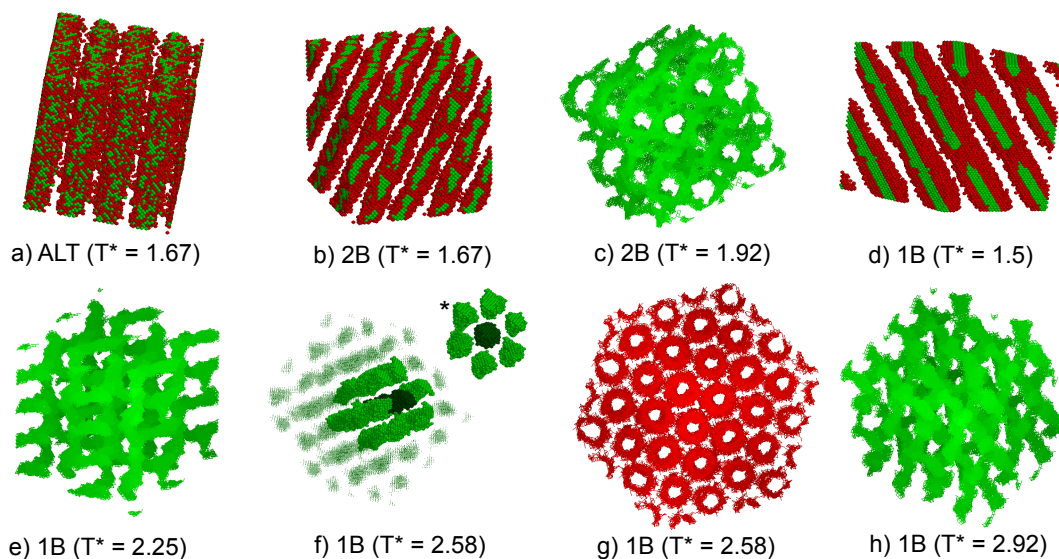
Sekwencja segmentów sulfonowanych

Sekwencja monomerów sulfonowanych w polimerach badanych eksperymentalnie nie jest znana i jednoznacznie określona. Nie ma pewności, czy w procesie sulfonowania nie następuje



Rysunek 4.3: Diagram fazowy dla układów sulfonowanych w funkcji temperatury zredukowanej (T^*) oraz sekwencji segmentów S w bloku sulfonowanym. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, *L* - warstwy, *PL* - perforowane warstwy, *G* - fazę żyroidalną, *C* - fazę ciągłą, *HEX* - heksagonalnie upakowane cylindry.

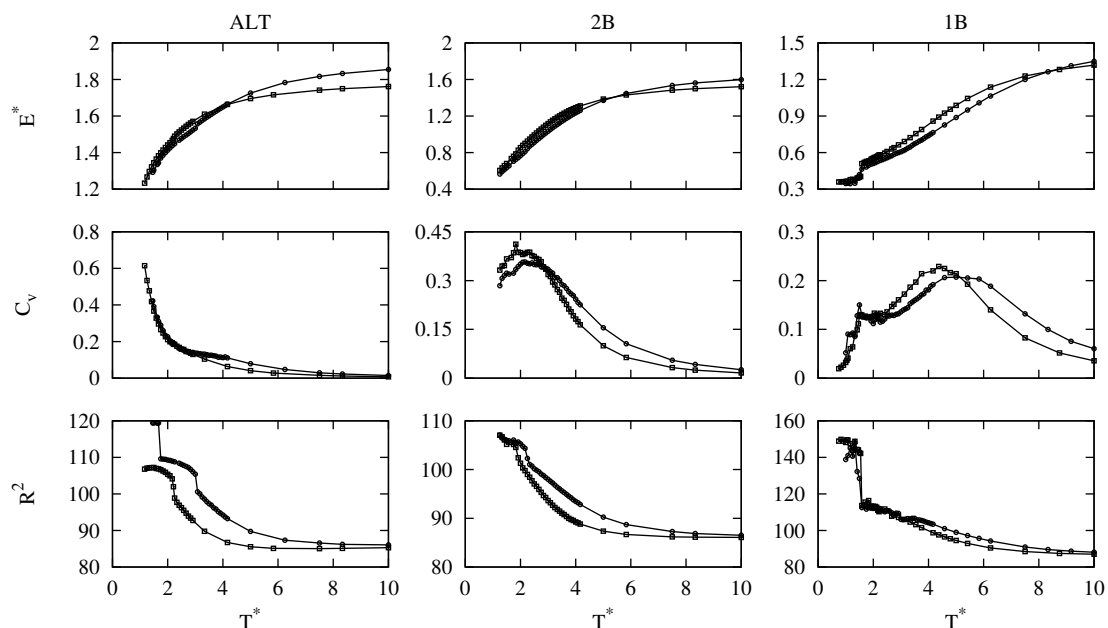
klasteryzacja, która sprawia, że monomery sulfonowane grupują się w bloki. Dlatego pierwsza część badań poświęcona została znalezieniu optymalnej sekwencji segmentów S w łańcuchu polimerowym, czyli takiej, która będzie najbardziej odpowiadała wynikom eksperymentalnym. W tym celu wykorzystano symetryczny kopolimer dwublokowy o długości $N = 34$, w którym jedna część składała się z segmentów A lub S, a druga z monomerów typu B. Zastosowano trzy sposoby rozmieszczenia elementów sulfonowanych w łańcuchu (tab. 4.1). We wszystkich przypadkach poziom sulfonowania (ułamek objętościowy segmentów S w bloku sulfonowanym) był identyczny i wynosił $p = 0.412$. W pierwszym przypadku elementy A i S rozmieszczono naprzemiennie (ALT) tak jak pokazano to na rys. 4.1a. W drugim przypadku segmenty S zostały zgrupowane w dwa bloki (2B, rys. 4.1b), a w trzeciej wersji wszystkie elementy sulfonowane tworzą jeden blok (1B, rys. 4.1c). Innymi słowy, mikroarchitektury te różnią się poziomem zblokowania segmentów sulfonowanych. Ponadto wykonano symulacje tych samych kopolimerów z wykorzystaniem uproszczonego zestawu parametrów ϵ , w których mikroarchitektury 2B oraz 1B są równoważne odpowiednio kopolimerowi trój- i pięcioblokowemu (rys. 4.2). W symulacjach standardową metodą Monte Carlo (SM) wykorzystano pudełko o wymiarach $34 \times 34 \times 34$, zawierające $n_p = 578$ łańcuchów. Ponadto, dla wybranych punktów temperaturowych przeprowadzono symulacje w pudełku $68 \times 68 \times 68$ uzyskując zgodne wyniki. Dla każdego punktu temperaturowego wykonano od 3 do 5 mln. kroków MCS, powtarzając każdorazowo symulację co najmniej trzykrotnie z niezależnej konfiguracji atermicznej. W obszarze niskich temperatur



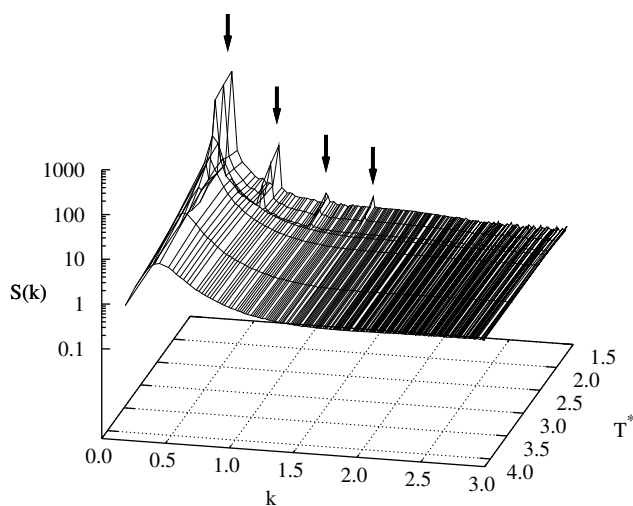
Rysunek 4.4: Wybrane nanostruktury dla realistycznego zestawu ϵ : (a) ALT: faza L, (b) 2B: faza L, (c) 2B: faza G, (d) 1B: faza L, (e) 1B: faza G, (f) 1B: faza HEX (*siedem cylindrów typu S pokazano w heksagonalnym ułożeniu, centralny w ciemniejszym odcieniu zieleni), (g) 1B: faza HEX (ułożone heksagonalnie cylindry typu A będące otoczką cylindrów zbudowanych z segmentów S), (h) 1B: niezidentyfikowana faza ciągła. Zastosowano ten sam zestaw kolorystyczny jak na rys. 4.1.

zastosowano ponadto, poza metodą hartowania, także metodę powolnego chłodzenia układu. Dla każdej symulacji połowa kroków MCS przeznaczona została na doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej, a druga część na wyznaczenie wielkości fizycznych charakteryzujących układ.

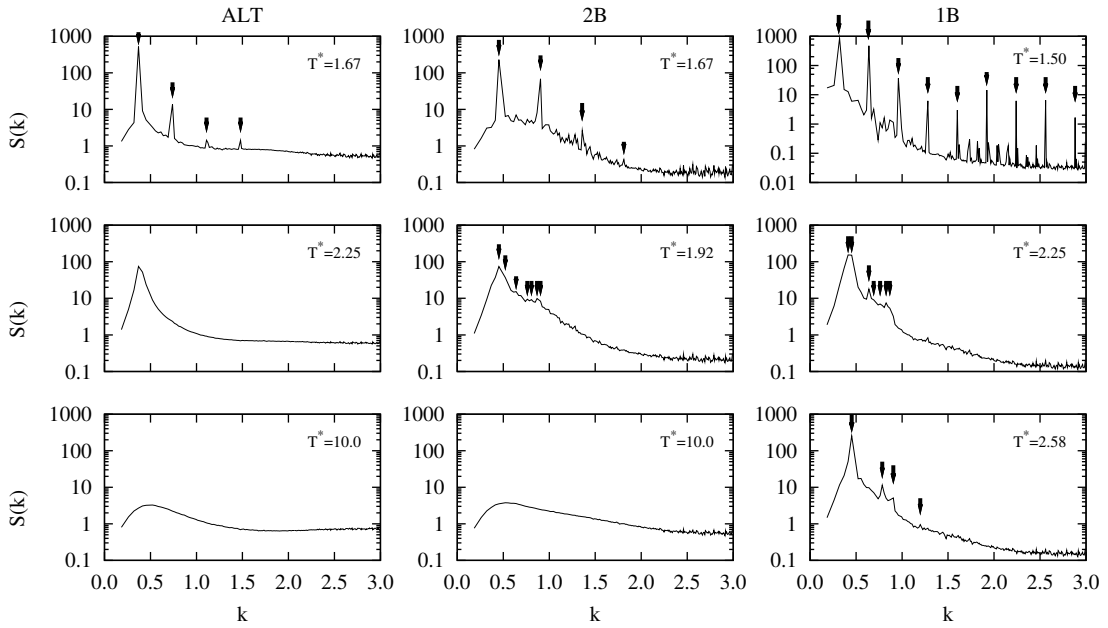
Figura 4.3 przedstawia zebrane w postaci diagramu fazowego wyniki dla trzech mikroarchitektur w funkcji temperatury zredukowanej (T^*) z zastosowaniem realistycznego zestawu ϵ . W przypadku mikroarchitektury ALT uzyskano fazę lamelną poniżej $T^* = 2.2$, która w niektórych przypadkach zawierała perforacje. Określenie na podstawie konfiguracji oraz analizy czynnika struktury przestrzennego rozmieszczenia perforacji było niemożliwe. Na wykresie 4.5 przedstawiono wybrane parametry strukturalne i termodynamiczne w funkcji temperatury wyznaczone podczas symulacji. Dla modelu ALT widoczny jest brak pików C_v , jednakże dla $T^* = 2.2$ przypada gwałtowny wzrost wartości R^2 sugerujący przejście z fazy nieuporządkowanej do warstw. Potwierdza to także analiza czynnika struktury, który przedstawiono w funkcji wektora falowego k oraz T^* na wyk. 4.6, a także dla wybranych punktów temperaturowych na wyk. 4.7. Dla $T^* = 2.25$ widoczny jest gwałtowny wzrost intensywności $S(k)$, a dalsze obniżanie temperatury powoduje pojawienie się pików wyższego rzędu. Ich położenie zgodnie z tab. 3.1 jednoznacznie wskazuje na uzyskanie fazy lamelarnej. Przykładowa faza L, odpowiadająca wspomnianemu wykresowi $S(k)$ została zaprezentowana na rys. 4.4a. Dla mikroarchitektury 2B natomiast zaobserwowano najpierw przejście porządek-nieporządek (ODT) dla $T^* = 2.5$ do fazy ciągłej, a następnie przejście porządek-porządek (OOT) do warstw, które podobnie jak w poprzednim przypadku sporadycznie zawierały perforacje o nie-



Rysunek 4.5: Wyniki symulacji dla trzech mikroarchitektur o różnym stopniu zblokowania segmentów typu S: ALT (pierwsza kolumna), 2B (druga kolumna) oraz 1B (trzecia kolumna). Porównanie wybranych wielkości: energia na węzeł (E^* - pierwszy wiersz), ciepło właściwe (C_v - drugi wiersz) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzeci wiersz) dla dwóch różnych zestawów parametrów ϵ (realistyczny - kwadraty, uproszczony - kółka).

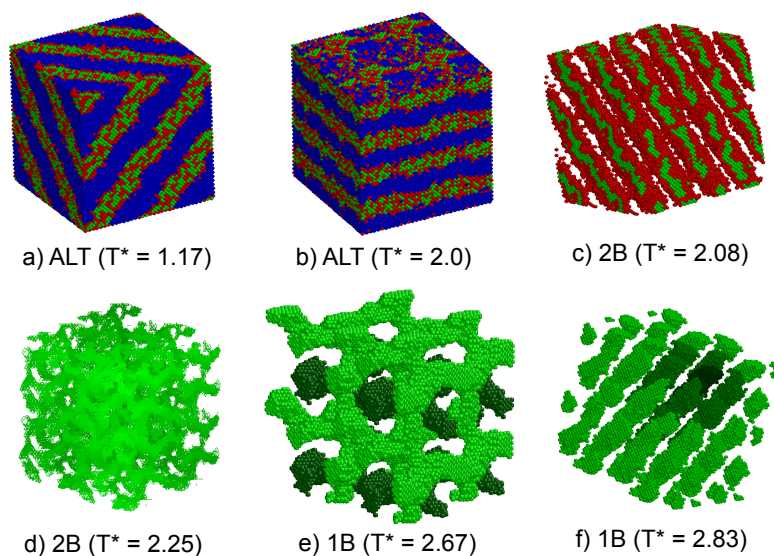


Rysunek 4.6: Czynniki struktury ($S(k)$) dla mikroarchitektury ALT i realistycznego zestawu ϵ wyznaczony dla segmentów S w funkcji T^* oraz k . Strzałki określają położenie pików 1, 2, 3 oraz 4 identyfikujących fazę L.

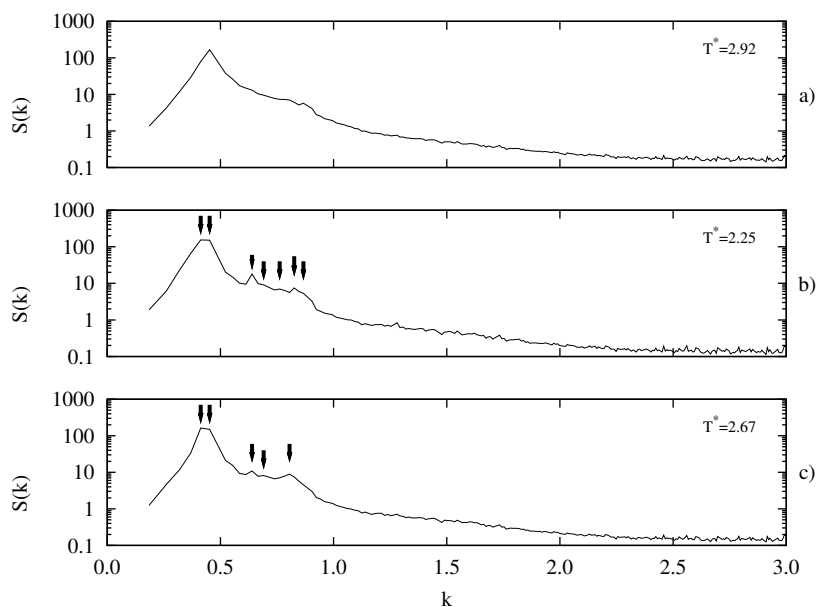


Rysunek 4.7: Czynniki struktury ($S(k)$) w funkcji k dla realistycznego zestawu ϵ oraz mikroarchitektur: ALT (pierwsza kolumna), 2B (druga kolumna), 1B (trzecia kolumna), wyznaczone dla segmentów S. Strzałki określają położenie pików i identyfikują następujące nanostruktury: ALT w $T^* = 1.67$ (1, 2, 3 i 4) - faza L, ALT w $T^* = 2.25$ - faza nieuporządkowana, ALT w $T^* = 10.0$ - faza nieuporządkowana, 2B w $T^* = 1.67$ (1, 2, 3 i 4) - faza L, 2B w $T^* = 1.92$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}$ i $\sqrt{12/3}$) - faza G, 2B w $T^* = 10.0$ - faza nieuporządkowana, 1B w $T^* = 1.50$ (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 i 9) - faza L, 1B w $T^* = 2.25$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{12/3}$ i $\sqrt{13/3}$) - faza G, 1B w $T^* = 2.58$ ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$ i $\sqrt{7}$) - faza HEX.

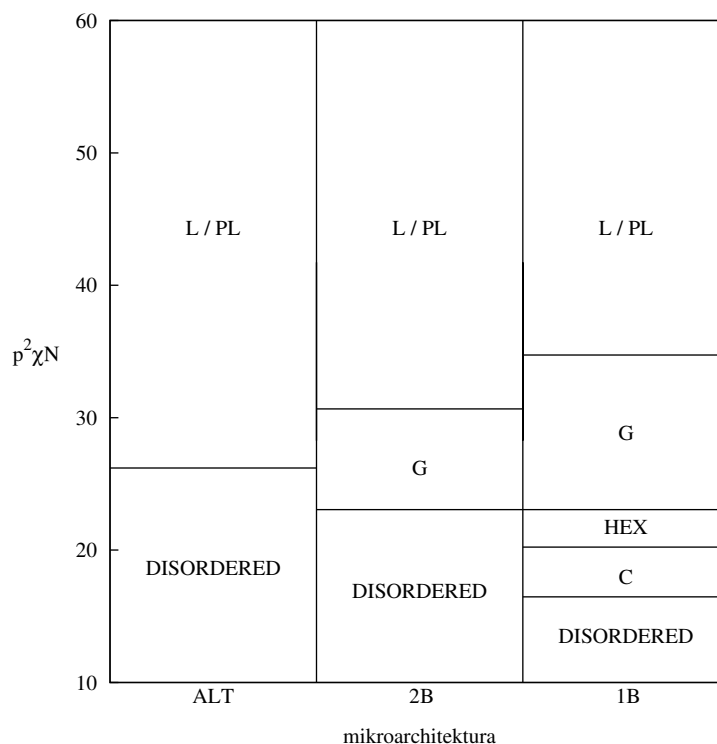
określonym rozmieszczeniu. Analizując wykres C_v (fig. 4.5) można zaobserwować dwa mocno zlane piki, pierwszy przypadający dla $T^* = 2.5$ oraz drugi, położony w $T^* = 1.88$ i powiązane z gwałtownym wzrostem R^2 . Analiza konfiguracji układu (rys. 4.4b-c) oraz wykresów $S(k)$ (wyk. 4.7) pozwoliła na identyfikację wspomnianej nanostruktury ciągłej jako fazy G, natomiast w obszarze niskich temperatur otrzymano fazę L/PL. Jak pokażą badania przeprowadzone z wykorzystaniem bardziej efektywnej metody symulacji równoległych opisane w dalszej części rozprawy, wspomniana faza G okaże się najprawdopodobniej fazą metastabilną dla tego ułamka objętościowego segmentów S. Najbardziej bogate zachowanie fazowe otrzymano dla mikroarchitektury 1B, gdzie dla $T^* = 3.5$ przypada przejście ODT do fazy ciągłej, następnie dla $T^* = 2.85$ przejście OOT do fazy heksagonalnie upakowanych cylindrów. Dalsze obniżanie temperatury powoduje przekształcenie się fazy HEX ponownie w fazę ciągłą dla $T^* = 2.5$, a następnie w fazę L dla $T^* = 1.66$. Na wykresie C_v widoczne są dwa piki, pierwszy przypadający dla ok. $T^* = 4.0$, poniżej którego obserwowana jest wspomniana faza ciągła. Analiza konfiguracji (rys. 4.4h) oraz wykresu $S(k)$ (wyk. 4.9a) nie pozwoliła na identyfikację otrzymanej fazy. Przejściom OOT do fazy HEX, a następnie ponownie do fazy ciągłej nie odpowiadają piki ciepła właściwego. Być może są one zlane w widoczny na wykresie jeden duży pik. Na wykresie 4.7 przedstawiono także czynniki struktury dla $T^* = 2.25$ oraz $T^* = 2.58$



Rysunek 4.8: Wybrane nanostruktury dla uproszczonego zestawu ϵ : (a) ALT: faza L, (b) ALT: faza L, (c) 2B: faza L z perforacjami, (d) 2B: faza ciągła, (e) 1B: faza G (dwie ciągłe składowe zbudowane z segmentów S pokazano w odmiennych odcieniach zieleni), (f) 1B: faza HEX (wyróżniono siedem cylindrów ułożonych heksagonalnie). Zastosowano ten sam zestaw kolorystyczny jak na rys. 4.1.



Rysunek 4.9: Czynniki struktury ($S(k)$) w funkcji k wyznaczone dla segmentów S oraz mikroarchitektury 1B: a) realistyczny zestaw ϵ , $T^* = 2.92$ - niezidentyfikowana faza ciągła, b) realistyczny zestaw ϵ , $T^* = 2.25$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{12/3}$ i $\sqrt{13/3}$) - faza G, c) uproszczony zestaw ϵ , $T^* = 2.67$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}$ i $\sqrt{11/3}$) - faza G.

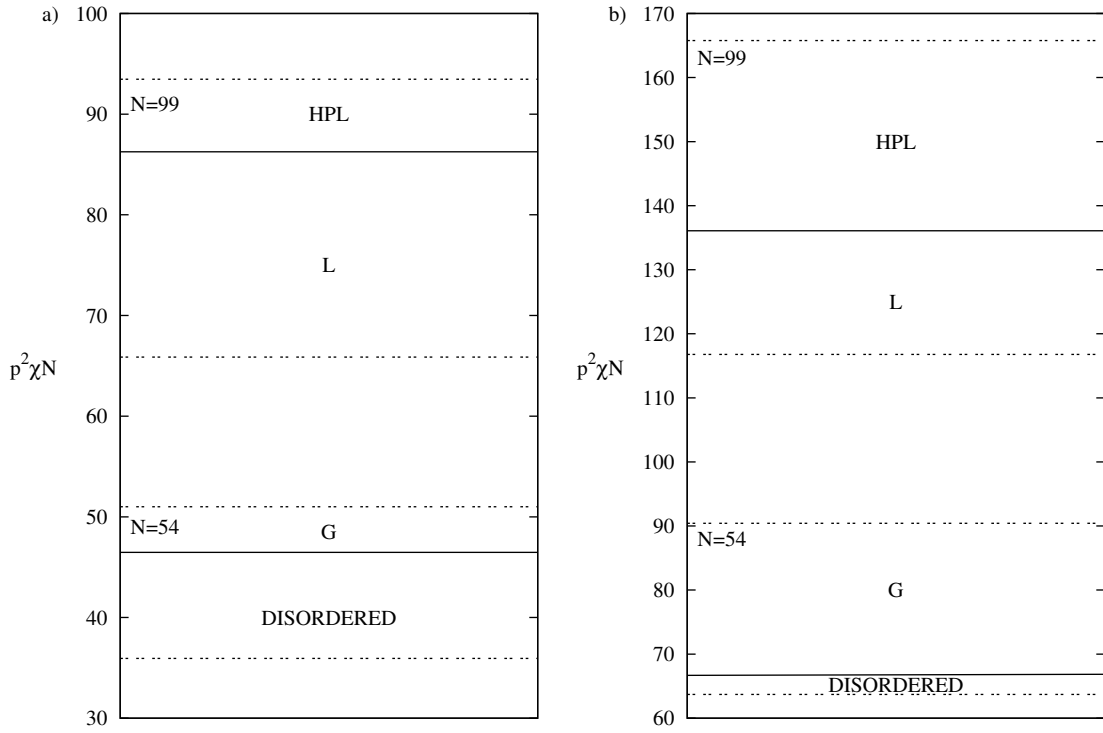


Rysunek 4.10: Diagram fazowy dla układów sulfonowanych w funkcji $p^2\chi N$ oraz sekwencji segmentów S w bloku sulfonowanym. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, *L* - warstwy, *PL* - perforowane warstwy, *G* - fazę żyroidalną, *C* - fazę ciągłą, *HEX* - heksagonalnie upakowane cylindry.

pozwalający zidentyfikować odpowiednio otrzymane fazy jako *G* oraz *HEX*, co potwierdzają również przykładowe konfiguracje układu (rys. 4.4e-g). Poniżej $T^* = 1.66$ otrzymano warstwy (rys. 4.4d), które także sporadycznie zawierały nieregularne perforacje o czym świadczą m.in. silne fluktuacje dla $T^* = 1.5$ na wykresie $S(k)$ (wyk. 4.7).

Dokonano także porównania wyników otrzymanych dla realistycznego i uproszczonego zestawu ϵ . Wyniki są jakościowo zgodne, zauważyć można jedynie niewielkie przesunięcie w stronę wyższych temperatur w przypadku zestawu uproszczonego, co pokazano na wyk. 4.5. Na wykresie 4.9(b-c) porównano m.in. czynniki struktury dla fazy *G* w przypadku obu zestawów parametrów oddziaływań. Przykładowe konfiguracje fazy lamelarniej, żyroidu oraz heksagonalnie upakowanych cylindrów dla uproszczonego zestawu ϵ pokazano na rys. 4.8.

Obserwowanie faz odmiennych od warstw dla modelu 2B i 1B nie jest być może bardzo zaskakujące ponieważ decydującym czynnikiem wpływającym na separacje mikrofazową są silne oddziaływania pomiędzy sulfonowanymi i niesulfonowanymi segmentami, a ułamek objętościowy tych pierwszych w łańcuchu stanowi 0.21. Bardziej zaskakujące jest obserwowanie perforacji w przypadku mikroarchitektury ALT. Stosowanie modelu gruboziarnistego w przypadku niejonowych kopolimerów naprzemiennych nie wymaga szczególnej uwagi. Kopolimer polistyrenu jest przykładem takiego łańcucha naprzemiennego zbudowanego z segmentów CH_2 oraz C_7H_6 , który w badaniach własność termodynamicznych traktowany jest jako homopolimer. Na podstawie opisanych wyników można wywnioskować, że być może w przypadku łańcuchów



Rysunek 4.11: Diagram fazowy eksperymentalny (autorstwa M. J. Park i N. P. Balsary [163]) dla układów sulfonowanych w funkcji $p^2\chi N$ dla dwóch poziomów sulfonowania: a) $p = 0.38$ i b) $p = 0.51$. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, *L* - warstwy, *HPL* - heksagonalnie perforowane warstwy, *G* - fazę żyroidalną. Diagram utworzono na podstawie polimerów o dwóch długościach, $N = 54$ oraz 99 , linia kreskowana oznacza granice pomiaru okna eksperymentalnego.

polimerowych opisanych dużymi parametrami χ stosowanie modelu gruboziarnistego wymaga większej rozważliwej i przemyślenia.

Zgodnie z teorią kopolimerów losowych (*ang. random copolymer theory, RCT*) [164] energii mieszania proporcjonalną do efektywnego parametru oddziaływań pomiędzy sulfonowanym i niesulfonowanym blokiem kopolimeru (χ_{ef}) możemy zapisać w następującej formie:

$$e_m = \chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{AS}\phi_A\phi_S + \chi_{BS}\phi_B\phi_S, \quad (4.3)$$

gdzie χ_{ij} określa oddziaływanie pomiędzy segmentami typu i oraz j , a ϕ_i oznacza ułamek objętościowy segmentów typu i . W przyjętym modelu blok sulfonowany należy interpretować jako kopolimer losowy zbudowany z segmentów typu A oraz S, natomiast blok niesulfonowany to homopolimer typu B. Uwzględniając uproszczony zestaw parametrów ϵ w powyższym równaniu możemy podstawić $\chi = \chi_{AS} = \chi_{BS}$ oraz $\chi_{AB} = 0$ uzyskując wyrażenie:

$$e_m = \chi(\phi_A + \phi_B)\phi_S. \quad (4.4)$$

Wprowadzając ułamek objętościowy bloku sulfonowanego $\phi_{AS} = \phi_A + \phi_S$ oraz podstawiając

$\phi_A = (1 - p)\phi_{AS}$, $\phi_S = p\phi_{AS}$ oraz $\phi_B = 1 - \phi_{AS}$ otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\begin{aligned} e_m &= \chi p(1 - p)\phi_{AS}^2 + \chi p\phi_{AS}(1 - \phi_{AS}) \\ &= \chi p^2\phi_{AS}\phi_B + \chi p(1 - p)\phi_{AS}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

w którym wyraz liniowy w ϕ_{AS} po prawej stronie nie liczy się do energii mieszania [103], a efektywny parametr oddziaływań χ_{ef} jest równy $p^2\chi$. Zatem, aby porównać otrzymane wyniki symulacji z badaniami eksperymentalnymi przedstawiono opisany wcześniej diagram z fig. 4.3 w funkcji $p^2\chi N$ (fig. 4.10), gdzie $p^2\chi N$ może być traktowane właśnie jako efektywny parametr oddziaływań pomiędzy sulfonowanym i niesulfonowanym blokiem. W tym przypadku poziom sulfonowania wynosi 0.412. Dla modelu ALT obserwowano przejście ODT dla $p^2\chi N = 27$. Dla mikroarchitektury 2B, przejście ODT przypada dla $p^2\chi N = 23$, natomiast przejście OOT do fazy L/PL dla $p^2\chi N = 31$. Przejście porządek-nieporządek w modelu 1B przypada dla $p^2\chi N = 17$, natomiast kolejne przejścia OOT przypadają dla 20, 23 oraz 35 określając granice występowania faz HEX, G oraz L/PL.

Diagramy eksperymentalne wyznaczone przez M. J. Park i N. P. Balsarę [163] dla dwóch poziomów sulfonowania, $p = 0.38$ (fig. 4.11a) oraz $p = 0.51$ (fig. 4.11b) stworzono w oparciu o wyniki badań kopolimerów PSS-PMB o długościach $N = 54$ oraz 99. Oba diagramy eksperymentalne są jakościowo zgodne. W przypadku kopolimeru o długości 54 obserwowano przejście ODT do fazy G, podczas gdy w przypadku kopolimeru dłuższego widoczne jest tylko przejście OOT z fazy L do heksagonalnie perforowanych warstw (HPL). Do konstrukcji diagramów przyjęto prosty model w którym $\chi = p^2 \times 6.54 \times 298/T$, gdzie 6.54 to wartość parametru niekompatybilności pomiędzy PSS a PS w temperaturze pokojowej opisana w literaturze [13], która może być ekstrapolowana do wyższych T poprzez zależność $1/T$. Linie przerywane na diagramie eksperymentalnym oznaczają granice okna eksperymentalnego. Przejścia ODT obserwowane eksperymentalnie przypadają dla $p^2\chi N = 47$ i 66 odpowiednio dla $p = 0.38$ i 0.51. Bezpośrednie przejście OOT z fazy G do L nie występuje w eksperymencie jednakże dla obu poziomów sulfonowania przejście G - L jest obserwowane podczas zwiększenia długości polimeru i może być w przybliżeniu zlokalizowane pomiędzy oknami eksperymentalnymi. Dodatkowo eksperymentalnie obserwuje się przejście OOT pomiędzy fazą L a HPL, które nie ma miejsca w badaniach symulacyjnych.

Faza lamelarna obserwowana jest w symulacjach w przypadku wszystkich trzech modeli dla wysokich wartości $p^2\chi N$ i jest to zgodne z tym co uzyskano w badaniach eksperymentalnych. Bezpośrednie przejście ODT do fazy G otrzymano podczas symulacji mikroarchitektury 2B co również zgadza się z diagramem eksperymentalnym. Natomiast złożone zachowanie fazowe układu 1B w którym uzyskano także fazę HEX nie było obserwowane w badaniach eksperymentalnych. Porównując diagram fazowy symulacyjny (fig. 4.10) z diagramami eksperymentalnymi (fig. 4.11) można wyciągnąć wniosek, że mikroarchitektura 2B odpowiada najlepiej wynikom eksperymentalnym. Nie można oczywiście stwierdzić, że model 2B jest identyczny w stosunku do próbek badanych eksperymentalnie ponieważ niewątpliwie kopolimery sulfonowane PSS-PMB stanowią zdecydowanie bardziej złożony układ. Jednakże przedstawione badania sugerują, że wykorzystanie tak prostego modelu gruboziarnistego pozwoli być może na znalezienie pewnych jakościowych zgodności pomiędzy tym modelem symulacyjnym a badanymi eksperymentalnie kopolimerami sulfonowanymi. Niewątpliwie przedstawione wyniki sugerują, że w przypadku tego typu układów istotne jest rozmieszczenie segmentów S w bloku

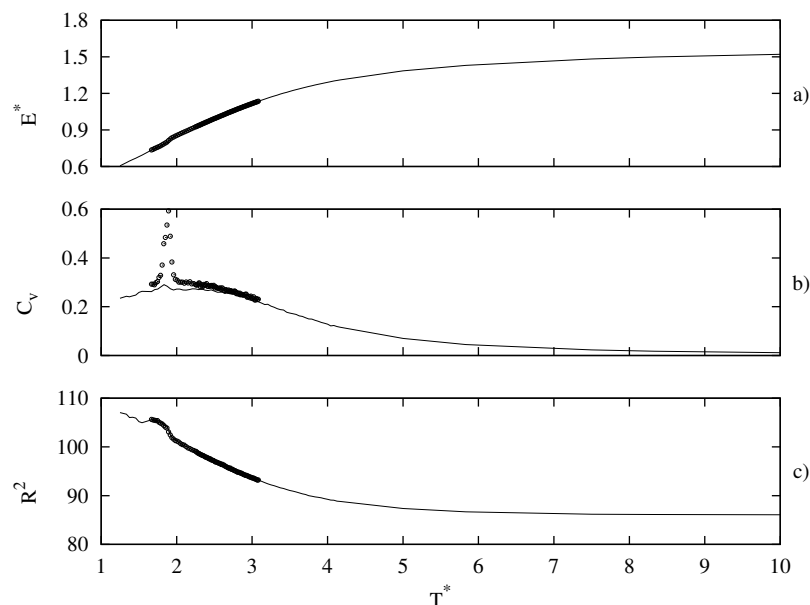
Tabela 4.2: Mikroarchitektury badane dla kopolimerów symetrycznych o różnej długości (N) i poziomie sulfonowania (p).

Symbol	N	p	Mikroarchitektura
N34/S3	34	0.176	SAAAAAAAAASAAAAAAS-17B
N34/S6	34	0.353	SSAAAAASSAAAAASS-17B
N34/S9	34	0.529	SSSAAAASSSAAAASSS-17B
N34/S10	34	0.588	SSSAAAASSSAAAASSS-17B
N34/S11	34	0.647	SSSAAAASSSAAAASSS-17B
N34/S12	34	0.706	SSSSAAASSSSAASSSS-17B
N52/S9	52	0.346	AAASSSAAAAASSSAAAAASSSAAAA-26B
N52/S12	52	0.462	AAASSSAAAAASSSAAAAASSSAAAA-26B
N52/S15	52	0.577	AAASSSAAAAASSSAAAAASSSAAAA-26B
N68/S9	64	0.265	AAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAAA-34B
N68/S12	64	0.353	AAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAAA-34B
N68/S15	64	0.441	AAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAAA-34B
N68/S18	64	0.529	AAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAAA-34B
N68/S21	64	0.618	AAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAASSSAAAAAAA-34B

sulfonowanym. Dla tego samego poziomu sulfonowania granica przejścia ODT przypada dla różnych wartości efektywnego parametru oddziaływania ($p^2\chi N$) w zależności od klasteryzacji segmentów S. Średnia wartość $p^2(\chi N)_{ODT}$ wyniosła ok. 22.3, a odchylenie standardowe było równe 23%. Być może w przypadku badanych eksperymentalnie próbek monomery sulfonowane ulegają klasteryzacji w procesie sulfonowania, co jednak nie zostało potwierdzone eksperymentalnie. Wpływ na dystrybucję monomerów sulfonowanych może mieć także stosowanie różnych technik sulfonowania próbek, czego wynikiem jest m.in. dużą rozbieżność parametrów niekompatybilności pomiędzy PSS a PS opisana w literaturze [13, 21, 165].

Poziom sulfonowania i długość polimeru

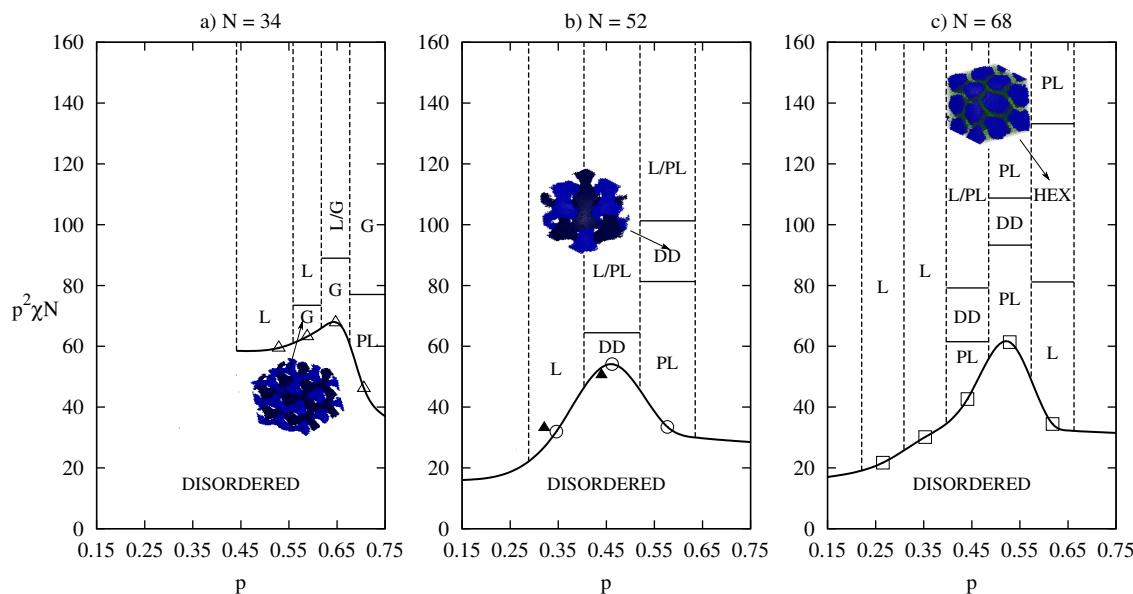
W poprzedniej części opisano wyniki symulacji symetrycznych kopolimerów o trzech różnych mikroarchitekturach, ale stałej długości łańcucha i poziomie sulfonowania. Przedstawione badania sugerują, że rozmieszczenie elementów S w bloku sulfonowanym ma istotne znaczenie w procesie separacji mikrofazowej. Jak zauważono najbardziej zbliżone wyniki uzyskano dla układu 2B, w którym monomery S zgrupowane zostały w dwa krótkie bloki. Wyniki przedstawione w tej części pracy pozwalają na znacznie szerszy wgląd w zachowanie fazowe tego typu układów dzięki przeprowadzeniu symulacji dla kopolimerów o różnej długości oraz ułamku objętościowym segmentów sulfonowanych. Sugerując się wnioskami z poprzedniej części badań, w symulacjach opisanych w tym rozdziale wykorzystano mikroarchitektury w których segmenty S zostały zgrupowane w trzy krótkie bloki rozdzielone monomerami typu A. Wykonano symulację łańcuchów o trzech długościach, $N = 34, 51$ oraz 68. Dla najkrótszego polimeru zbadano układy o sześciu różnych poziomach sulfonowania, począwszy od $p = 0.176$ aż po $p = 0.706$. W przypadku pośredniej długości przeprowadzono symulację polimerów o trzech różnych poziomach sulfonowania, a dla najdłuższych łańcuchów przebadano układy dla pięciu różnych wartości p . Szczegóły dotyczące wszystkich mikroarchitektur, dla których wyniki są prezentowane w tej części rozprawy zostały zebrane w tab. 4.2. Symulacje wykonane zostały w szerszym zakresie wartości parametru p niż w przypadku badań eksperymentalnych opisanych w literaturze [13], do których wyniki symulacji zostaną porównane. Nie ma jednak pewności czy ułamek objętościowy segmentów S w stosowanym modelu może być powiązany z eksperymentalnym poziomem sulfonowania w stosunku jeden do jednego. W przypadku symulacji kopolimeru o



Rysunek 4.12: Porównanie symulacji standardową metodą MC (linia ciągła) z symulacją PT (kółka) na przykładzie układu 2B: a) energia na jeden węzeł (E^*), b) ciepło właściwe (C_v), c) średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2).

długości 34 badania przeprowadzono w pudełku symulacyjnym o wymiarach $34 \times 34 \times 34$. Dla wybranych punktów wykonano także symulacje w pudełku $68 \times 68 \times 68$ uzyskując zgodne wyniki. Dla średniej długości polimeru stosowano pudełko o wymiarach $26 \times 26 \times 26$, natomiast dla kopolimeru najdłuższego pudełko $34 \times 34 \times 34$. Podobnie jak w przypadku łańcucha o długości 34, tutaj także kontrolowano ewentualny wpływ wielkości pudełka poprzez wykonanie selektywnie symulacji dla pudełek o ośmiokrotnie większej objętości.

Symulacje opisane w poprzedniej części pracy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem standardowej metody Monte Carlo (SM). W celu poprawienia statystyki uzyskiwanych wyników oraz lepszego próbkowania przestrzeni stanów w obszarze niskich temperatur w badaniach opisanych w tym rozdziale zastosowano bardziej wydajną metodę symulacji równoległych (PT), którą omówiono szczegółowo w rozdz. 3.3.1. Zazwyczaj stosowano 24 lub 36 replik symulowanych równoległe w zadanym zakresie temperatur, natomiast w wybranych przypadkach liczba replik były większa, jednak nigdy nie przekroczyła 50. Każdą z symulacji powtórzono co najmniej trzykrotnie startując z niezależnej atermicznej konfiguracji. Symulacje równoległe przeprowadzono w różnym zakresie temperatur, wykonując w każdym przypadku od 3 do 5 mln. kroków MCS. Próba zamiany replik w zdecydowanej większości przypadków dokonywana była co 3 tyś. kroków MCS. W sporadycznych przypadkach stosowano inną częstotliwość wymiany replik i nie zaobserwowano wpływu zmiany tego parametru na uzyskiwane wyniki. Należy podkreślić, że szczegółowa analiza wpływu ilości kroków MCS pomiędzy kolejnymi wymianami nie była przedmiotem badań w ramach tej pracy. Ponieważ wszystkie wyniki symulacji komputerowych polimerów sulfonowanych opisanych w tej rozprawie są porównywane do badań eksperymentalnych przeprowadzonych przez grupę N. P. Balsary, dlatego w badaniach prezentowanych w tej części pracy stosowano jedynie realistyczny zestaw parametrów

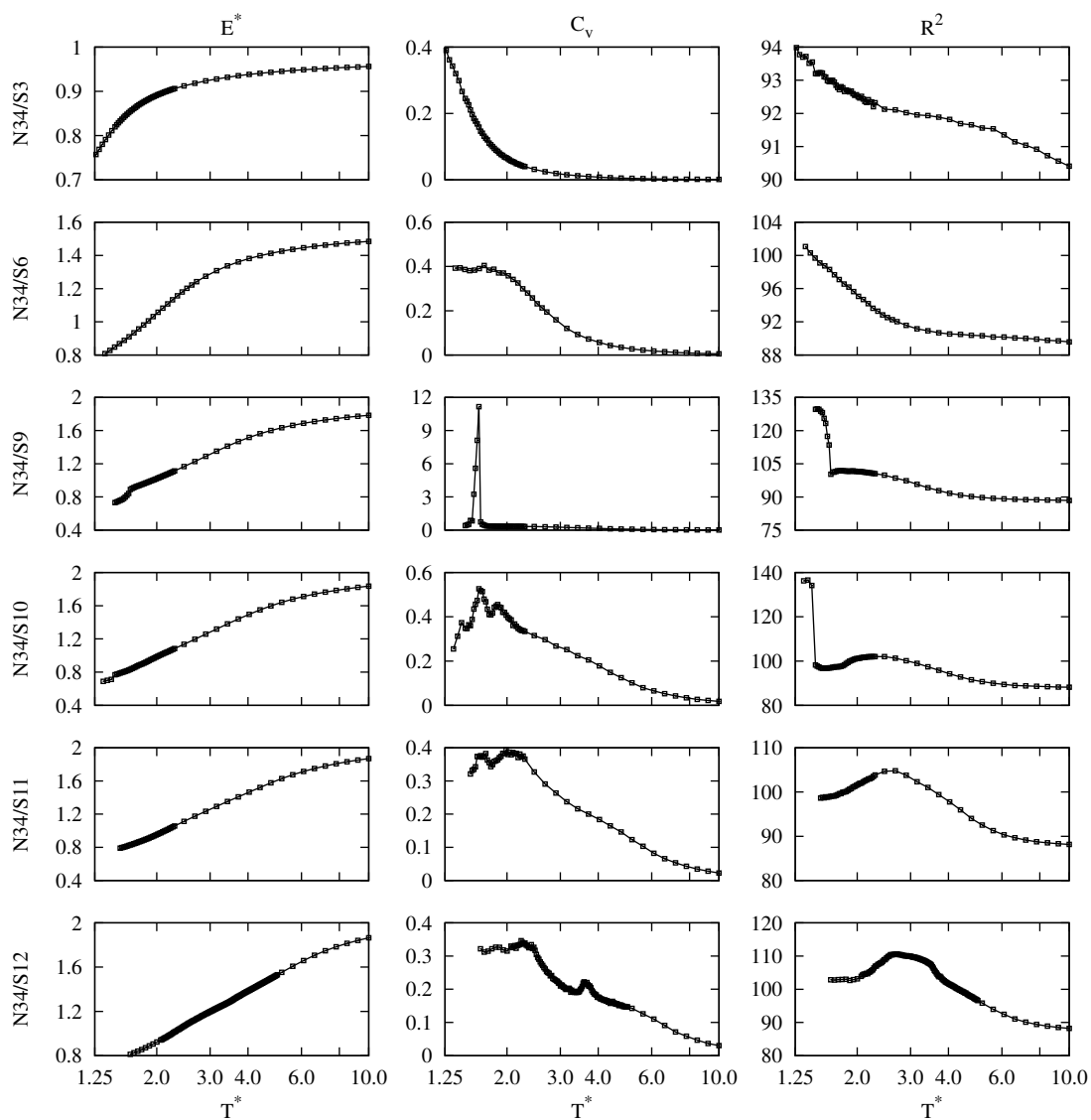


Rysunek 4.13: Diagram fazowy w funkcji $p^2\chi N$ oraz p dla kopolimerów symetrycznych o różnych długościach. Linia ciągła określa granice przejścia ODT dla łańcucha o długości: $N = 34$ (trójkąty), 52 (kółka) oraz 68 (kwadraty). Linia przerywana oddziela obszary o różnym poziomie sulfonowania. Wypełnione punkty odpowiadają przejściom ODT w badaniach eksperymentalnych. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, *L* - warstwy, *PL* - perforowane warstwy, *G* - fazę żyroidalną, *DD* - fazę podwójnego diamentu, *HEX* - heksagonalnie upakowane cylindry.

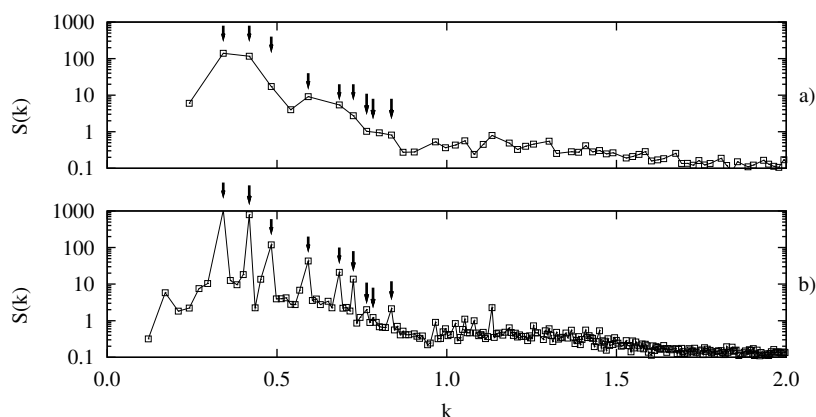
oddziaływań.

Na początku chcąc porównać obie metody powtórzono symulację układu 2B w najbardziej interesującym zakresie temperatur metodą PT i porównano otrzymane wyniki z symulacją SM (fig. 4.12). Jak można zaobserwować otrzymane rezultaty są dość dobrze zgodne poza rozbieżnością na wykresie C_v . Pik ciepła właściwego przypadający dla $T^* = 1.9$ w symulacjach metodą PT jest zdecydowanie bardziej ostry i wyraźny. W przypadku metody SM obserwowano przejście ODT do fazy ciągłej dla $T^* = 2.5$, a następnie przejście OOT do warstw dla $T^* = 1.88$. Analizując konfiguracje oraz wykresy $S(k)$ otrzymane metodą PT stwierdzono bezpośrednie przejście do fazy L/PL przypadające dla $T^* = 1.9$. Najprawdopodobniej obserwowana w symulacjach SM faza ciągła, która została wstępnie zidentyfikowana jako nanostruktura żyroidalna jest strukturą metastabilną, nie obserwowaną w badaniach metodą PT, która uchodzi za bardziej efektywną i wydajną. Niemniej jednak faza G została uzyskana dla symetrycznych łańcuchów polimerowych badanych metodą PT przy nieco wyższych poziomach sulfonowania, co zostanie pokazane w dalszej części pracy.

Wyniki symulacji komputerowych dla trzech różnych długości symetrycznych polimerów oraz różnych wartości poziomu sulfonowania zostały zebrane w postaci diagramów fazowych na rys. 4.13. W wszystkich trzech przypadkach można zauważyć tendencję wzrostu granicy ODT wraz ze wzrostem poziomu sulfonowania, co nie jest zaskakujące ponieważ największy wkład do oddziaływań decydujących o separacji mikrofazowej mają te pomiędzy segmentami



Rysunek 4.14: Wyniki symulacji dla symetrycznego kopolimeru o długości $N = 34$: energia na węzeł (E^* - pierwsza kolumna), ciepło właściwe (C_v - druga kolumna) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach przedstawiono wyniki dla różnych poziomów sulfonowania, zgodnie z oznaczeniami po lewej stronie.

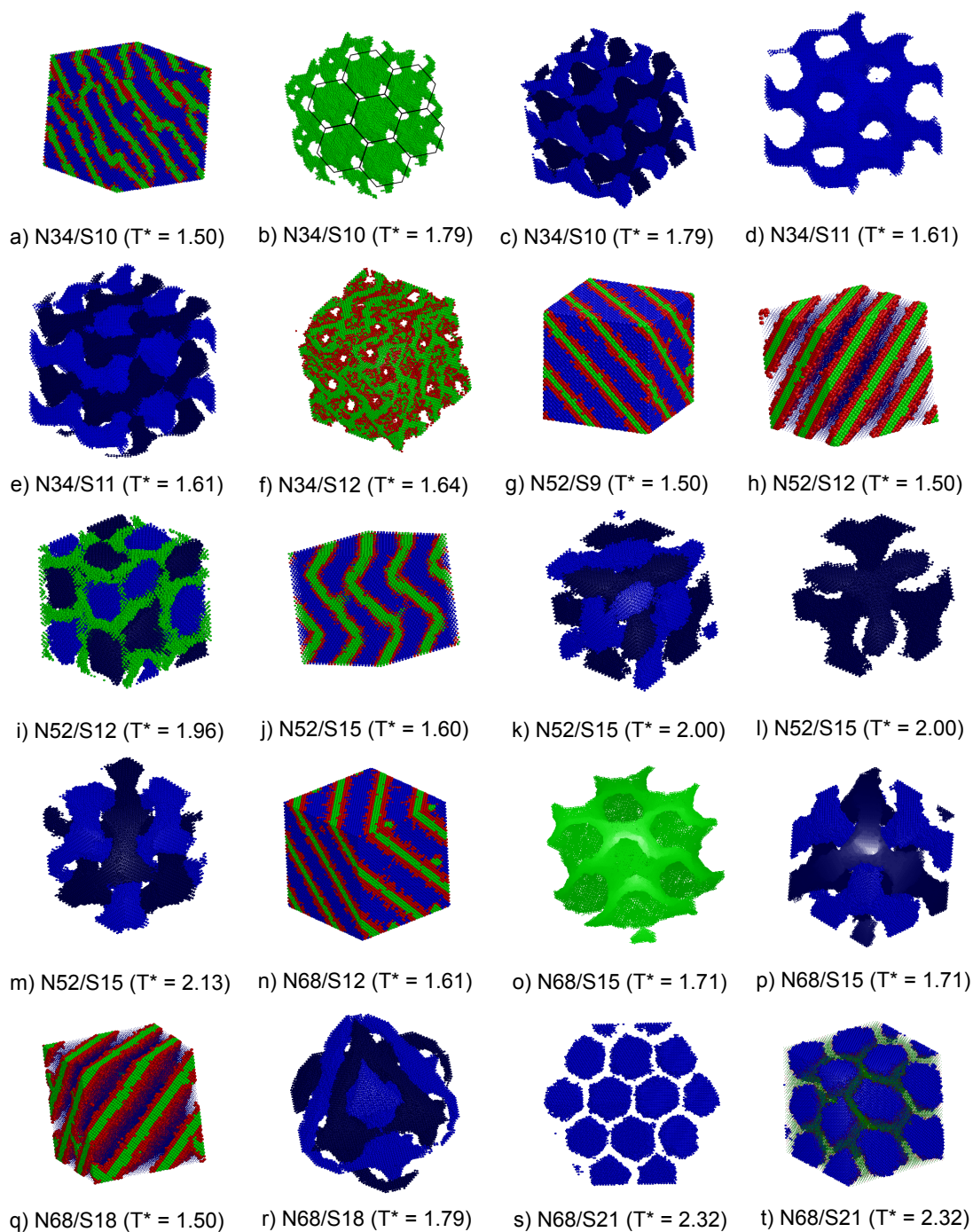


Rysunek 4.15: Wpływ powielenia pudełka na rozdzielczość wektora falowego k na wykresach czynnika struktury ($S(k)$) na przykładzie mikroarchitektury $N52/S12$ w pudełku: a) $26 \times 26 \times 26$ b) $52 \times 52 \times 52$. Strzałki określają położenie pików dla fazy OBDD uzyskanej w temperaturze $T^* = 1.99$ ($1, \sqrt{3}/2, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{9}/2, \sqrt{5}, \sqrt{11}/2$ i $\sqrt{6}$).

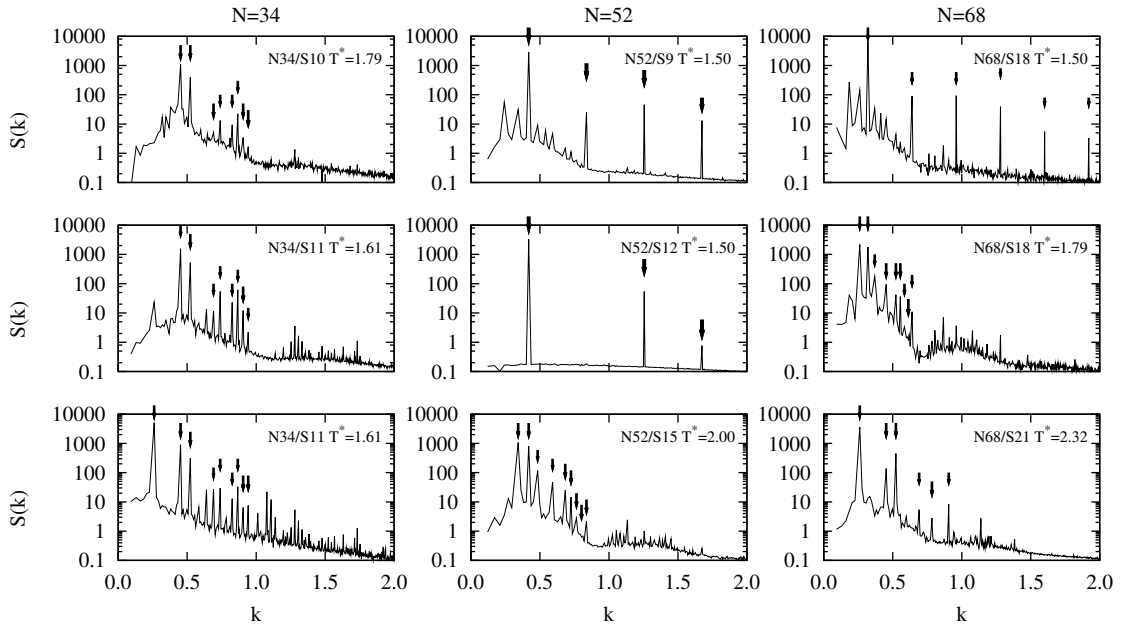
sulfonowanymi i niesulfonowanymi. Ponadto, wraz ze wzrostem długości polimeru granica ODT przesuwają się nieznacznie w stronę niższych wartości $p^2\chi N$ (wyższych temperatur). Dla najkrótszego kopolimeru o długości 34 otrzymano fazę nieuporządkowaną dla dwóch najniższych poziomów sulfonowania. Należy zaznaczyć, że minimalna badana temperatura zredukowana wynosiła $T^* = 1.25$, co jest równoważne $p^2\chi N = 8.5$ oraz 33.9 odpowiednio dla $p = 0.176$ i 0.353. W przypadku pośrednich wartości p otrzymano warstwy, a dla najwyższych wartości ułamka objętościowego segmentów S występuje faza dwuciągła. Bezpośrednie przejście ODT do fazy G obserwowane było dla dwóch wartości p , natomiast dla $p = 0.706$ przejście do nanostruktury G poprzedza faza perforowanych warstw.

Fig. 4.14 przedstawia wyniki wybranych wielkości fizycznych wyznaczonych podczas symulacji dla kopolimerów o długości 34 w funkcji temperatury zredukowanej. Dla pierwszych dwóch próbek o najniższym poziomie sulfonowania ($p = 0.176$ i 0.353 - 2 pierwsze wiersze) brak jednoznacznego pik C_v pozwalającego na określenie granicy przejścia fazowego. Analiza czynnika struktury oraz konfiguracji układu potwierdzają fakt występowania fazy nieuporządkowanej w całym badanym zakresie T^* . Dla układu $N34/S9$ ($p = 0.529$) otrzymano w temperaturze $T^* = 1.6$ pik C_v związany z przejściem ODT do warstw, któremu towarzyszy gwałtowny spadek energii oraz wzrost wartości R^2 . Dla $p = 0.588$ oraz 0.647 można zauważyć dwa piki C_v przypadające odpowiednio dla $T^* = 1.86$ i 1.6 oraz $T^* = 2.1$ i 1.6. Pierwszy, przypadający w wyższej temperaturze, związany jest w obu przypadkach z przejściem ODT do nanofazy G, natomiast niskotemperaturowe piki należy powiązać z przejściem OOT do warstw. W przypadku modelu $N34/S11$ poniżej temperatury $T^* = 1.6$ obserwowano bardzo często oprócz fazy L, nanostrukturę G. Dla próbki o najwyższym poziomie sulfonowania ($p = 0.706$) obserwowano także dwa piki C_v , pierwszy dla $T^* = 3.7$ związany z przejściem ODT do fazy perforowanych warstw. Określenie przestrzennego uporządkowania perforacji nie było możliwe ani na podstawie analizy konfiguracji, ani czynnika struktury. Dla $T^* = 2.2$ przypada ponadto pik związany z przejściem OOT do nanostruktury G.

Poza analizą wspomnianych konfiguracji, identyfikacji otrzymanych nanostruktur dokonano



Rysunek 4.16: Wybrane nanostruktury dla kopolimerów symetrycznych o różnej wartości N i p : a) L (z defektami), b) G (macierz typu S), c) G (dwie ciągłe składowe), d) G (pojedyncza składowa), e) G (dwie ciągłe składowe), f) G (macierz typu A/S), g-h) L, i) OBDD j) L (pofalowane), k) OBDD (dwie ciągłe składowe), l) OBDD (pojedyncza składowa), m) OBDD (dwie ciągłe składowe), n) L, o) OBDD (macierz typu S), p) OBDD (dwie ciągłe składowe), q) L (z perforacjami), r) OBDD (dwie ciągłe składowe), s-t) HEX. Kolorystyka zgodna z rys. 4.1.



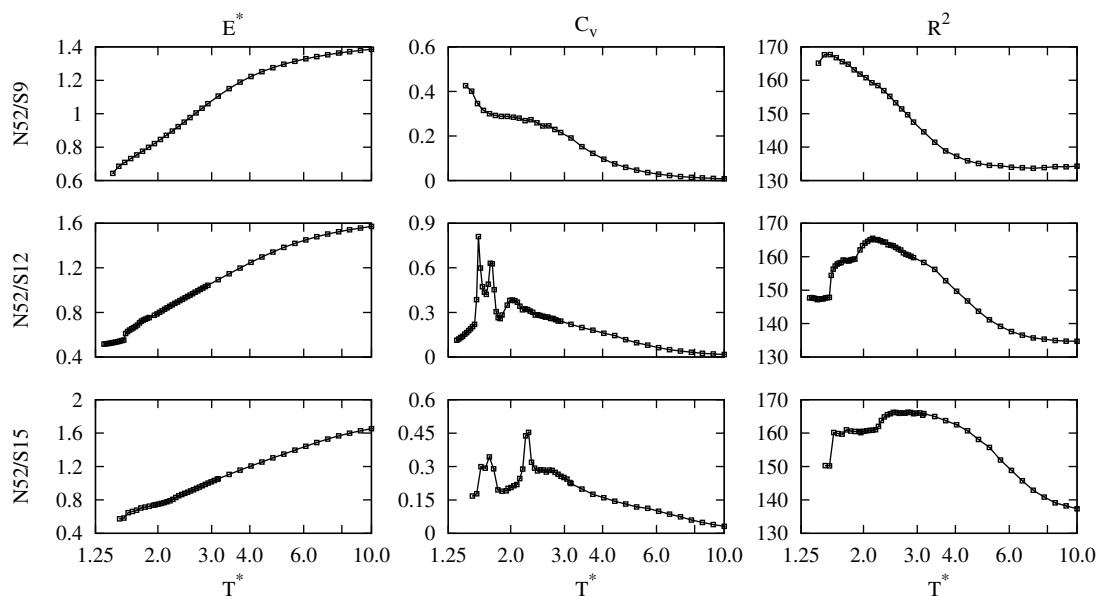
Rysunek 4.17: Czynniki struktury ($S(k)$) w funkcji k wyznaczone dla segmentów B oraz trzech długości polimeru: $N = 34$ (pierwsza kolumna), $N = 52$ (druga kolumna), $N = 68$ (trzecia kolumna). Strzałki określają położenie pików i identyfikują następujące nanostruktury: $N34/S10 T^* = 1.79$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}, \sqrt{12/3}$ i $\sqrt{13/3}$) - faza G, $N34/S11 T^* = 1.61$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}, \sqrt{12/3}$ i $\sqrt{13/3}$) - faza G, $N34/S11 T^* = 1.61$ ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{8}, \sqrt{10}, \sqrt{11}, \sqrt{12}$ i $\sqrt{13}$) - faza G Schoen, $N52/S9 T^* = 1.50$ (1,2,3 i 4) - faza L, $N52/S12 T^* = 1.50$ (1,3 i 4) - faza L, $N52/S15 T^* = 2.00$ ($1, \sqrt{3/2}, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{9/2}, \sqrt{5}, \sqrt{11/2}$ i $\sqrt{6}$) - faza OBDD, $N68/S18 T^* = 1.50$ (1,2,3,4,5 i 6) - faza L, $N68/S18 T^* = 1.79$ ($1, \sqrt{3/2}, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{9/2}, \sqrt{5}, \sqrt{11/2}$ i $\sqrt{6}$) - faza OBDD, $N68/S21 T^* = 2.32$ ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}$ i $\sqrt{12}$) - faza HEX.

no także na podstawie czynnika struktury. Dlatego warto kilka słów poświęcić w tym miejscu temu zagadnieniu. Jak wspomniano w rozdziale 3.2.2, wartość wektora falowego k jest ściśle powiązana z wymiarem pudełka. W przypadku symulacji algorytmem PT stosowanie zbyt dużych pudełek symulacyjnych znacząco pogarsza efektywność metody dlatego należało uzyskać kompromis, który pozwolił na ograniczenie efektu pudełka przy jednocześnie akceptowalnym czasie trwania symulacji. Po pierwsze wszystkie symulacje przeprowadzane metodą PT w mniejszych pudełkach symulacyjnych były powtarzane selektywnie dla większych pudełek. Ponadto, przeprowadzano także symulacje kontrolne metodą SM dla wybranych punktów temperaturowych w celu porównania otrzymanych wyników. Chcąc uzyskać lepszą rozdzielczość wektora falowego k , w wybranych punktach diagramu fazowego powielano otrzymane metodą PT nanostruktury uzyskując pudełko symulacyjne o ośmiokrotnie większej objętości. Następnie wykonywano symulacje algorytmem SM, startując z tej powielonej konfiguracji dla tej samej wartości temperatury przez kolejne 3 do 5 mln. kroków MCS uzyskując w każdym przypadku tę samą nanofazę. Dla tak powielonego pudełka symulacyjnego wyznaczano czynnik struktury, który pozwalał na identyfikację otrzymanej nanofazy. Na wyk. 4.15 przedstawiono porównanie $S(k)$ wyznaczonego dla tej samej nanofazy podwójnego diamentu uzyskanej dla próbki

$N52/S12$ metodą PT w pudełku symulacyjnym $26 \times 26 \times 26$ oraz w pudełku $52 \times 52 \times 52$, które było dodatkowo symulowane metodą SM. Jak można zauważyć rozdzielczość wektora falowego dostępna dla mniejszej sieci FCC nie pozwala na jednoznaczną identyfikację grupy przestrzennej, natomiast w wyniku powielania pudełka możliwe stało się wyodrębnienie pierwszych dziewięciu pików identyfikujących fazę podwójnego diamentu. Podkreślić należy także, że nanostruktury uzyskiwane metodą PT były zdecydowanie lepiej ukształtowane i zawierały mniej defektów w porównaniu do symulacji metoda SM, co miało swoje odzwierciedlenie na wykresach $S(k)$

Przykładowe nanostruktury dla łańcucha o długości 34 zostały pokazane na rys. 4.16a-f. Na wyk. 4.17 przedstawiono także w pierwszej kolumnie przykładowe wykresy $S(k)$ pozwalające na identyfikację otrzymanej nanostruktury jako żyroid. Wykres dla próbki $N34/S10$ w temperaturze $T^* = 1.79$ odpowiada konfiguracji na rys. 4.16c, na którym pokazano dwie ciągłe składowe fazy żyroidalnej typu B oznaczone w dwóch różnych odcieniach niebieskiego. Kolejne dwa wykresy dla próbki $N34/S11$ w temperaturze $T^* = 1.61$ identyfikują odpowiednio nanostrukturę G oraz fazę pojedynczego żyroidu określaną także powierzchnią minimalną G Schoena. Faza G składa się z dwóch ciągłych powierzchni minimalnych Schoena przeplatających się w przestrzeni i odizolowanych macierzą innego typu [82, 166]. Położenie pików na pierwszym z wykresów dla $T^* = 1.61$, któremu odpowiada konfiguracja na rys. 4.16e pozwala zidentyfikować otrzymaną nanofazę jako należącą do grupy przestrzennej $Ia\bar{3}d$. Na drugim z wykresów przedstawiono czynnik struktury wyznaczony dla jednej z ciągłych składowych tej samej fazy G, przedstawionej na rys. 4.16d. Położenie pierwszych dziewięciu pików, poza $k/k^* = \sqrt{2}$, oznaczone na wykresie strzałkami identyfikuje grupę przestrzenną $I4_1\bar{3}2$, zgodnie z tab. 3.1. Być może wspomniany niepasujący pik jest efektem sieci lub powielenia pudełka symulacyjnego.

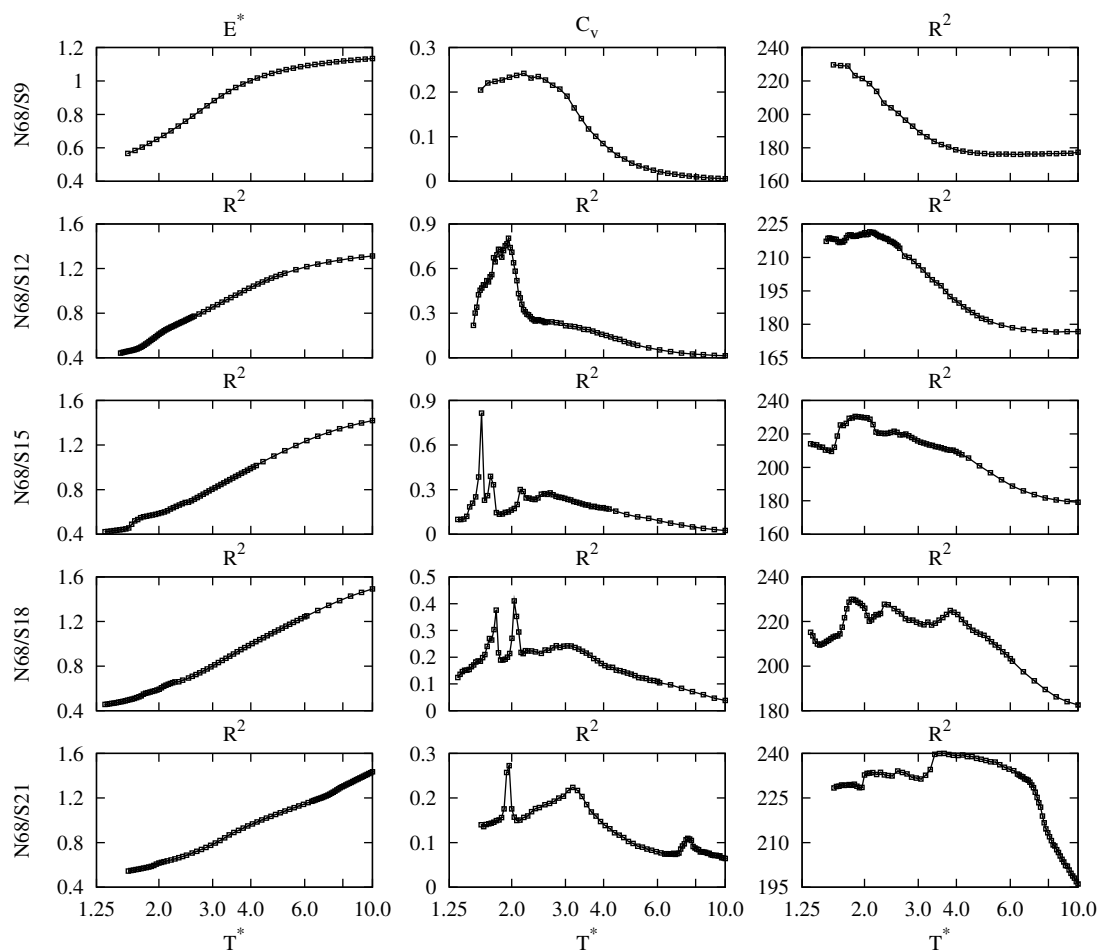
Środkowy diagram na rys. 4.13 przedstawia podsumowanie symulacji dla kopolimeru o długości 52. Dla niskich wartości p zarejestrowano bezpośrednie przejście ODT do fazy lamelarnej, natomiast w przypadku dwóch pozostałych poziomów sulfonowania przejście do fazy podwójnego diamentu lub perforowanych warstw. Być może faza OBDD (oznaczona na diagramie skrótowo jako DD) jest efektem sieci lub wymiarów pudełka symulacyjnego ponieważ w wielu badaniach uznawana ona jest za strukturę metastabilną. Ponadto w obu przypadkach obserwowano także przejście OOT do warstw, które sporadycznie zawierały nieregularne perforacje. Na wyk. 4.18 przedstawiono wybrane parametry strukturalne i termodynamiczne dla kopolimeru o długości 52. Dla próbki $N52/S9$ ($p = 0.346$) nie można wyodrębnić wyraźnego pików w cieple właściwym. Jednakże na podstawie analizy konfiguracji oraz czynnika struktury udało się ustalić granicę ODT dla $T^* = 1.95$. Poniżej tej temperatury obserwowano fazę lamelarną, której przykład dla $T^* = 1.5$ przedstawiono na rys. 4.16g wraz z odpowiadającym jej wykresem $S(k)$ (fig. 4.17). W przypadku $p = 0.462$ można wyróżnić trzy piki C_v . Pierwszy, przypadający dla $T^* = 2.05$, któremu towarzyszy także gwałtowny spadek wartości R^2 , powiązany jest z przejściem ODT do nanostruktury OBDD. Przykładowy zrzut konfiguracyjny fazy podwójnego diamentu w temperaturze $T^* = 1.96$ pokazano na rys. 4.16i. Drugi pik C_v dla $T^* = 1.73$ identyfikuje przejście OOT do fazy L. Jak wspomniano wcześniej faza ta w niektórych przypadkach zawierała perforacje, których przestrzennego ułożenia nie można określić. Przejściu temu towarzyszy spadek wartości R^2 , który staje się jeszcze bardziej gwałtowny dla $T^* = 1.57$. W tym obszarze przypada ponadto kolejny pik C_v związany z reorientacją warstw w pudełku



Rysunek 4.18: Wyniki symulacji dla symetrycznego kopolimeru o długości $N = 52$: energia na węzeł (E^* - pierwsza kolumna), ciepło właściwe (C_v - druga kolumna) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach przedstawiono wyniki dla różnych poziomów sulfonowania, zgodnie z oznaczeniami po lewej stronie.

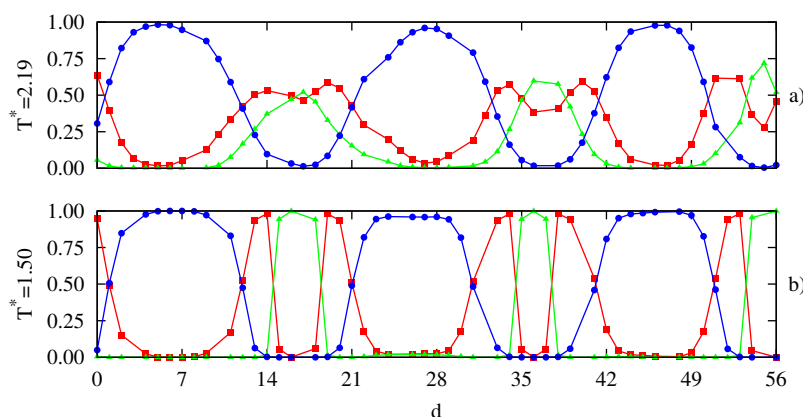
symulacyjnym. Przykładowa konfiguracja fazy lamelarnej dla $T^* = 1.5$ pokazana została na rys. 4.16h wraz z odpowiadającym jej wykresem $S(k)$ (wyk. 4.17).

Diagram fazowy po prawej stronie fig. 4.13 przedstawia podsumowanie wyników symulacji dla najdłuższego łańcucha polimerowego, dla którego $N = 68$. W zakresie niskich poziomów sulfonowania obserwowano bezpośrednie przejście ODT do fazy L, natomiast dla pośrednich wartości p występuje zarówno faza PL jak i OBDD podobnie jak w przypadku opisywanego wcześniej kopolimeru o długości 52. Dodatkowo dla $p = 0.618$ pojawia się także faza heksagonalnie upakowanych cylindrów (HEX). Fig. 4.19 przedstawia szczegółowe wyniki symulacji w funkcji temperatury zredukowanej dla najdłuższego kopolimeru symetrycznego. Wykres C_v dla próbki $N68/S9$ ($p = 0.265$) nie pozwala jednoznacznie wyznaczyć granicy przejścia ODT. Posiłkując się konfiguracjami z symulacji, a także analizując $S(k)$ można stwierdzić, że przypada ono dla $T^* = 2.2$, gdzie następuje także najgwałtowniejszy wzrost wartości R^2 . Podobna sytuacja ma miejsce dla kopolimeru $N68/S12$ ($p = 0.353$), gdzie także trudno wyznaczyć granice przejścia do fazy lamelarnej, którą zidentyfikowano na podstawie konfiguracji układu oraz analizy $S(k)$. Dla $T^* = 2.81$ widoczne jest wypłaszczenie na wzniesieniu C_v , które można powiązać z przejściem porządek-nieporządek. Przykładową fazę L w temperaturze $T^* = 1.61$ pokazano na rys. 4.16n. Należy zwrócić uwagę, że dla $T^* = 1.95$ przypada także wyraźny pik C_v powiązany z lokalną separacją silnie oddziałujących segmentów A oraz S. Aby potwierdzić ten fakt wyznaczono profile gęstości powstałej nanostruktury lamelarnej, którego przykład pokazano na wyk. 4.20. Fig. 4.20a przedstawia profil gęstości dla $T^* = 2.19$, czyli po prawej stronie niskotemperaturowego piku C_v , natomiast fig. 4.20b prezentuje profil dla temperatury przypadającej po lewej stronie piku C_v . W temperaturze $T^* = 2.19$ separacja



Rysunek 4.19: Wyniki symulacji dla symetrycznego kopolimeru o długości $N = 68$: energia na węzeł (E^* - pierwsza kolumna), ciepło właściwe (C_v - druga kolumna) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach przedstawiono wyniki dla różnych poziomów sulfonowania, zgodnie z oznaczeniami po lewej stronie.

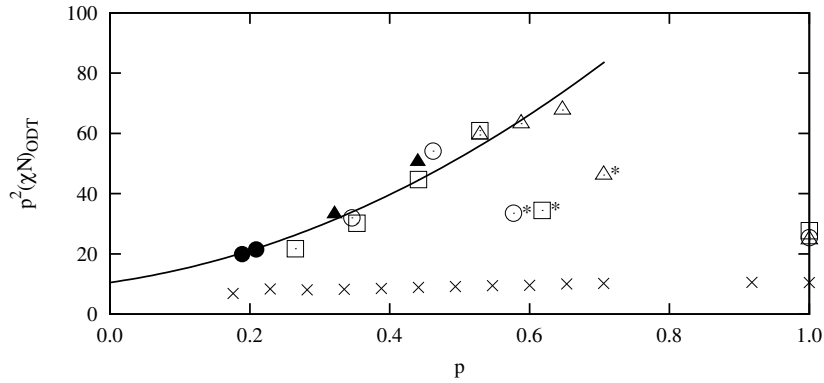
monomerów A i S jest bardzo słaba, a widoczne maksima i minima w profilu gęstości obu rodzajów segmentów są jedynie wynikiem zblokowania na stałe grupy segmentów danego typu w kopolimerze (wynikiem mikroarchitektury kopolimeru). W drugim przypadku widoczna jest wyraźna separacja segmentów A (zaznaczonych kolorem czerwonym) oraz S (kolor zielony). Monomery sulfonowane tworzą fazę otoczoną przez cienkie warstwy segmentów typu A. Warto także zwrócić uwagę na fakt, że separacja słabo oddziałujących segmentów A i B nie jest tak ostra i wyraźna. Analizując wykres C_v dla modelu $N68/S15$ ($p = 0.441$) można wyróżnić trzy piki. Pierwszy, słaby i szeroki, przypadający dla $T^* = 2.6$ związany z przejściem fazowym porządek-nieporządek do perforowanych warstw. Podobnie jak w poprzednich przypadkach nie da się jednoznacznie określić rozmieszczenia perforacji w warstwie. Następnie dla $T^* = 2.15$ widoczny jest pik związany z przejściem OOT do fazy podwójnego diamentu. Przykładowa konfiguracja tej nanostruktury w temperaturze $T^* = 1.71$ została pokazana na



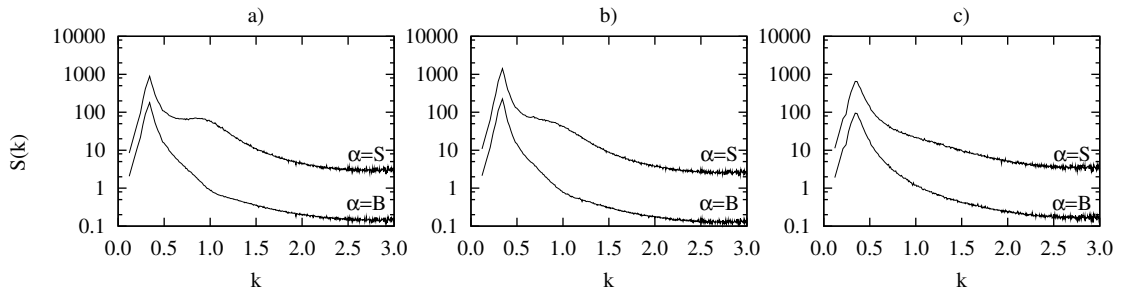
Rysunek 4.20: Profil gęstości fazy L dla kopolimeru N68/S12 w temperaturach $T^* = 2.19$ (a) oraz $T^* = 1.50$ (b). Na wykresach zaprezentowano profil dla segmentów typu A (kwadraty), B (kółka) oraz S (trójkąty). Kolory zgodne z rys. 4.1.

rys. 4.16o-p, gdzie przedstawiono zarówno macierz utworzoną przez segmenty typu S, jak i dwie ciągłe składowe typu B pokazane w różnych odcieniach koloru niebieskiego. Dodatkowo dla $T^* = 1.67$ widoczne są dwa ostre i położone blisko siebie piki powiązane z przejściem do fazy lamelarnej. Podczas tworzenia diagramu fazowego te dwa piki potraktowano jako jeden identyfikujący przejście OOT, ponieważ są one najprawdopodobniej wynikiem pojawienia się w obszarze tego przejścia nieregularnych perforacji w warstwach. Podobne wyniki otrzymano dla $p = 0.529$, gdzie występuje bezpośrednie przejście ODT do fazy PL dla $T^* = 2.9$ wyznaczone na podstawie położenia szerokiego piku C_v . W obszarze tym ma miejsce spadek wartości R^2 . Przejście OOT pomiędzy fazą PL a OBDD ma miejsce dla $T^* = 2.04$, gdzie przypada ostry i wyraźny pik ciepła właściwego, a także gwałtowny wzrost R^2 . Należy zauważyć, że w obszarze występowania fazy PL pomiędzy $T^* = 2.9$ a 2.04 widoczne są pewne fluktuacje wartości R^2 . Najprawdopodobniej związane są one z ilością oraz wielkością perforacji w warstwie, których, jak wspomniano wcześniej, przestrzenne uporządkowanie było trudne do określenia. Przykład fazy OBDD pokazano na rys. 4.16r wraz z odpowiadającym mu wykresem $S(k)$ (fig. 4.17), na którym dopasowano pierwszych dziewięć pików identyfikujących grupę przestrzenną $Pn3m$ zgodnie z tab. 3.1. Ostatni z pików C_v przypadający dla $T^* = 1.75$ określa położenie ponownego przejścia OOT do fazy PL i towarzyszy mu gwałtowny spadek wartości R^2 . W przypadku kopolimeru o najwyższym poziomie sulfonowania ($p = 0.618$) obserwowano natomiast trzy typy nanostruktur. Dla $T^* = 7.54$ widoczny jest pik C_v związany z przejściem ODT do warstw. W tym samym zakresie temperatur następuje także gwałtowny wzrost R^2 oraz spadek wartości E^* . Następnie dla $T^* = 3.2$ przypada kolejny pik C_v wraz z gwałtownym spadkiem R^2 wyznaczający przejście OOT do fazy heksagonalnie upakowanych cylindrów (HEX). Przykład fazy HEX dla $T^* = 2.32$ zaprezentowano na rys. 4.16s-t, a odpowiadający jej wykres $S(k)$ na którym udało się określić położenie pierwszych sześciu pików identyfikujących grupę przestrzenną $P6mm$ pokazano na rys. 4.17. Dalsze obniżanie temperatury powoduje przejście OOT do fazy PL przypadające dla $T^* = 1.95$, gdzie widoczny jest pik C_v oraz gwałtowny spadek R^2 .

Przedstawione wyniki symulacji komputerowych (fig. 4.13) warto porównać z wynikami eksperymentalnymi opisanymi w literaturze przez M. J. Park i N. P. Balsarę (ref. [13]). Eks-

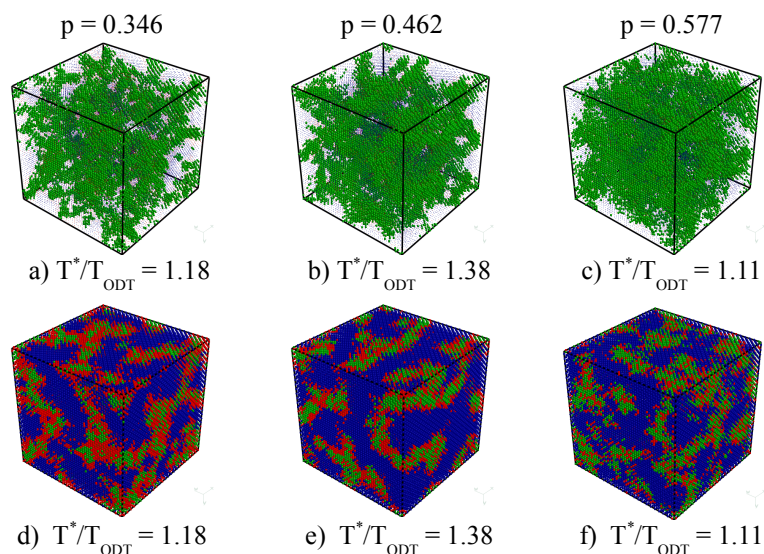


Rysunek 4.21: Symulacyjne i eksperymentalne granice przejść ODT ($p^2(\chi N)_{ODT}$) w funkcji p dla różnych długości łańcucha. Puste trójkąty odpowiadają wynikom symulacji dla $N = 34$, kółka - $N = 52$, a kwadraty - $N = 68$. Wypełnione trójkąty oraz kółka odpowiadają eksperymentalnym polimerom o długości $N = 54$ i 99 . Linia ciągła określa fit kwadratowy do wszystkich punktów symulacyjnych za wyjątkiem tych oznaczonych gwiazdką. Ponadto na wykresie przedstawiono jako referencje wyniki dla kopolimeru symetrycznego (dla $p = 1$) oraz rezultaty obliczeń SCFT (krzyżyki).



Rysunek 4.22: Czynnik struktury ($S(k)$) w funkcji k wyznaczony dla segmentów typu α i kopolimeru o długości $N = 52$ powyżej temperatury przejścia ODT: a) $p = 0.346$ i $T^*/T_{ODT}^* = 1.18$, b) $p = 0.462$ i $T^*/T_{ODT}^* = 1.34$, c) $p = 0.577$ i $T^*/T_{ODT}^* = 1.11$

peryment został wykonany dla kopolimerów o stopniu polimeryzacji (N_e) od 54 do 347. Nie jest jednoznaczne, czy eksperymentalna długość łańcucha (N_e) może być przyrównana do symulacyjnego parametru N w stosunku jeden do jednego. Dla kopolimeru PSS-MB o najmniejszej masie molekularnej ($N_e = 54$, próbka P1) autorzy obserwowali fazę nieuporządkowaną dla niskich poziomów sulfonowania oraz bezpośrednio przejście ODT do nanostruktury G dla wyższych wartości p . Pomimo jakościowej zgodności z wynikami symulacji dla kopolimeru o długości $N = 34$ istnieje pewna rozbieżność co do wartości p dla których obserwowano przejście ODT do fazy żyroidalnej. Kopolimer o długości $N = 52$ można porównać do eksperymentalnego łańcucha o długości $N_e = 99$ (próbka P3), dla którego otrzymano fazę lamelarną dla niskich wartości p oraz perforowane heksagonalnie warstwy dla wyższych poziomów sulfonowania. W przypadku kopolimerów o większej masie molekularnej nie obserwowano eksperymentalnie granicy przejścia porządek-nieporządek, która znajdowała się poza zakresem okna eksperymentalnego (powyżej temperatury depolimeryzacji). Dla próbki P4 ($N_e = 141$)



Rysunek 4.23: Wybrane konfiguracje fazy nieuporządkowanej dla kopolimeru o długości $N = 52$: a) i d) $p = 0.346$, b) i e) $p = 0.462$, c) i f) $p = 0.577$. Kolorystyka zgodna z rys. 4.1.

faza żyroidalna, lamelarna oraz perforowane warstwy pojawiały się wraz ze wzrostem poziomu sulfonowania. Heksagonalnie upakowane cylindry złożone z monomerów niesulfonowanych i umieszczone w jonowej macierzy obserwowano natomiast eksperymentalnie dla dwóch długości kopolimeru, $N_e = 184$ oraz 347 . Najbardziej zgodne zachowanie fazowe dla najdłuższego symulacyjnego kopolimeru w badaniach eksperymentalnych otrzymano dla $N_e = 184$ (próbka P5), dla którego sekwencja faz L - HPL - HEX pojawia się wraz ze wzrostem poziomu sulfonowania. Pomimo pewnych ilościowych rozbieżności uzyskane wyniki są znacząco jakościowo zgodne z eksperymentem. Bezpośrednie ilościowe porównanie pomiędzy wynikami symulacji i eksperymentu jest możliwe jedynie pomiędzy kopolimerami o długości $N = 52$ i $N_e = 54$, co pokazano na diagramie fazowym (fig. 4.13b), gdzie zestawiono położenie granic przejścia porządek-nieporządek. Należy jednak zauważyć, że w symulacjach obserwowano dla tego polimeru przejście ODT do faz L, OBDD lub PL, natomiast w eksperymencie dla $N_e = 54$ pojawia się faza G. Wydaje się zatem, że aby uzyskać lepszą ilościową zgodność należałoby przeskalować zarówno N , jak i p . Poniżej zaprezentowano wstępną próbę ustalenia zależności pomiędzy symulacyjnym (p) i eksperymentalnym (p_e) poziomem sulfonowania, jednakże konieczne jest wykonanie w przyszłości dodatkowych badań, które pozwolą lepiej zrozumieć to zagadnienie.

Na podstawie analizy przejść OOT wraz ze wzrostem poziomu sulfonowania podjęto próbę określenia wspomnianego stosunku symulacyjnego poziomu sulfonowania (p) do eksperymentalnego (p_e). W przypadku krótkiego polimeru faza G pojawia się powyżej $p = 0.5585$ oraz $p_e = 0.321$ co daje stosunek $p/p_e = 1.74$. W eksperymencie mamy do czynienia z przejściem do struktury dwuciągłej bezpośrednio z fazy nieuporządkowanej, natomiast w symulacji występuje najpierw dla $p = 0.441$ przejście ODT do fazy L, a następnie dla $p = 0.5585$ granica OOT rozdzielająca fazę L i G. Dla kopolimeru o pośrednim stopniu polimeryzacji poniżej $p = 0.404$ i $p_e = 0.319$ obserwowano fazę L, natomiast powyżej tych wartości występują nanostruktury

Tabela 4.3: Porównanie symulacyjnych i eksperymentalnych poziomów sulfonowania, dla których obserwowano przejścia typu OOT.

Eksperyment				Symulacja			
N_e	p_e	$p_r = p_e * 1.388$	typ OOT	N	p	typ OOT	p/p_e
54	0.321	0.445	DISORDERED \rightarrow G	34	0.5585	DISORDERED \rightarrow G	1.74
99	0.319	0.443	L \rightarrow L+HPL, HPL	52	0.404	L \rightarrow L+PL, DD	1.27
184	0.3015	0.418	L \rightarrow HPL	68	0.397	L \rightarrow PL, DD	1.32
184	0.470	0.652	HPL \rightarrow HEX	68	0.5735	PL, DD \rightarrow HEX	1.22

ry L/PL i DD w symulacji oraz L/HPL i HPL w eksperymencie. Stosunek p/p_e wyznaczony na podstawie położenia tych granic wynosi 1.27. W przypadku najdłuższego łańcucha polimerowego obserwowano dwa przejścia OOT wraz ze wzrostem p . Pierwsze dla $p = 0.397$ i $p_e = 0.301$ rozdzielające obszary fazy L i PL/DD w symulacji oraz L i HPL w eksperymencie. Drugie, przypadający dla $p = 0.573$ i $p_e = 0.470$ powyżej którego w symulacji występuje faza HEX oraz L/PL, a w eksperymencie jedynie nanostruktura HEX. Stosunek p/p_e dla obu tych granic wynosi odpowiednio 1.32 i 1.22. Średnia wartość stosunku symulacyjnego i eksperymentalnego poziomu sulfonowania wynosi zatem 1.388 i jak można zaobserwować w tabeli podsumowującej opisane przejścia (tab. 4.3) jedynie dla krótkich łańcuchów występuje wyraźne odstępstwo od średniej. Uwzględniając jednak dla najkrótszego kopolimeru granicę przejścia od fazy nieuporządkowanej do nanostruktury L, która przypada dla $p = 0.441$, otrzymujemy bardziej zbliżony do średniej stosunek $p/p_e = 1.37$. Należy jednak jeszcze raz zaznaczyć, że w symulacji najpierw otrzymano przejście do fazy L, a dopiero dla $p > 0.5585$ przypada obszar fazy G. W przypadku eksperymentu obserwowano bezpośrednie przejście do struktury dwuciągłej. Być może powodem tego jest fakt, że w przypadku krótkich łańcuchów polimerowych wpływ modelu gruboziarnistego jest bardziej znaczący.

Na rys. 4.21 zestawiono symulacyjne wartości $p^2\chi N$ na granicy przejścia ODT (punkty niewypełnione) w funkcji poziomu sulfonowania dla kopolimerów o różnych długościach. Większość punktów dla $p < 1$ wykazuje tendencję wzrostową zgodnie z funkcją kwadratową:

$$p^2\chi N = f(p) = 10.5 + 33.0p + 99.8p^2. \quad (4.6)$$

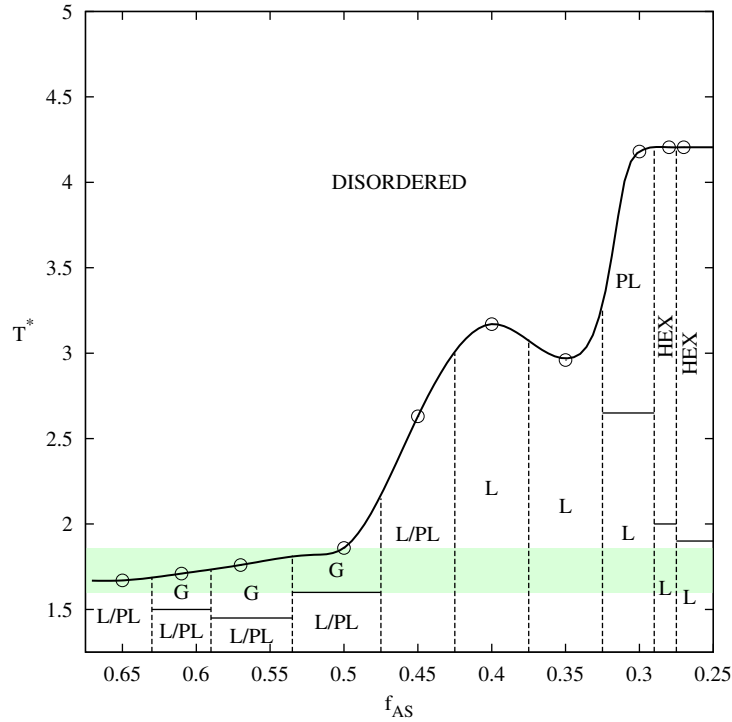
Jedynie trzy punkty oznaczone gwiazdką odbiegają od tendencji wyznaczonej przez krzywą. Są to punkty odpowiadające najwyższym poziomom sulfonowania dla poszczególnych długości polimeru. W przypadku, gdy $p \rightarrow 0$ długość symetrycznego kopolimeru A-B dąży do nieskończoności i zgodnie z przewidywaniami teorii pola wartość $p^2\chi N$ w takim przypadku powinna dążyć do 10.5. W przypadku $p = 1$ mamy do czynienia z symetrycznym kopolimerem S-B o skończonej długości, dla którego metodą symulacji komputerowych otrzymano średnią wartość $p^2(\chi N)_{ODT}$ równą 25.9. Odstępstwo od przewidywanej teoretycznej wartości 10.5 jest efektem uwzględnienia w symulacjach fluktuacji, które pominięto w obliczeniach metodą pola średniego. Na wykres naniesiono także granice przejść ODT otrzymane w badaniach eksperymentalnych (figury wypełnione), które okazały się dość dobrze zgodne z dopasowaną do wyników symulacyjnych krzywą.

Dodatkowo na omawianym wykresie pokazano także wyniki dla uproszczonej mikroarchitektury (siedmiobloku odpowiadającego symulowanym łańcuchom, w którym podobnie jak w przypadku uproszczonego zestawu parametrów ϵ , pominięto oddziaływania pomiędzy segmentami A i B) uzyskane metodą SCFT. Wyniki te posłużyły jako wartość referencyjna pozwalająca

na oszacowanie fluktuacji, których miarą będzie różnica pomiędzy granicą przejścia ODT z symulacji, a tą przewidywaną przez teorie pola średniego. Jak można zauważyć $p^2(\chi N)_{ODT}$ we wszystkich przypadkach wynosi ok. 10.5, a minimalne odstępstwo od tej wartości wynika z faktu, że badana metodą SCFT uproszczona mikroarchitektura (dla $p < 1$) odpowiadała nieidealnie symetrycznemu diblokowi. Można zatem wywnioskować, że tak znaczna rozbieżność symulacyjnej i teoretycznej granicy ODT jest efektem fluktuacji, co jest szczególnie widoczne dla pośrednich wartości poziomu sulfonowania. Przebieg granicy ODT zależy jedynie od p , a jest niezależny od χ i N . Dla każdej długości łańcucha obserwowano jednak odstępstwo od fitu określonego równaniem 4.6 dla pewnej krytycznej wartości poziomu sulfonowania p_c w punktach oznaczonych gwiazdką. Odstępstwo to ma miejsce także dla $p = 1$, gdzie odtworzono wyniki uzyskiwane metodą symulacji komputerowych dla stopu symetrycznych kopolimerów dwublokowych [8, 161]. W obszarze $0 < p < p_c(N)$ występują najsilniejsze fluktuacje powodujące stabilność fazy nieuporządkowanej. Jest to najprawdopodobniej efektem klasteryzacji segmentów S. Na rys. 4.22 przedstawiono czynnik struktury wyznaczony dla kopolimeru o długości 52 oraz trzech różnych poziomów sulfonowania w temperaturze powyżej granicy ODT. Krzywa $S(k)$ wyznaczona dla segmentów B we wszystkich trzech przypadkach ma kształt typowy dla fazy kopolimeru dwublokowego powyżej granicy ODT. Natomiast wykres $S(k)$ policzony dla segmentów S zawiera dwa piki w przypadku $p < p_c$ i ma kształt zgodny z $S(k)$ obliczonego dla $\alpha = B$ powyżej krytycznego poziomu sulfonowania. Wspomniany drugi pik (wyk. 4.22a i b) należy powiązać z klasteryzacją segmentów sulfonowanych. Na rys. 4.23 zaprezentowano wybrane konfiguracje układu odpowiadające omawianym wykresom $S(k)$. Na rys. 4.23a i d widać wyraźne klastry monomerów S powodujące silne fluktuacje. Wraz ze wzrostem poziomu sulfonowania (rys. 4.23b i e) monomery S zaczynają formować ciągła składową, która powyżej p_c zaczyna jednorodnie wypełniać przestrzeń, co w efekcie powoduje osłabienie fluktuacji (rys. 4.23c i f).

4.1.2 Kopolimer asymetryczny

W poprzednim rozdziale przedstawiono wyniki symulacji symetrycznych kopolimerów sulfonowanych o trzech różnych długościach oraz w szerokim zakresie poziomu sulfonowania. Badania te potwierdziły obecność faz różnych od lamelarnej i były w znacznej stopniu zgodne jakościowo z badaniami eksperymentalnymi. Jak wspomniano wcześniej, ta sama grupa naukowców pod kierunkiem N. P. Balsary przeprowadziła także badania asymetrycznych kopolimerów w których blok sulfonowany był zdecydowanie krótszy od bloku PMB, a jego ułamek objętościowy wynosił 0.27 – 0.28 [20]. Dowiodły one obecności fazy lamelarnej dla tego typu mikroarchitektury w temperaturze pokojowej, gdy próbka nie zawierała wody, co okazało się równie zaskakujące jak występowanie nanostruktury G dla kopolimerów symetrycznych. W tej części pracy chcąc odnieść się do wspomnianych wyników eksperymentalnych opisano symulacje kopolimeru asymetrycznego o różnej wartości ułamka objętościowego bloku sulfonowanego, począwszy od $f_{AS} = 0.65$ aż do $f_{AS} = 0.27$. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z sytuacją w której blok AS jest krótszy od części niesulfonowanej, następnie ilość segmentów B jest stopniowo zwiększana do momentu, w którym część niesulfonowana jest blisko trzy krotnie dłuższa od bloku sulfonowanego. Punktem wyjścia w opisanych badaniach była mikroarchitektura N34/S10 o wartości $f_{AS} = 0.5$ dla której obserwowano nanostrukturę G. Warto podkreślić, że badania eksperymentalne przeprowadzono jedynie dla dwóch przypad-



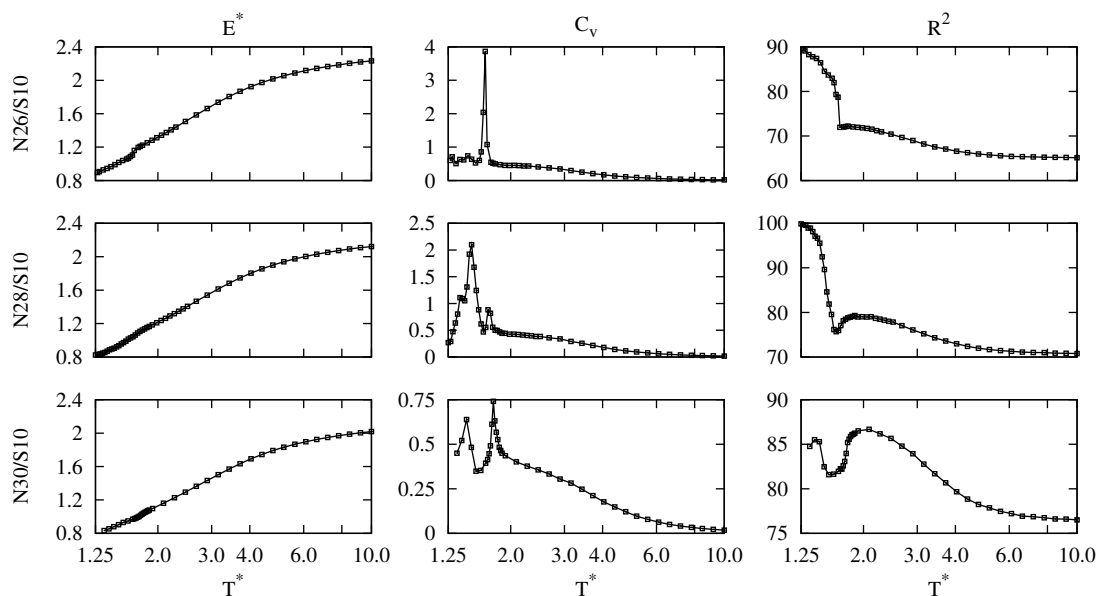
Rysunek 4.24: Diagram fazowy w funkcji temperatury zredukowanej (T^*) oraz ułamka objętościowego bloku sulfonowanego (f_{AS}) dla kopolimerów asymetrycznych o stałym poziomie sulfonowania, $p = 0.588$. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, *L* - warstwy, *PL* - perforowane warstwy, *G* - fazę żyroidalną, *HEX* - heksagonalnie upakowane cylindry.

Tabela 4.4: Mikroarchitektury badane dla kopolimerów niesymetrycznych o stałym poziomie sulfonowania, $p = 0.588$.

Symbol	N	f_{AS}	Mikroarchitektura
N26/S10	26	0.65	SSSAAAASSSSAAAASSS-09B
N28/S10	28	0.61	SSSAAAASSSSAAAASSS-11B
N30/S10	30	0.57	SSSAAAASSSSAAAASSS-13B
N34/S10	34	0.50	SSSAAAASSSSAAAASSS-17B
N38/S10	38	0.45	SSSAAAASSSSAAAASSS-21B
N42/S10	42	0.40	SSSAAAASSSSAAAASSS-25B
N48/S10	48	0.35	SSSAAAASSSSAAAASSS-31B
N56/S10	56	0.30	SSSAAAASSSSAAAASSS-39B
N60/S10	60	0.28	SSSAAAASSSSAAAASSS-43B
N64/S10	64	0.27	SSSAAAASSSSAAAASSS-47B

ków, w pierwszym dla kopolimeru symetrycznego uzyskując fazę G (ref. [13], próbka P1), oraz dla odpowiadającego mu asymetrycznego kopolimeru uzyskując fazę L (ref. [20], próbka A2). Symulacje komputerowe, których wyniki przedstawiono w tej części objęły natomiast zdecydowanie szerszy zakres wartości parametru f_{AS} dzięki czemu udało się dla zadanego poziomu sulfonowania ($p = 0.588$) nakreślić cały diagram fazowy w funkcji T^* oraz f_{AS} . Szczegóły dotyczące mikroarchitektur wykorzystanych w symulacji przedstawiono w tab. 4.4.

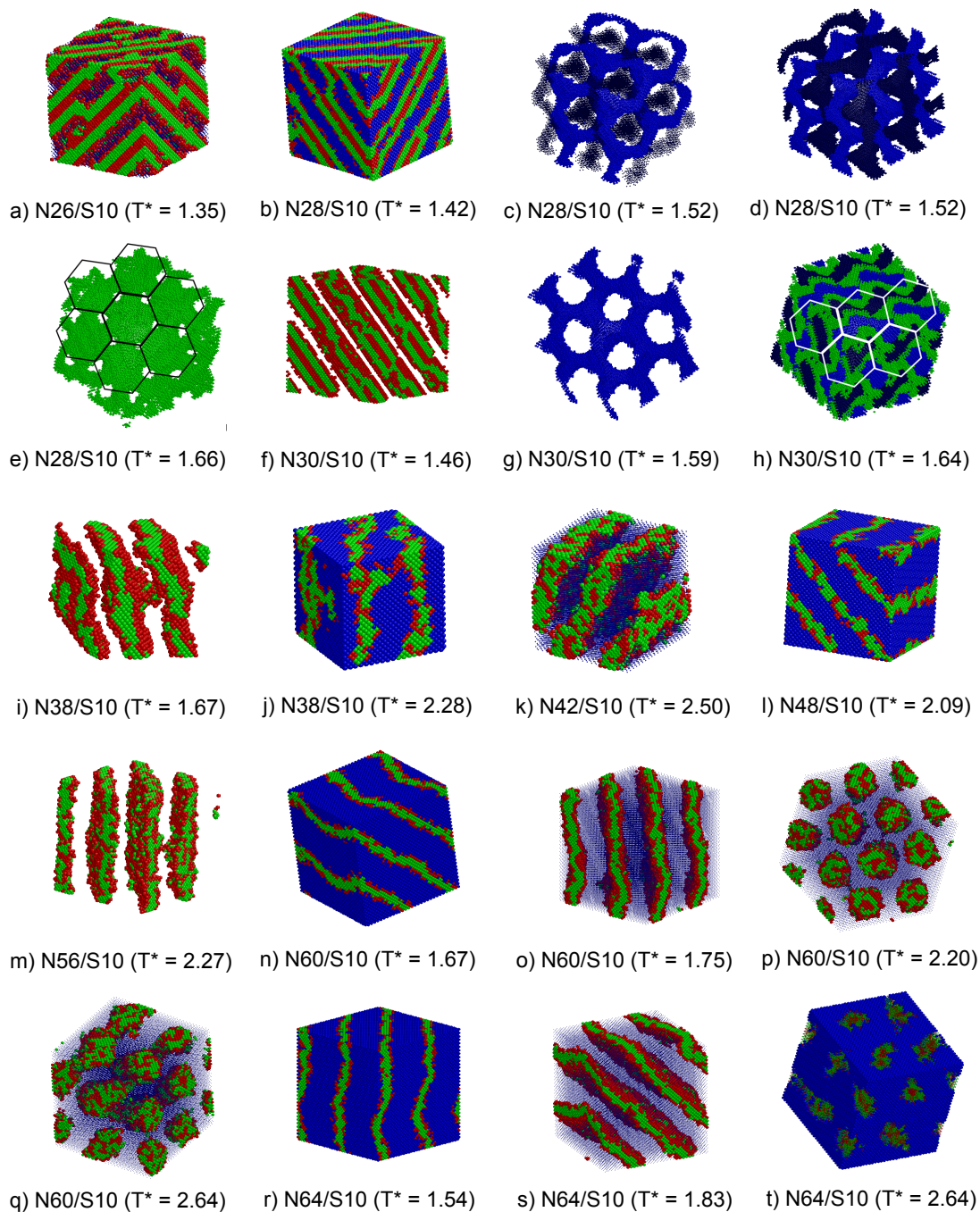
Podobnie jak w poprzedniej części badań, w tym przypadku także wykorzystano metodę symulacji równoległych dla 24 lub 36 replik. Dla każdej mikroarchitektury przeprowadzono



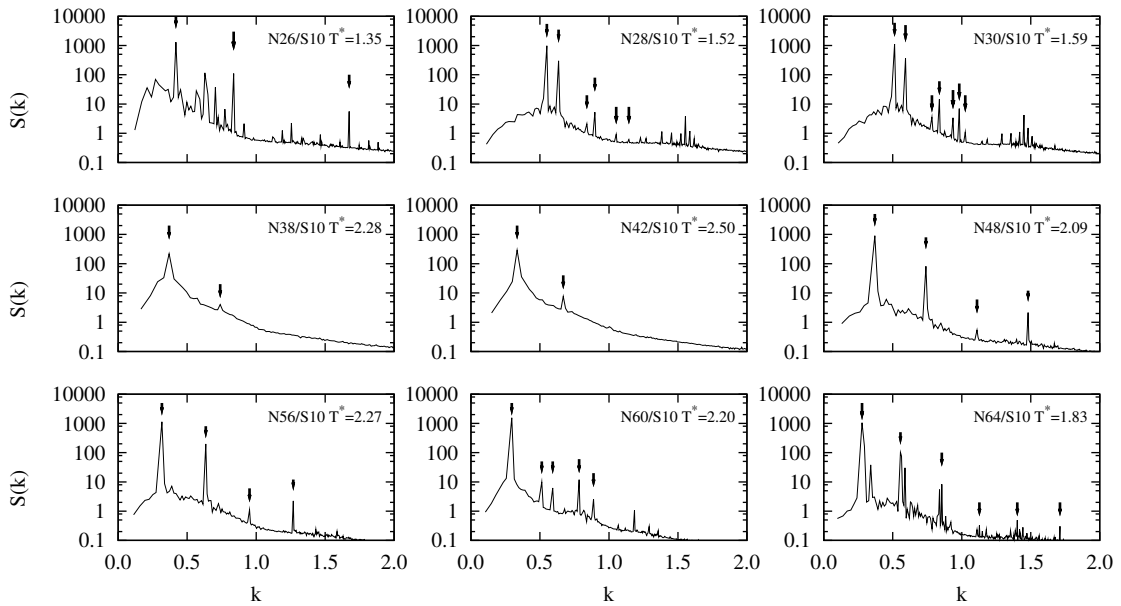
Rysunek 4.25: Wyniki symulacji dla asymetrycznego kopolimeru: energia na węzeł (E^* - pierwsza kolumna), ciepło właściwe (C_v - druga kolumna) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach przedstawiono wyniki dla różnych wartości f_{AS} , zgodnie z oznaczeniami po lewej stronie.

symulacje w różnym zakresie temperatur wykonując od 3 do 5 mln. kroków MCS, z czego pierwsza część przeznaczona została na doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej. Ponadto każda symulacja została powtórzona co najmniej trzykrotnie, startując z niezależnej konfiguracji atermicznej. W celu sprawdzenia uzyskanych wyników dla wybranych punktów temperaturowych przeprowadzono także badania metodą SM, a uzyskane wyniki były zgodne. W symulacjach wykorzystano pudełka sześciennie o różnych rozmiarach począwszy od $26 \times 26 \times 26$ aż do $68 \times 68 \times 68$ dobranych tak, aby stanowiły połowę lub całkowitą długość polimeru. Ponieważ badania dotyczą gęstego stopu polimerowego rozmiar pudełka został dobrany także tak, aby mieścił całkowitą wielokrotność łańcuchów, a sieć nie zawierała wolnych węzłów. W przypadku każdej mikroarchitektury starano się wykonać symulacje dla co najmniej dwóch wielkości sieci chcąc ograniczyć efekt rozmiaru pudełka. Ponadto w wybranych przypadkach wykonywano badania w pudełkach różnych od sześcianu. Przykładowo symulacje próbki N26/S10 wykonywano na sieci o wymiarach $26 \times 26 \times 26$, a także selektywnie w pudełkach $52 \times 52 \times 52$ i $26 \times 34 \times 34$. We wszystkich przypadkach uzyskane wyniki były zgodne.

Na rys. 4.24 przedstawiono diagram fazowy w funkcji temperatury zredukowanej oraz ułamka objętościowego bloku sulfonowanego. Możemy wyróżnić na nim dwie zasadnicze części. W pierwszej, przypadającej dla łańcuchów symetrycznych od $f_{AS} = 0.61$ do $f_{AS} = 0.5$, w której obserwujemy bezpośrednie przejście ODT do fazy G, a następnie przejście OOT do warstw często zawierających perforacje. Także w przypadku asymetrycznych kopolimerów określenie przestrzennego rozmieszczenia perforacji w warstwie było niemożliwe. Dla wartości f_{AS} mniejszej od 0.45 wyróżnić można natomiast obszar występowania fazy lamelarnej. Ponadto dla najbardziej niesymetrycznych łańcuchów otrzymano najpierw bezpośrednie przejście ODT do fazy HEX, a następnie wraz z obniżaniem temperatury pojawiała się faza L. Obszar zamalowa-



Rysunek 4.26: Wybrane nanostruktury dla kopolimerów asymetrycznych o różnej wartości N i f_{AS} : a-b) L/PL, c-d) G (dwie ciągle składowe), e) G (macierz typu S), f) L, g) G (pojedyncza składowa), h) G, i-j) L/PL, k-o) L, p-q) HEX, r-s) L, t) HEX. Kolorystyka zgodna z rys. 4.1.



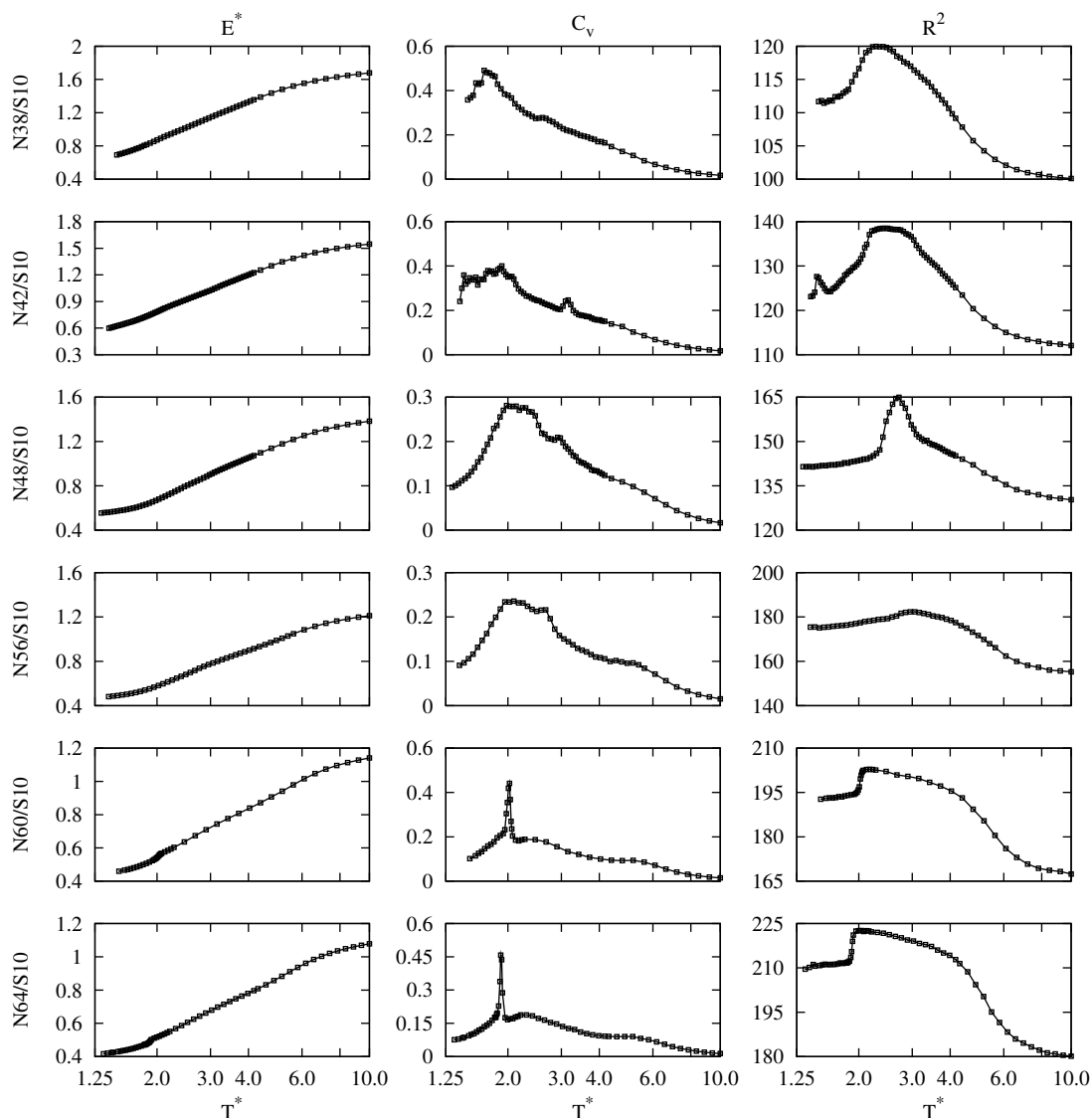
Rysunek 4.27: Czynniki struktury ($S(k)$) w funkcji k wyznaczone dla segmentów B kopolimerów o różnej asymetryczności. Strzałki określają położenie pików i identyfikują następujące nanostruktury: $N26/S10$ $T^* = 1.35$ (1,2 i 4) - faza L, $N28/S10$ $T^* = 1.52$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}$ i $\sqrt{13/3}$) - faza G, $N30/S10$ $T^* = 1.59$ ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}$ i $\sqrt{12/3}$) - faza G, $N38/S10$ $T^* = 2.28$ (1 i 2) - faza L, $N42/S10$ $T^* = 2.50$ (1 i 2) - faza L, $N48/S10$ $T^* = 2.09$ (1,2,3 i 4) - faza L, $N56/S10$ $T^* = 2.27$ (1,2,3 i 4) - faza L, $N60/S10$ $T^* = 2.20$ ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}$ i $\sqrt{9}$) - faza HEX, $N64/S10$ $T^* = 1.83$ (1,2,3,4,5 i 6) - faza L.

ny na zielono na diagramie fazowym określa zakres temperaturowy, dla którego w przypadku symetrycznego kopolimeru $N34/S10$ otrzymano nanostrukturę G. Warto zauważyć, że w tym samym zakresie temperatur dla najbardziej asymetrycznego łańcucha, dla którego $f_{AS} = 0.27$ oraz 0.28 występuje faza lamelarna. Potwierdzają to wyniki badań eksperymentalnych w przypadku których dla symetrycznej próbki P1 [13] występowała faza G, a dla odpowiadającej jej próbki asymetrycznej A2 [20] otrzymano warstwy w temperaturze pokojowej.

Fig. 4.25 przedstawia wyznaczone podczas symulacji wyniki energii (E^*), ciepła właściwego (C_v) oraz średniego kwadratu odległości końców polimeru (R^2) dla f_{AS} mniejszego od 0.5. W przypadku próbki $N26/S10$ obserwujemy jeden ostry pik C_v przypadający dla $T^* = 1.67$ i wyznaczający granice przejścia ODT do fazy L/PL. Oznacza to, że poniżej tej temperatury obserwowano warstwy, które czasami zawierały nieregularne perforacje. Dla tej temperatury przypada także gwałtowny spadek energii oraz wzrost R^2 . Na rys. 4.26a przedstawiono przykładową fazę PL w temperaturze $T^* = 1.35$ wraz z odpowiadającym jej wykresem $S(k)$ (fig. 4.27). Liczne fluktuacje czynnika struktury dla próbki $N26/S10$ związane są właśnie z nieregularnymi perforacjami warstwy. W przypadku próbki $N28/S10$ oraz $N30/S10$ widoczne są dwa piki C_v . Pierwszy, przypadający dla $f_{AS} = 0.61$ oraz 0.57 odpowiednio w temperaturze $T^* = 1.71$ oraz 1.76, związany jest z przejściem ODT do fazy G. Dla tej samej temperatury przypada także w obu przypadkach gwałtowny spadek wartości R^2 . Fig. 4.26c-e przedstawiają przykładowe

konfiguracje nanostruktury G dla kopolimeru o długości 28 w temperaturze $T^* = 1.52$ oraz 1.66. Czynniki struktury dla temperatury $T^* = 1.52$, na którym określono położenie sześciu z pierwszych ośmiu pików grupy przestrzennej $Ia3\bar{d}$ pokazano na rys. 4.27. Fig. 4.26g-h przedstawia przykład tej samej nanostruktury uzyskanej dla kopolimeru $N30/S10$ w temperaturze 1.59 oraz 1.64, a na wyk. 4.27 pokazano czynniki struktury nanofazy G dla $T^* = 1.59$, na którym dopasowano zgodnie z tab. 3.1 pozycje pierwszych siedmiu pików identyfikujących fazę żyroidalną. Dla $T^* = 1.5$ (w przypadku próbki $N28/S10$) oraz 1.44 ($N30/S10$) przypada drugi pik C_v związany z przejściem OOT do fazy L/PL. Przykłady fazy lamelarnej pokazano na rys. 4.26b dla kopolimeru o długości 28 oraz na rys. 4.26f dla łańcucha o długości 30.

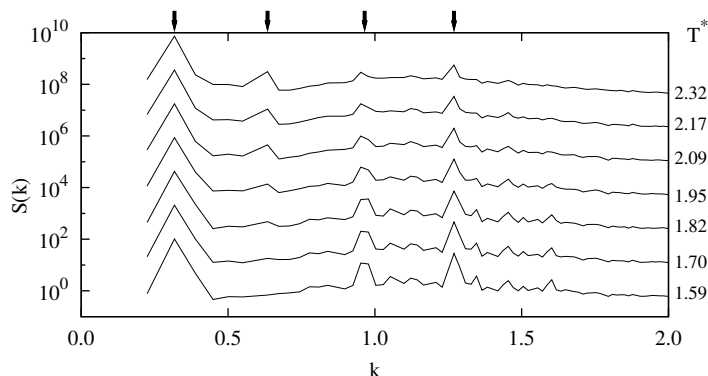
Szczegółowe wyniki symulacji dla kopolimeru $N34/S10$ opisano w poprzedniej części pracy dotyczącej kopolimerów symetrycznych. Fig. 4.28 przedstawia natomiast wyniki symulacji kopolimerów, dla których f_{AS} jest mniejsze od 0.5. Na wykresie C_v dla próbki $N38/S10$ widoczne są dwa piki. Pierwszy, delikatny przypadający dla $T^* = 2.63$ związany z przejściem ODT do fazy L/PL. Dodatkowo dla $T^* = 1.69$ przypada drugi pik C_v poniżej którego także występuje faza L/PL. Podobna sytuacja będzie miała miejsce w przypadku trzech kolejnych próbek, dla których otrzymano fazę lamelarną. Najprawdopodobniej jest to pik związany z lokalną separacją silnie oddziałujących segmentów A oraz S w bloku sulfonowanym. Efekt ten zostanie bardziej szczegółowo opisano w dalszej części rozdziału. Przykłady otrzymanych nanostruktur dla kopolimeru o długości 38 pokazano na rys. 4.26i-j, a wykres $S(k)$ potwierdzający uzyskanie fazy L dla $T^* = 2.28$ przedstawia wyk. 4.27. W przypadku modelu $N42/S10$ oraz $N48/S10$ zarejestrowano jedynie bezpośrednie przejście ODT do fazy L, wyznaczone na podstawie położenia pików C_v w $T^* = 3.17$ oraz 2.96 odpowiednio dla $f_{AS} = 0.4$ oraz 0.35. Przykłady nanostruktur lamelarnych w temperaturze $T^* = 2.5$ oraz 2.09 pokazano na rys. 4.26k-l, wraz z odpowiadającymi im wykresami $S(k)$ na wyk. 4.27. W przypadku kopolimeru o długości 56 zaobserwowano dwie fazy. Dla $T^* = 4.2$ widoczne jest wypłaszczenie na zboczu wykresu C_v powiązane z gwałtownym wzrostem R^2 . Dodatkowo analiza konfiguracji układu oraz czynnika struktury pozwoliła wyznaczyć w tej temperaturze przejście ODT do fazy PL. Dalsze obniżanie temperatury sprawia, że poniżej $T^* = 2.65$ perforacje w warstwie zanikają, a na wykresie C_v pojawia się delikatny pik wyznaczający granice przejście OOT. Fig. 4.26m przedstawia przykład fazy L dla próbki $N56/S10$ w temperaturze $T^* = 2.27$, a wyk. 4.27 odpowiadający jej czynniki struktury. Można zauważyć przyglądając się wspomnianej konfiguracji układu, że segmenty B (nie pokazane na grafice) tworzą grubszą część warstwy, natomiast segmenty A oraz S wymieszane wypełniają przestrzeń pomiędzy nimi. Jak wspomniano podczas analizy poprzednich trzech próbek, w obszarze niskich temperatur widoczny jest dodatkowy szeroki pik C_v związany najprawdopodobniej z lokalną separacją segmentów A oraz S. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku fazy L dla kopolimerów symetrycznych. Chcąc dokładniej zbadać to zagadnienie wyznaczono profil gęstości warstwy, a także poddano szczegółowej analizie czynnika struktury dla $\alpha = A$ w obszarze temperaturowym obejmującym pik C_v , który dla próbki $N56/S10$ przypada w $T^* = 2.08$. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na wyk. 4.29. Powyżej temperatury $T^* = 2.0$ widoczne są piki przypadające dla $k/k^* = 1, 2, 3$ oraz 4 identyfikujące fazę L, natomiast dla temperatur niższych od $T^* = 2.0$ pik $k/k^* = 2$ znika. Świadczy to o powstaniu warstwy o określonej periodyczności. We wspomnianym przykładzie po mikroseparacji segmentów A oraz S dla jednej periodyczności fazy przypadają dwie cienkie warstwy segmentów A. Innymi słowy następuje przekształcenie warstwy złożonej z sekwencji A/S - B w warstwę o



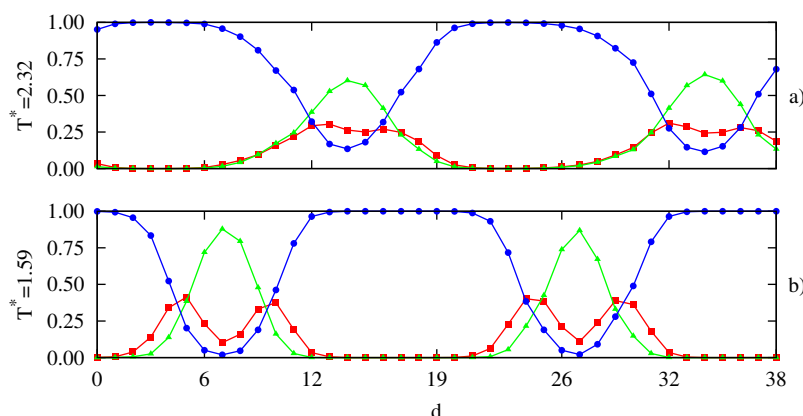
Rysunek 4.28: Wyniki symulacji dla asymetrycznego kopolimeru: energia na węzeł (E^* - pierwsza kolumna), ciepło właściwe (C_v - druga kolumna) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach przedstawiono wyniki dla różnych wartości f_{AS} , zgodnie z oznaczeniami po lewej stronie.

sekwencji A - S - A - B. Fig. 4.30 prezentuje profile gęstości fazy L w temperaturze $T^* = 2.32$ oraz 1.59. Dla temperatury $T^* = 2.32$, czyli powyżej niskotemperaturowego piku C_v , widoczna jest separacja segmentów B oraz A/S jednakże brak wyraźnego lokalnego rozseparowania monomerów A i S. W drugim przypadku widać wyraźną separację segmentów S, dla których profil osiąga ostre maksimum w miejscu, w którym przypada minimum dla monomerów A.

Dla dwóch najbardziej asymetrycznych mikroarchitektur uzyskano zarówno fazę heksagonalnie upakowanych cylindrów (HEX) w zakresie wysokich temperatur, jak i fazę L w obszarze niskich T^* . Piki związane z przejściem ODT zarówno dla $N60/S10$, jak i $N64/S10$ są trudne

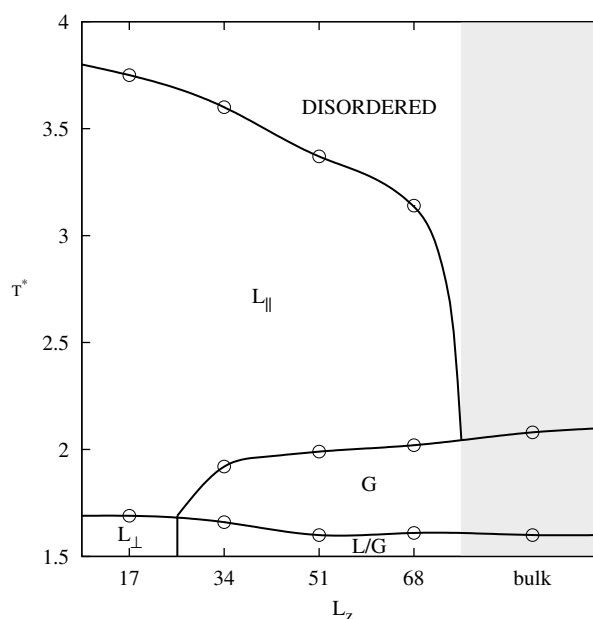


Rysunek 4.29: Czynniki struktury ($S(k)$) w funkcji k wyznaczony dla segmentów A kopolimeru $N56/S10$ dla wybranych wartości T^* . Strzałki określają położenie pików 1, 2, 3 oraz 4 i identyfikują fazę L.



Rysunek 4.30: Profil gęstości fazy L dla kopolimeru $N56/S10$ w temperaturach $T^* = 2.32$ (a) i $T^* = 1.59$ (b). Na wykresach zaprezentowano profil dla segmentów typu A (kwadraty), B (kółka) oraz S (trójkąty). Kolory zgodne z rys. 4.1.

do jednoznacznego określenia. W obu przypadkach dla $T^* = 4.2$ widoczne jest wypłaszczenie wykresu ciepła właściwego powiązane także z gwałtownym wzrostem R^2 . Analiza konfiguracji oraz wykresów $S(k)$ pozwoliła na wyznaczenie dla tej temperatury przejścia ODT do fazy HEX. Przykładowe konfiguracje fazy cylindrycznej pokazano na rys. 4.26p-q dla łańcucha o długości 60 oraz rys. 4.26t dla kopolimeru złożonego z 64 segmentów. Na wyk. 4.27 przedstawiono także przykładowy czynnik struktury dla próbki $N60/S10$ w temperaturze $T^* = 2.2$ wyodrębniając na nim pięć kolejnych pików identyfikujących grupę przestrzenną $P6mm$. Warto jeszcze wspomnieć o delikatnym pikie C_v widocznym szczególnie dla kopolimeru o długości 64 dla $T^* = 2.3$. Analiza konfiguracji wykazała, że związany jest on także z lokalną separacją segmentów A oraz S. Poniżej tej temperatury segmenty A tworzą cylindry otoczone najpierw monomerami S, a następnie ponownie segmentami A. Dla $T^* = 2.0$ oraz 1.9 przypadają kolejne wyraźne i ostre piki C_v odpowiednio dla $f_{AS} = 0.28$ oraz 0.27 związane z przejściem OOT do fazy L. Dla tych temperatur widoczny jest gwałtowny spadek energii oraz R^2 . Przykłady nanostruktur lamelarnych dla najbardziej asymetrycznych mikroarchitektur pokazano na



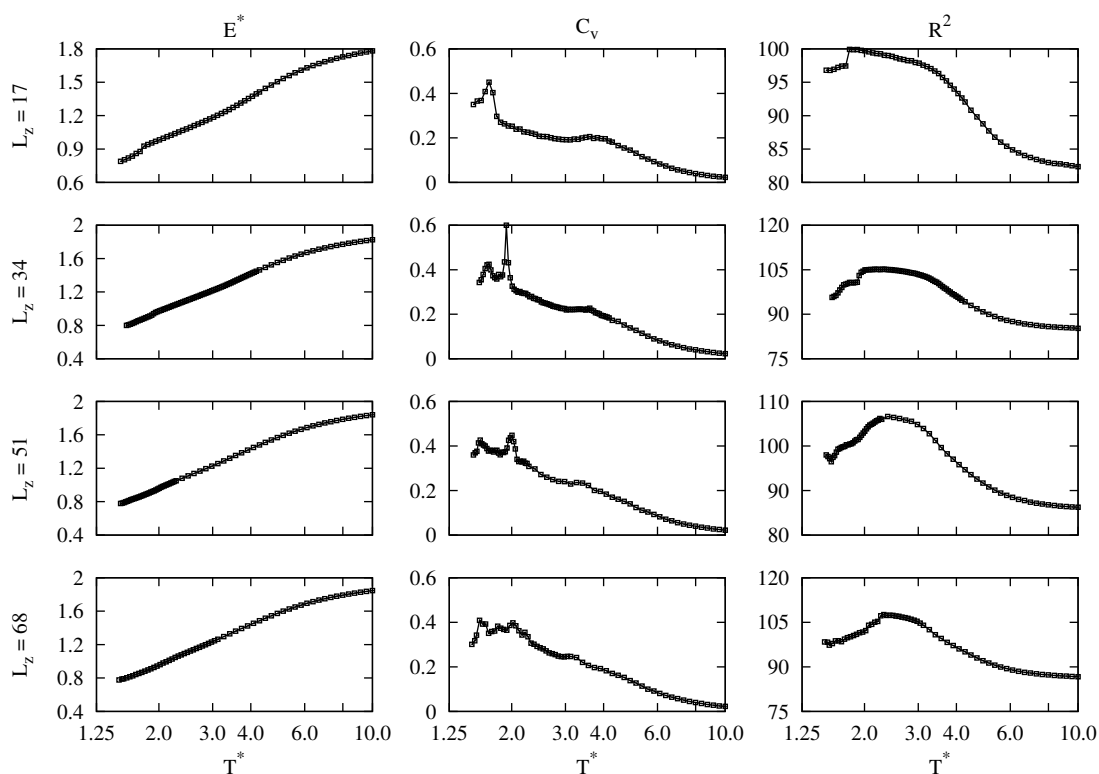
Rysunek 4.31: Diagram fazowy w funkcji temperatury zredukowanej (T^*) oraz grubości warstwy (L_z) dla kopolimeru $N34/S11$ w cienkiej warstwie. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, L_{\perp} - fazę lamelarną prostopadłą do interfejsu warstwy, L_{\parallel} - fazę lamelarną równoległą do interfejsu warstwy, G - fazę żyroidalną.

rys. 4.26n-o oraz rys. 4.26r-s, a fig. 4.27 przedstawia przykładowy wykres $S(k)$ dla próbki $N64/S10$ w temperaturze $T^* = 1.83$.

4.1.3 Faza dwuciągła w cienkiej warstwie

Jak wspomniano na początku tej rozprawy, jednym z potencjalnych zastosowań kopolimerów sulfonowanych są membrany polimerowe wykorzystywane w ogniwach paliwowych. W tej części rozdziału opisano wyniki symulacji jednej z wybranych mikroarchitektur kopolimeru symetrycznego właśnie w cienkiej warstwie. Ograniczono się jedynie do przypadku skrajnego, w którym grubość warstwy była stosunkowo niewielka (maksymalnie kilkukrotnie większa od promienia żyracji polimeru w przestrzeni nieograniczonej). Głównym celem tych symulacji było zbadanie wpływu ograniczenia przestrzennego w postaci cienkiej warstwy na proces powstawania fazy żyroidalnej. W badaniach zastosowano metodę symulacji równoległych, a także podobnie do poprzedniej części symulacji, dla wybranych punktów temperaturowych wykonano symulacje SM. Wykorzystano 24 lub 36 replik badając każdy układ w różnym zakresie temperatur. Każda symulacja była powtarzana co najmniej trzykrotnie i trwała od 3 do 5 mln. kroków MCS, z czego połowa została przeznaczona na doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej. Zastosowano realistyczny zestaw parametrów oddziaływań podobnie jak to miało miejsce w poprzednich przypadkach, a także nie wprowadzono wprost oddziaływań segmentów polimeru z interfejsem cienkiej warstwy. Jak zostanie to przedstawione w dalszej części rozdziału, interfejs ten efektywnie był jednak selektywny.

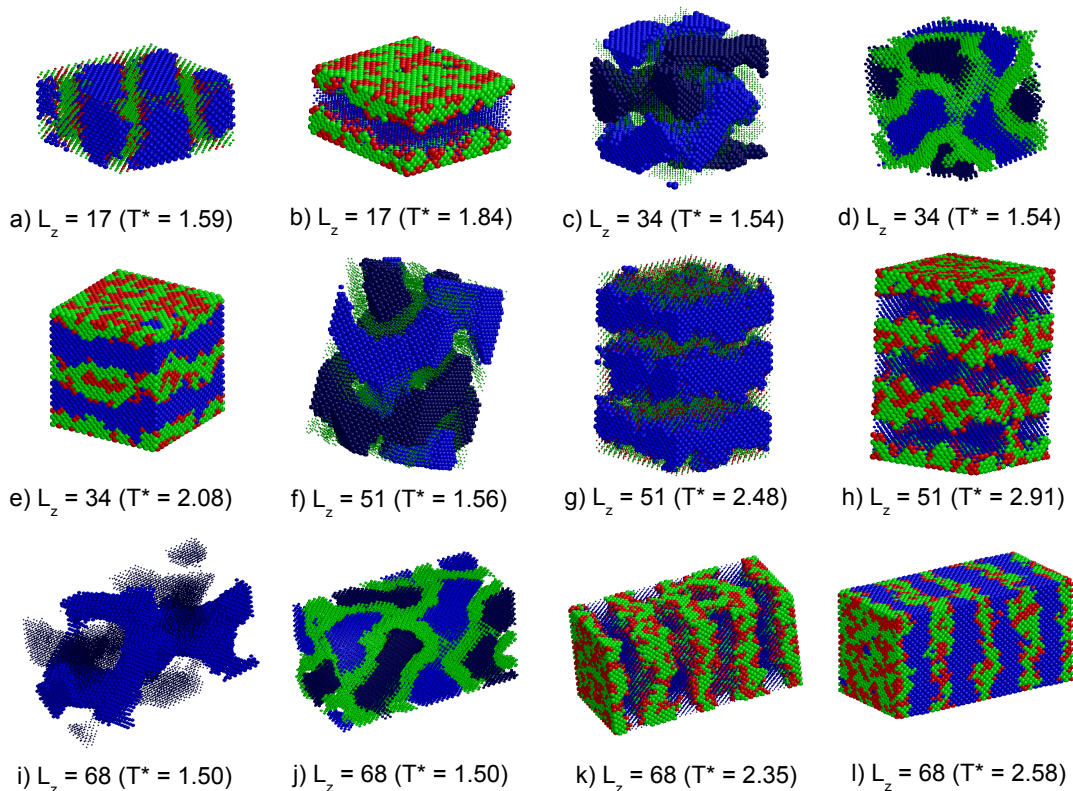
W przeprowadzonych symulacjach ograniczono się do warstw, których grubość stanowiła



Rysunek 4.32: Wyniki symulacji dla kopolimeru $N34/S11$ w cienkiej warstwie: energia na węzeł (E^* - pierwsza kolumna), ciepło właściwe (C_v - druga kolumna) oraz średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2 - trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach przedstawiono wyniki dla różnych grubości warstwy L_z , zgodnie z oznaczeniami po lewej stronie.

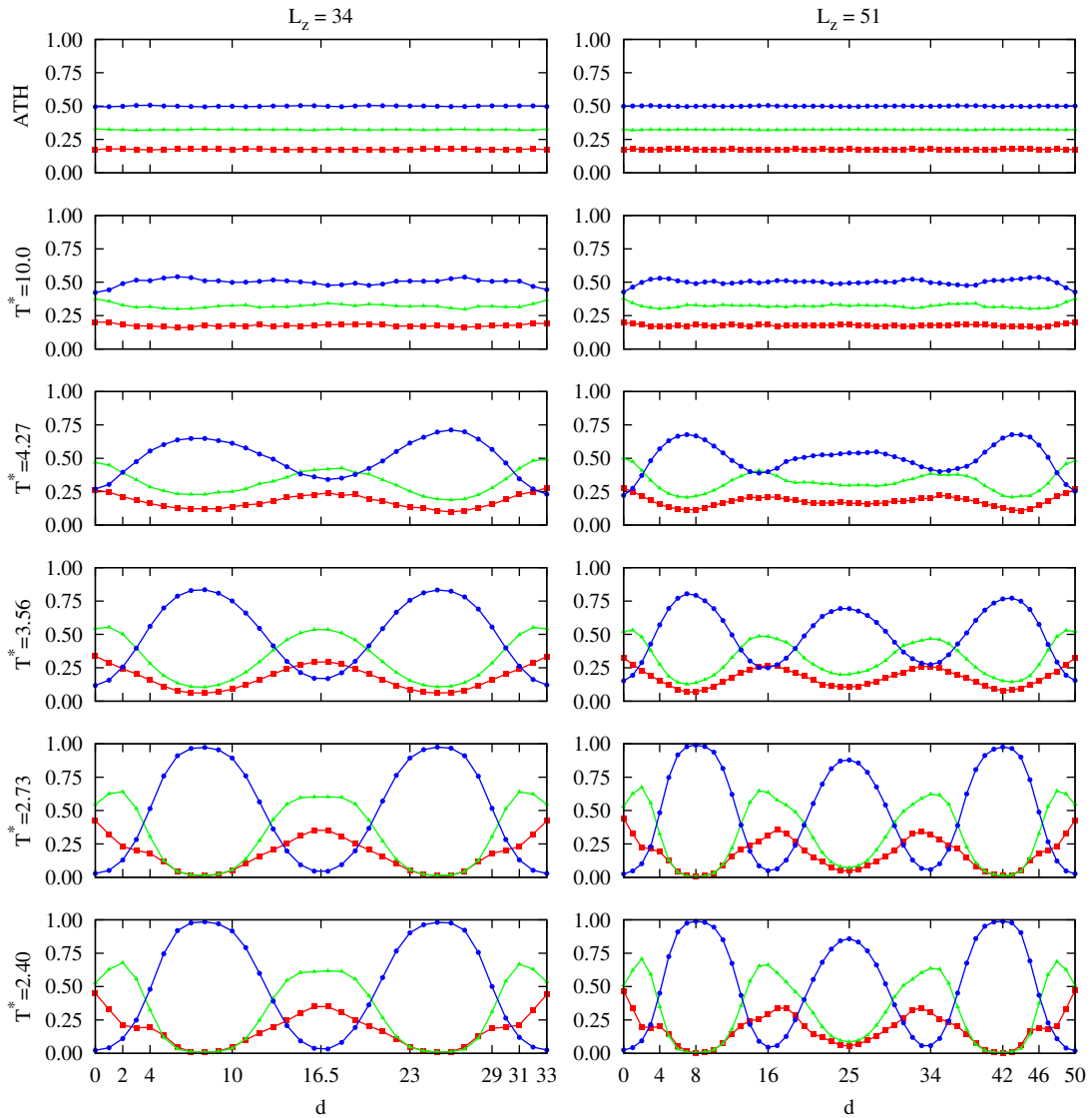
całkowitz wielokrotność połowy długości łańcucha. Wykonano symulacje układu $N34/S11$ dla czterech grubości, $L_z = 17, 34, 51$ i 68 . W stanie makroskopowym (*ang. bulk state*) obserwowano bezpośrednie przejście ODT do fazy G. Dodatkowo w obszarze niskich temperatur występowała zarówno faza L, jak i G, co może świadczyć o zbliżonych wartościach energii swobodnych tych struktur w badanym obszarze diagramu fazowego. Podsumowanie wyników badań w funkcji temperatury zredukowanej (T^*) oraz grubości warstwy (L_z) zostało przedstawione na rys. 4.31. Dla $L_z = 17$ nie obserwowano fazy dwuciągłej, a jedynie bezpośrednie przejście ODT do fazy L w temperaturze $T^* = 3.75$. W tej temperaturze nie ma wyraźnego piku C_v , a jedynie wypłaszczenie, które powiązane jest także z gwałtownym wzrostem R^2 (fig. 4.32 - pierwszy wiersz). Analiza konfiguracji układu pozwoliła stwierdzić, że faza lamelarna jest zorientowana równolegle do interfejsu cienkiej warstwy (fig. 4.33b). Dalsze obniżanie temperatury powoduje przejście OOT do fazy L prostopadłej względem interfejsu dla $T^* = 1.69$, gdzie przypada pik C_v , a także gwałtowny spadek R^2 i E^* . Przykład tego typu nanofazy w temperaturze $T^* = 1.59$ pokazano na rys. 4.33a.

Faza G pojawia się począwszy od grubości warstwy równej 34. W przeciwieństwie do symulacji w stanie makroskopowym, gdzie obserwowano bezpośrednie przejście ODT do fazy G, w cienkiej warstwie otrzymano najpierw przejście ODT do nanostruktury lamelarniej ułożonej



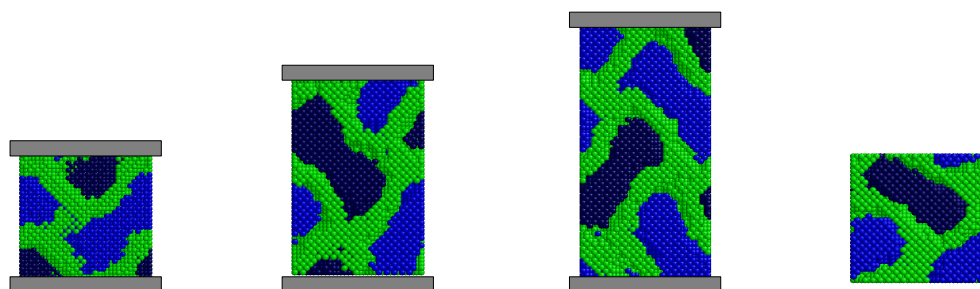
Rysunek 4.33: Wybrane nanostruktury dla kopolimeru symetrycznego *N34/S11* w cienkiej warstwie o różnej grubości (L_z): a) L prostopadle do interfejsu, b) L równoległe do interfejsu, c-d) G (dwie ciągle składowe i macierz S), e) L równoległe do interfejsu, f) G (dwie ciągle składowe i macierz typu S), g-h) L równoległe do interfejsu, i) G (dwie ciągle składowe), j) G (dwie ciągle składowe), k-l) L równoległe do interfejsu. Kolorystyka zgodna z rys. 4.1.

równoległe do interfejsu cienkiej warstwy, a następnie przejście OOT do fazy G. We wszystkich trzech przypadkach, tj. dla $L_z = 34, 51$ oraz 68 , pik związany z ODT jest bardzo słabo widoczny i pojawia się w postaci wypłaszczenia na zboczu C_v odpowiednio dla $T^* = 3.6, 3.35$ oraz 3.14 w zależności od grubości warstwy. W tym samym zakresie temperatur widoczny jest także najbardziej gwałtowny wzrost wartości R^2 . Przykłady równoległej nanostruktury lamelarniej dla różnych grubości warstwy pokazano na rys. 4.33e,g,h,k oraz l. W temperaturze $T^* = 1.92, 2.0$ oraz 2.02 widoczne są kolejne piki C_v odpowiednio dla $L_z = 34, 51$ oraz 68 . Związane one są ze wspomnianym przejściem OOT do fazy G, których przykłady zaprezentowano na rys. 4.33c,d,f,i oraz j, a także na rys. 4.35. Dodatkowo w obszarze niskich temperatur można wyodrębnić kolejne piki C_v przypadające dla $T^* = 1.66, 1.6$ oraz 1.61 odpowiednio dla warstwy o grubości $34, 51$ i 68 . Poniżej tych pików, podobnie jak w przypadku symulacji w stanie makroskopowym obserwowano zarówno fazę G, jak i nanostrukturę L. Warto zaznaczyć, że lamele te nie były ułożone ani równoległe, ani prostopadle do interfejsu. Oznacza to, że wszystkie trzy składowe wektora normalnego do interfejsu lameli były niezerowe. W przypadku warstwy o grubości 68 oba piki niskotemperaturowe były bardzo słabo rozróżnialne.



Rysunek 4.34: Profil gęstości cienkiej warstwy w której powstała faza L równoległa do interfejsu dla $L_z = 34$ (lewa kolumna) oraz $L_z = 51$ (prawa kolumna) w wybranych temperaturach. Na wykresach zaprezentowano profil dla segmentów typu A (kwadraty), B (kółka) oraz S (trójkąty). Kolory zgodne z rys. 4.1. ATH oznacza symulację atermiczną.

Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć wniosek, że struktura dwuciągła pojawia się w przypadku, gdy grubość warstwy jest zdecydowanie większa niż periodyczności fazy G. Dla kopolimerów symetrycznych periodyczność nanostruktury żyroidalnej wyznaczona na podstawie położenia pierwszego piku $S(k)$ wynosiła około kilkunastu stałych sieciowych. Przykładowo dla próbki $N34/S11$ w temperaturze $T^* = 1.61$ wartość ta była równa w przybliżeniu 14. Występowanie fazy G w cienkiej warstwie było badane m.in. w przypadku niejonowych kopolimerów dwublokowych [81], gdzie autorzy obserwowali strukturę ciągłą jedynie dla stosunkowo grubych warstw, a także przesunięcie granicy ODT w stronę wyższych temperatur



a) $L_z = 34$ ($T^* = 1.54$) b) $L_z = 51$ ($T^* = 1.56$) c) $L_z = 68$ ($T^* = 1.50$) d) BULK ($T^* = 1.61$)

Rysunek 4.35: Faza G (dwie ciągle składowe i macierz S) w cienkiej warstwie o różnej grubości (L_z): a) 34, b) 51, c) 68, d) stan makroskopowy (3D). Kolorystyka zgodna z rys. 4.1.

wraz ze spadkiem grubości warstwy.

Warto kilka słów poświęcić także fazie lamelarnej równoległej do interfejsu warstwy, występującej w zakresie temperaturowym, w którym w stanie makroskopowym układ był nieuporządkowany. Przesunięcie granicy ODT w przypadku cienkiej warstwy polimerowej uzależnione jest m.in. od grubości warstwy, ale także oddziaływań z interfejsem. Jak zostanie pokazane w następnym rozdziale w przypadku roztworu kopolimerów symetrycznych, dla których interfejs jest neutralny, granica ODT przesuwa się w stronę niższych T^* . W opisywanych symulacjach nie wprowadzono wprost oddziaływań poszczególnych segmentów z interfejsem, mimo to nie jest on neutralny. Oddziaływania monomerów sulfonowanych z niesulfonowanymi są zdecydowanie silniejsze od oddziaływań pomiędzy segmentami A i B. Sprawia to, że efektywnie interfejs warstwy jest atrakcyjny dla kopolimerów S ponieważ skrajne płaszczyzny sieci posiadają nie 12, a 8 najbliższych sąsiadów. Jeśli założymy, że segmenty w układzie są jednorodnie wymieszane, co ma miejsce powyżej granicy ODT, to w takim przypadku monomery S zdecydowanie preferuje przebywanie w pobliżu interfejsu cienkiej warstwy. Eliminują w ten sposób cztery przypadkowe kontakty z najbliższym otoczeniem, które statystycznie patrząc mogą być zdecydowanie silniejsze niż cztery oddziaływania wyeliminowane w momencie, w którym w pobliżu interfejsu pojawia się segment A lub B. Fakt ten potwierdzają profile gęstości warstwy polimerowej pokazane na rys. 4.34. W przypadku układu atermicznego, w którym brak oddziaływań (pierwszy wiersz wyk. 4.34), rozkład wszystkich segmentów wzdłuż przekroju poprzecznego filmu jest stały. Już w $T^* = 10.0$, zdecydowanie powyżej ODT, widoczne są na granicy interfejsów zielone ogony wznoszące, oznaczające atrakcyjność interfejsu dla segmentów S oraz w pewnym stopniu segmentów A, które są w bliskim kontakcie z monomerami sulfonowanymi ze względu na wiązania. W przypadku monomerów B ogony te skierowane są ku dołowi, co świadczy o ich odsuwaniu od interfejsu. Wraz ze spadkiem temperatury tendencja ta zaczyna się pogłębiać, aż do momentu w którym następuje separacja mikrofazowa. Zjawisko to wymusza powstawanie fazy L równoległej do interfejsu i przesunięcie granicy ODT w stronę wyższych temperatur.

4.2 Roztwór symetrycznego kopolimeru dwublokowego w cienkiej warstwie

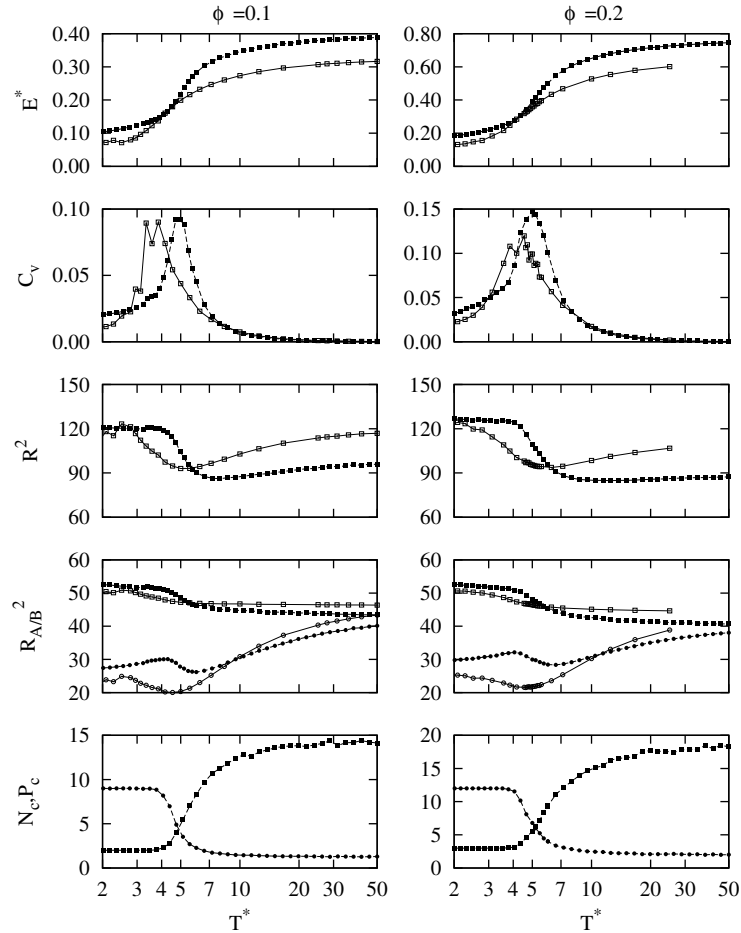
Omówione do tej pory symulacje dotyczyły polimerów sulfonowanych. Zachowanie fazowe opisanych kopolimerów wieloblokowych jest dość złożone i zależne od wielu parametrów. W tej części pracy prezentowane są natomiast wyniki badań roztworów polimerowych w bardzo cienkiej warstwie. Ograniczono się jedynie do symulacji niejonowych, w większości symetrycznych kopolimerów dwublokowych w selektywnym rozpuszczalniku. Roztwór taki został dość dobrze przebadany w stanie makroskopowym ($3D$) zarówno metodą symulacji komputerowych [32], jak i w badaniach eksperymentalnych kopolimeru poli(styren - izopren) z dodatkiem rozpuszczalnika o różnej selektywności [9]. Symulacje wykonane i opisane w tej rozprawie ograniczono do warstw o stosunkowo niewielkiej grubości, które można nazwać ultracienkimi (TF). Wyniki te zestawiono z rezultatami symulacji dwuwymiarowych ($2D$) na sieci trójkątnej wykonanymi przez P. Polanowskiego, a także z wynikami symulacji w przestrzeni nieograniczonej ($3D$) autorstwa S. Wołoszczuka. Pozwoliło to na porównanie zachowania fazowego roztworu polimerowego na skutek zmiany ograniczenia przestrzennego, najpierw z $3D$ na TF , a następnie z TF do $2D$.

W badaniach wykorzystano kopolimer o długości $N = 32$ złożony z 16 segmentów typu A oraz 16 segmentów typu B. Wykonano symulacje dla dziesięciu różnych stężeń polimeru począwszy od $\phi = 1.0$ aż do $\phi = 0.1$, zmieniając ϕ co 0.1. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z gęstym stopem polimerowym, w którym wszystkie węzły sieci zajmowane są przez łańcuchy. W przypadku najmocniej rozcieńczonego roztworu ($\phi = 0.1$) polimer zajmował 10% węzłów sieci, pozostałe były wypełnione przez selektywny rozpuszczalnik. Ponadto wykonano symulacje dla kilku dodatkowych wartości ϕ w obszarze granic OOT, w szczególności w zakresie stężenia roztworu, dla którego sfery tracą dalekozasięgowe uporządkowanie. W symulacjach wykorzystano pudełka symulacyjne o wymiarach $128 \times 128 \times 5$ oraz $48 \times 48 \times 5$, a także dla kilku wybranych punktów diagramu fazowego wykonano badania w pudełkach $32 \times 32 \times 5$, $64 \times 32 \times 5$ oraz $64 \times 64 \times 5$ uzyskując zgodne wyniki. Jak można zauważyć symulacje przeprowadzono dla stałej grubości warstwy równej 5, która jest rzędu promienia żyracji kopolimeru o długości 32 w stanie atermicznym. Zachowanie fazowe roztworu kopolimeru blokowego w cienkiej warstwie było badane stosunkowo rzadko [167]. W przypadku badań eksperymentalnych interfejs ma zazwyczaj charakter selektywny, natomiast w opisanych tu symulacjach ograniczono się jedynie do przypadku neutralnego interfejsu.

Wykorzystano zarówno metodę symulacji równoległych, jak i standardową metodę Monte Carlo z algorytmem ruchów kooperatywnych. Badania zostały wykonane w różnym zakresie temperaturowym stosując 24 lub 36 replik i powtarzając symulacje co najmniej trzykrotnie startując z niezależnych konfiguracji atermicznych. Czas trwania każdej symulacji wynosił od 3 do 5 mln. kroków MCS, z czego połowę przeznaczono na doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej. Podobnie jak we wszystkich opisanych przypadkach oddziaływania ograniczono do najbliższych sąsiadów stosując następujący zestaw parametrów ϵ :

$$\begin{aligned}\epsilon_{AB} &= 1.0\epsilon, \\ \epsilon_{BR} &= 1.0\epsilon, \\ \epsilon_{AR} &= 0.0,\end{aligned}\tag{4.7}$$

uporządkowaną (*DISORDERED*), sfery (S_{3D}), heksagonalnie upakowane cylindry (C_{3D}), nanostrukturę żyroidalną (G_{3D}), perforowane warstwy (PL_{3D}) oraz warstwy (L_{3D}). W prze-

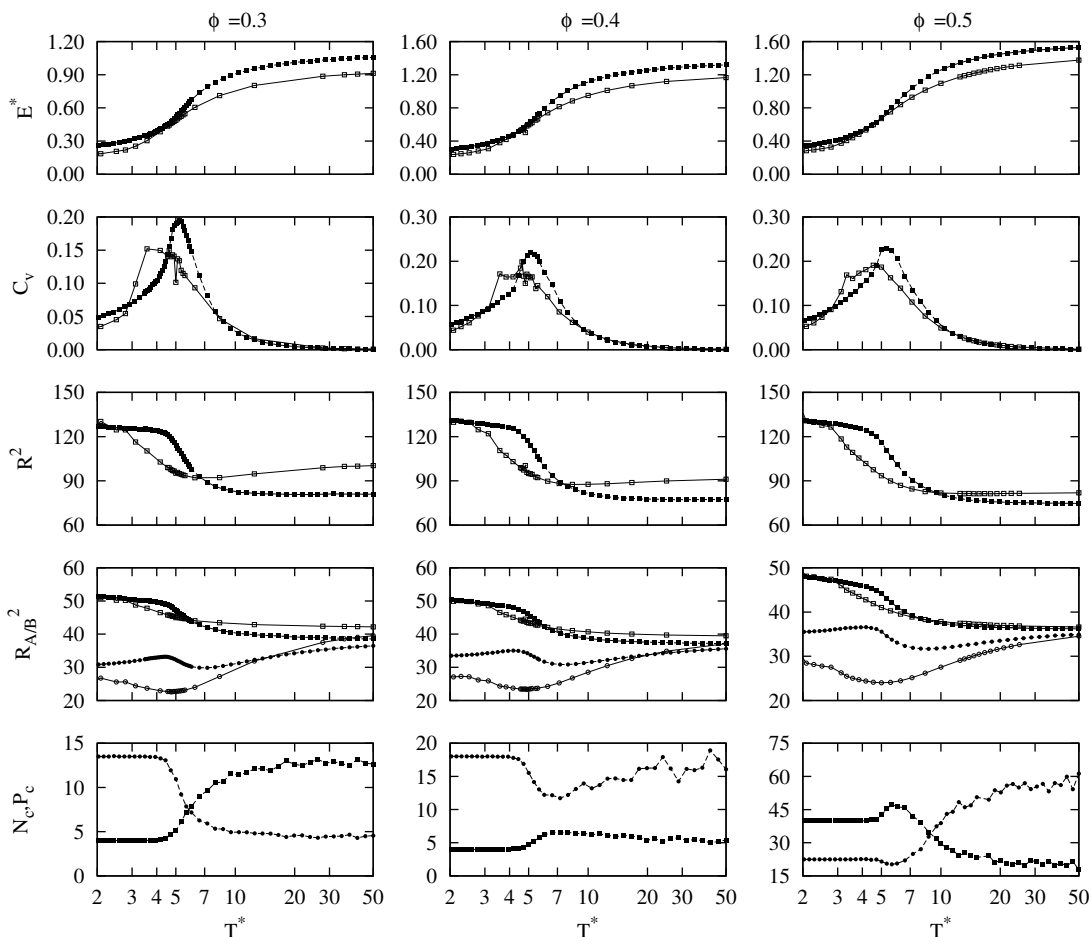


Rysunek 4.37: Wyniki symulacji symetrycznego kopolimeru w selektywnym rozpuszczalniku dla wybranych wartości stężenia polimeru: $\phi = 0.1$ (pierwsza kolumna), $\phi = 0.2$ (druga kolumna). W poszczególnych wierszach zaprezentowano następujące parametry: energia na węzeł (E^*), ciepło właściwe (C_v), średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2), średni kwadrat odległości końców bloku A (R_A^2 - kwadraty) oraz B (R_B^2 - kółka), ilość klastrów (N_c - kwadraty) oraz ilość łańcuchów w klastrze (P_c - kółka). Wyniki symulacji w cienkiej warstwie (figury pełne) porównano z wynikami symulacji 2D (figury puste) autorstwa P. Polanowskiego.

strzeni nieograniczonej sfery były nieuporządkowane oraz upakowane zarówno w sieć FCC jak i BCC w zależności od stężenia i temperatury. W symulacjach 2D podobnie jak w TF obserwowano fazę nieuporządkowaną (*DISORDERED*), lamelarną (L_{2D}), heksagonalną (H_{2D}) oraz nieuporządkowane micelle w przypadku roztworu o niewielkim stężeniu ($\phi < 0.3$).

Zgodnie z przewidywaniami faza nieuporządkowana jest stabilna w obszarze wysokich temperatur dla wszystkich wartości ϕ . Granica ODT przesuwają się w stronę niższych temperatur przechodząc od przestrzeni nieograniczonej, poprzez symulacje w cienkiej warstwie, aż do

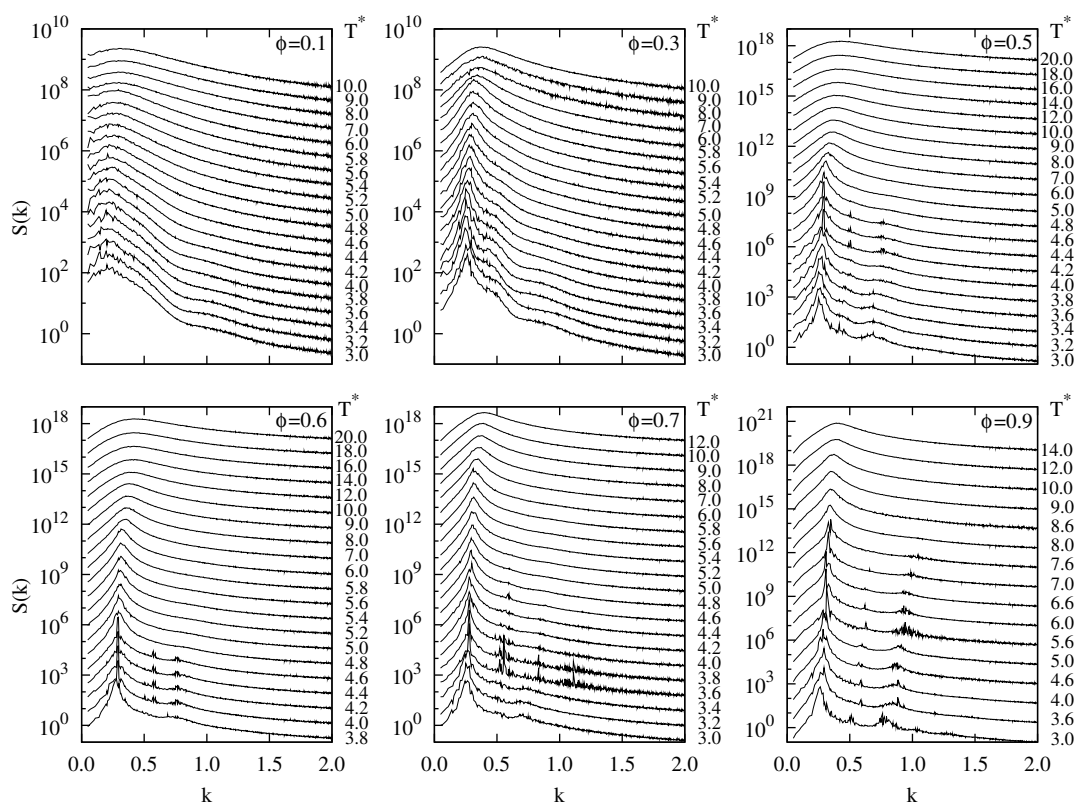
symulacji $2D$, co obserwowano dla stopu kopolimerowego ograniczonego neutralnym interfejsem [168]. W badaniach sulfonowanych kopolimerów symetrycznych opisanych w poprzednim rozdziale (rozd. 4.1.3) widoczne było przesunięcie granicy ODT w kierunku wyższych T^* ponieważ interfejs warstwy był selektywny i preferował jeden z typów segmentów. Faza micel,



Rysunek 4.38: Wyniki symulacji symetrycznego kopolimeru w selektywnym rozpuszczalniku dla wybranych wartości stężenia polimeru: $\phi = 0.3$ (pierwsza kolumna), $\phi = 0.4$ (druga kolumna) oraz $\phi = 0.5^*$ (trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach zaprezentowano następujące parametry: energia na węzeł (E^*), ciepło właściwe (C_v), średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2), średni kwadrat odległości końców bloku A (R_A^2 - kwadraty) oraz B (R_B^2 - kółka), ilość klastrów (N_c - kwadraty) oraz ilość łańcuchów w klastrze (P_c - kółka). Wyniki symulacji w cienkiej warstwie (figury pełne) porównano z wynikami symulacji $2D$ (figury puste) autorstwa P. Polanowskiego. *Wartości N_c zostały przemnożone przez 10.

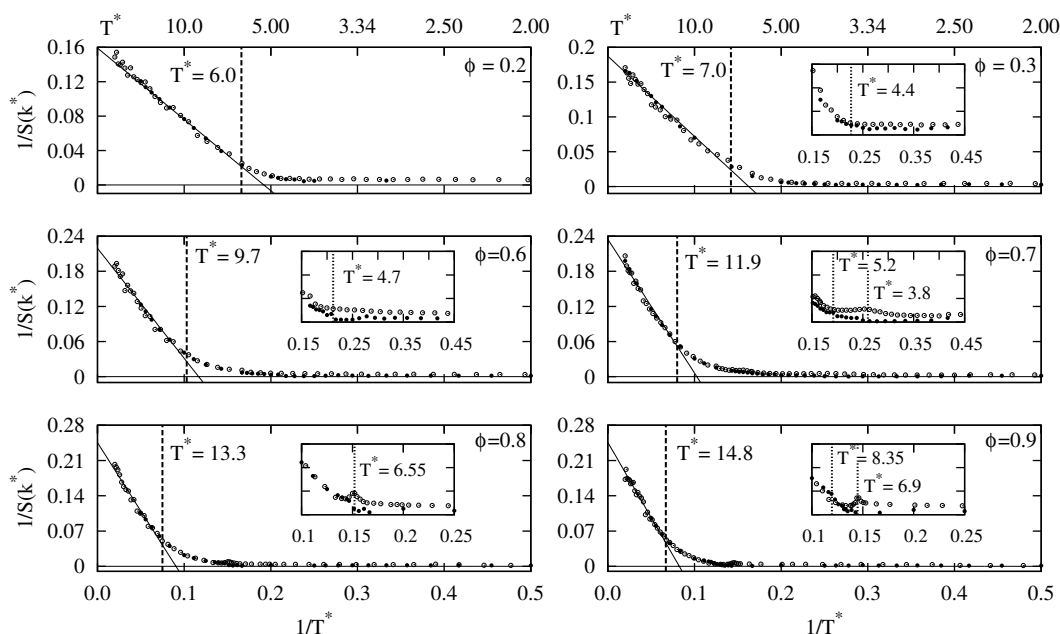
które nie są uporządkowane dalekozasięgowo jest stabilna dla silnie rozcieńczonych roztworów, poniżej $\phi = 0.26$. Warstwy występują dla ϕ większego od ok. 0.7 i w we wszystkich przypadkach są zorientowane prostopadle do interfejsu. Pomiędzy tymi dwoma obszarami obserwowano fazę heksagonalnie upakowanych dysków, określaną także jako heksagonalnie upakowane cylindry

prostopadłe do powierzchni filmu. W przeciwieństwie do symulacji w przestrzeni nieograniczonej, w warstwie o bardzo niewielkiej grubości nie obserwowano nanostruktury G. Jak pokazano w poprzednim rozdziale, dla grubości warstwy zbliżonej oraz mniejszej od periodyczności fazy, otrzymanie struktury żyroidalnej jest niemożliwe. W literaturze spotkać można przypadki występowania fazy G dla kopolimerów dwublokowych, gdy grubość filmu była przynajmniej kilkukrotnie większa od charakterystycznej długości polimeru [81], natomiast w opisywanych badaniach jest rzędu promienia żyracji.



Rysunek 4.39: Czynniki struktury ($S(k)$) w funkcji k wyznaczone dla segmentów B: $\phi = 0.1$ - nieuporządkowane micelle, $\phi = 0.3$ - uporządkowane micelle (faza H z defektami), $\phi = 0.5$ - faza H, $\phi = 0.6$ - faza H, $\phi = 0.7$ - faza L powyżej $T^* = 3.8$ oraz faza H poniżej $T^* = 3.8$, $\phi = 0.9$ - faza L. Wykresy dla poszczególnych T^* zostały odpowiednio przesunięte dla przejrzystości.

Szczególną uwagę poświęcono na wyznaczenie krytycznej temperatury micelizacji (CMT). W tym celu poddano analizie zarówno konfigurację układu jak i szereg parametrów wyznaczonych w trakcie symulacji takich jak czynnik struktury, ciepło właściwe oraz średni kwadrat odległości końców polimeru. Na podstawie analizy tych danych przyjęto następujące kryterium określania charakterystycznych granic na diagramie fazowym. Krytyczną temperaturę micelizacji wyznaczono na podstawie położenia pików ciepła właściwego, który powiązany był także z gwałtowną zmianą wartości R^2 , a także ilości polimerów w klastrze (P_c) oraz ilości klastrów w układzie (N_c). Granice ODT wyznaczono na podstawie analizy czynnika struktury przyjmując

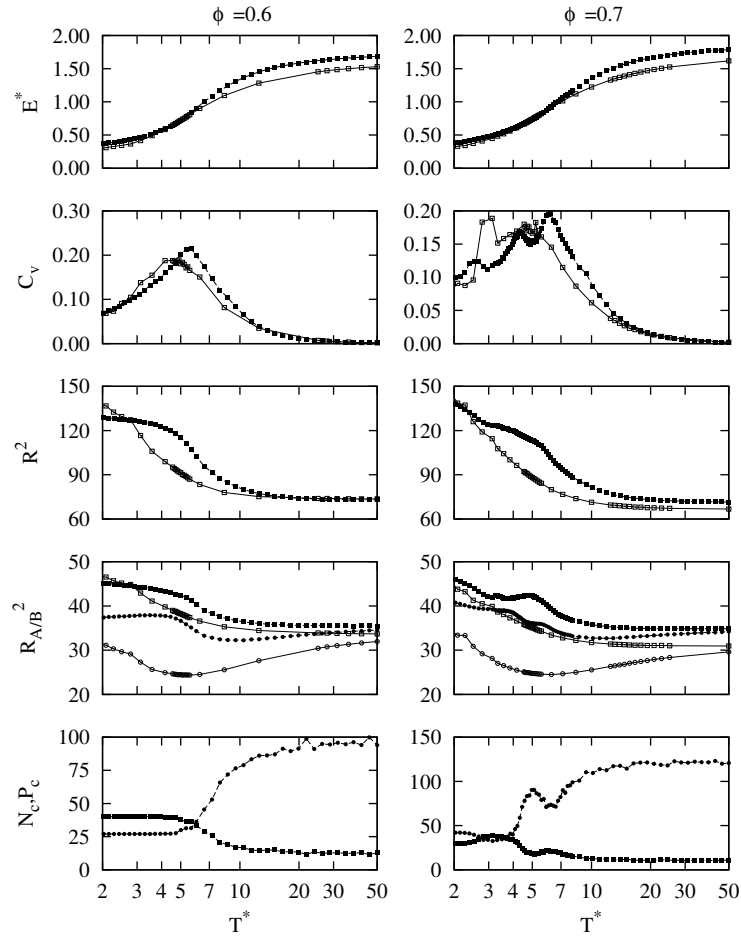


Rysunek 4.40: Odwrotność czynnika struktury ($1/S(k^*)$) w funkcji odwrotności temperatury ($1/T^*$) dla wybranych wartości ułamka objętościowego polimeru (ϕ): 0.2, 0.3, 0.6, 0.7, 0.8 i 0.9. Dodatkowe wykresy przedstawiają powiększenia w obszarze przejścia ODT. Kółka puste prezentują wyniki symulacji metodą PT w pudełku $48 \times 48 \times 5$, kółka pełne to symulacje metodą SM w pudełku $128 \times 128 \times 5$

jąc, że układ jest uporządkowany dalekozasięgowo, gdy pojawiają się piki wyższego rzędu na wykresie $S(k)$ pozwalające na określenie grubości przestrzennej.

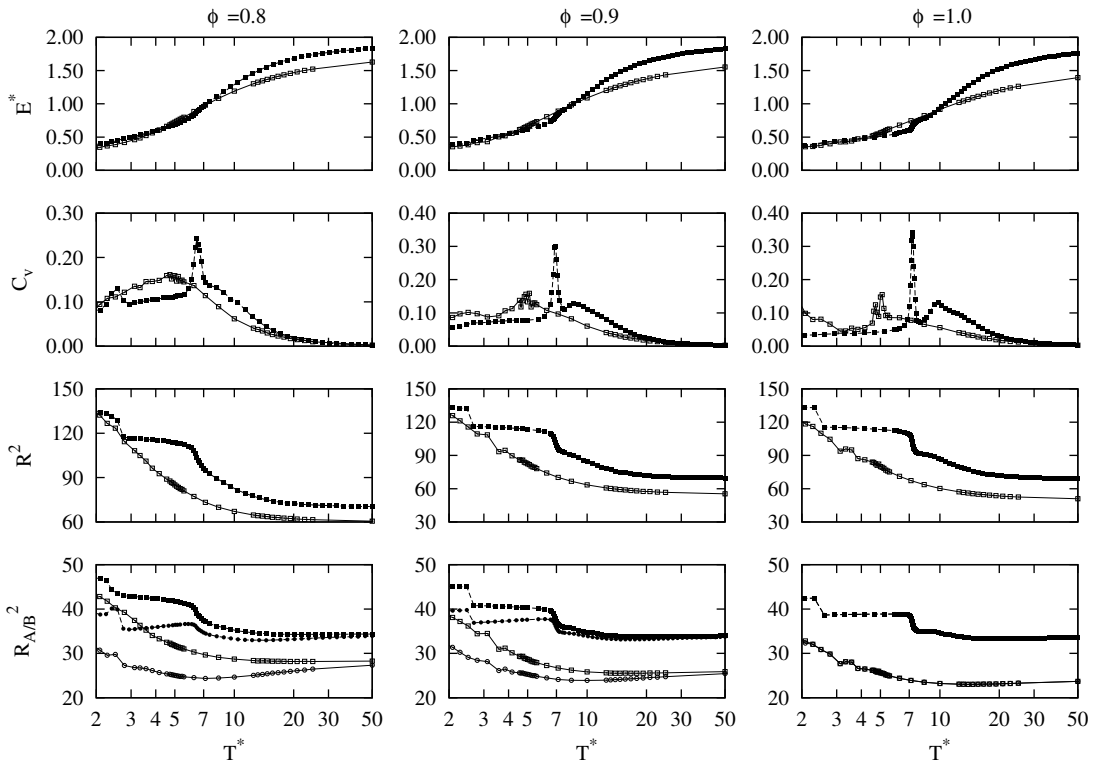
Szczegółowe wyniki dla $\phi = 0.1$ oraz 0.2 przedstawiono na wyk. 4.37, gdzie pokazano zmianę w funkcji T^* energii (E^*), ciepła właściwego (C_v), średniego kwadratu odległości końców łańcucha (R^2), średniego kwadratu odległości dla poszczególnych bloków A i B ($R_{A/B}^2$), ilości klastrów (micel) (N_c) oraz ilości łańcuchów w klastrze (P_c). Pik C_v w obu przypadkach przypada dla $T^* = 5.0$ i wyznacza granicę CMT. W tej samej temperaturze widoczny jest także gwałtowny wzrost parametrów R^2 oraz ilości polimerów w klastrze. Spada natomiast gwałtownie ilość klastrów, co świadczy o sytuacji w której pojedyncze polimery zaczynają grupować się w micel. Na rys. 4.39 pokazano także wykresy $S(k)$ w funkcji temperatury dla $\phi = 0.1$, na którym można zauważyć jedynie pojedynczy szeroki pik pojawiający się wraz z obniżaniem temperatury, świadczący o braku dalekozasięgowego porządkowania micel. Potwierdzają to także przykładowe konfiguracje układu pokazane na rys. 4.43a-b. Rys. 4.40 przedstawia wykres odwrotności intensywności pierwszego piku czynnika struktury ($1/S(k^*)$) w funkcji odwrotności temperatury ($1/T^*$). Dla $\phi = 0.2$, powyżej $T^* = 6.0$ zależność ta jest liniową funkcją co jest zgodne z przewidywaniami teorii pola średniego. Następnie liniowość ta zostaje zaburzona ponieważ układ przestaje być jednorodny. Poniżej $T^* = 5.0$, gdzie przypada pik C_v , widoczna jest stabilizacja funkcji $1/S(k)$ na stałym poziomie.

Na rys. 4.38 oraz 4.41 przedstawiono wyniki symulacji roztworu o stężeniu od $\phi = 0.3$ do 0.7 , gdzie obserwowano fazę H. Niektórzy autorzy sugerują, że przejście do fazy uporządkowanych dysków odbywa się poprzez fazę micel w stanie nieuporządkowanym [63, 169]. We wspo-



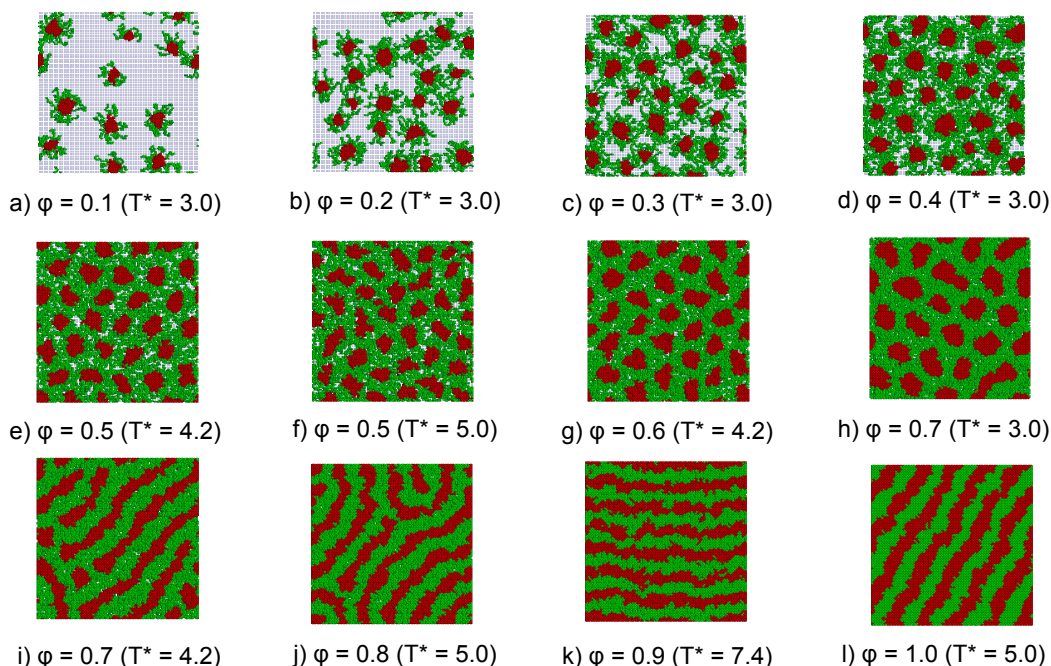
Rysunek 4.41: Wyniki symulacji symetrycznego kopolimeru w selektywnym rozpuszczalniku dla wybranych wartości stężenia polimeru: $\phi = 0.6^*$ (pierwsza kolumna), $\phi = 0.7^*$ (druga kolumna). W poszczególnych wierszach zaprezentowano następujące parametry: energia na węzeł (E^*), ciepło właściwe (C_v), średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2), średni kwadrat odległości końców bloku A (R_A^2 - kwadraty) oraz B (R_B^2 - kółka), ilość klastrów (N_c - kwadraty) oraz ilość łańcuchów w klastrze (P_c - kółka). Wyniki symulacji w cienkiej warstwie (figury pełne) porównano z wynikami symulacji 2D (figury puste) autorstwa P. Polanowskiego. *Wartości N_c zostały przemnożone przez 10.

mnianym zakresie stężenia roztworu polimerowego w cienkiej warstwie również obserwowano, że przejście ODT do fazy H poprzedzone było fazą micel nie wykazujących dalekozasięgowego uporządkowania. Dla $\phi = 0.3$ pik C_v określający granice CMT przypada dla $T^* = 5.1$. W tej temperaturze widoczny jest także gwałtowny spadek energii oraz ilości klastrów w układzie, a także wzrost wartości P_c oraz R^2 . Dla $T^* = 4.4$ średni kwadrat odległości końców bloku B, które tworzą rdzeń micel, osiąga maksimum (wyk. 4.38). Poniżej tej temperatury widoczny jest także na wykresie $S(k)$ (wyk. 4.39) garb na prawym zboczu głównego pik, przypadający dla $k/k^* = \sqrt{3}$ identyfikujący fazę H. Na rys. 4.40 pokazano także wykres $1/S(k^*)$ w funkcji $1/T^*$, gdzie dla $T^* = 4.4$ można zaobserwować stabilizację związaną z przejściem ODT. Ze



Rysunek 4.42: Wyniki symulacji symetrycznego kopolimeru w selektywnym rozpuszczalniku dla wybranych wartości stężenia polimeru: $\phi = 0.8$ (pierwsza kolumna), $\phi = 0.9$ (druga kolumna) oraz $\phi = 1.0^*$ (trzecia kolumna). W poszczególnych wierszach zaprezentowano następujące parametry: energia na węzeł (E^*), ciepło właściwe (C_v), średni kwadrat odległości końców łańcucha (R^2), średni kwadrat odległości końców bloku A (R_A^2 - kwadraty) oraz B (R_B^2 - kółka). Wyniki symulacji w cienkiej warstwie (figury pełne) porównano z wynikami symulacji 2D (figury puste) autorstwa P. Polanowskiego.

względem na niewielki rozmiar układu oraz niskie stężenie roztworu brak widocznej nieciągłości funkcji w granicy przejścia porządek - nieporządek, która będzie lepiej dostrzegalna dla gęstych układów. Wyniki otrzymane dla $\phi = 0.4$ oraz 0.5 pokazane na rys. 4.38 są jakościowo zgodne z rezultatami opisanymi dla $\phi = 0.3$. Pik C_v określający granice CMT przypada odpowiednio dla $T^* = 5.2$ oraz 5.3 . Dodatkowo na wykresie $S(k)$ dla $\phi = 0.5$ (wyk. 4.39) widoczny jest poza pikiem $\sqrt{3}$ także pik $k/k^* = \sqrt{7}$ poniżej $T^* = 4.6$ potwierdzający istnienie fazy H i określający granicę ODT. Należy także zwrócić uwagę na pewną zmianę tendencji parametrów N_c i P_c począwszy od $\phi = 0.5$. Dla silnie rozcieńczonych roztworów ilość klastrów malała na granicy CMT, a ilość polimerów w klastrze rosła, natomiast od $\phi = 0.5$ tendencja się odwraca. Jest to wynikiem sposobu liczenia ilości micel, w którym klaster zdefiniowano jako grupę segmentów tego samego typu będącą w bezpośrednim kontakcie ze sobą. W przypadku gęstego roztworu jednorodnie wymieszane segmenty typu B są w znacznym stopniu w bliskim kontakcie ze sobą tworząc według podanej definicji kilka, w skrajnym przypadku jeden duży klaster perkolacyjny. W momencie pogarszania jakości rozpuszczalnika segmenty te zaczynają faktycznie grupować się tworząc od kilku do kilkudziesięciu (w zależności od wielkości pudełka) micel. Dla $\phi = 0.5$



Rysunek 4.43: Wybrane nanostruktury dla symetrycznego kopolimeru w selektywnym rozpuszczalniku o różnej wartości ϕ (pudełko symulacyjne $123 \times 128 \times 5$): a-b) faza M, c) załączek fazy H, d-h) faza H, i-l) faza L. Kolorystyka: segmenty A (zielony), B (czerwony), rozpuszczalnik (niebieski).

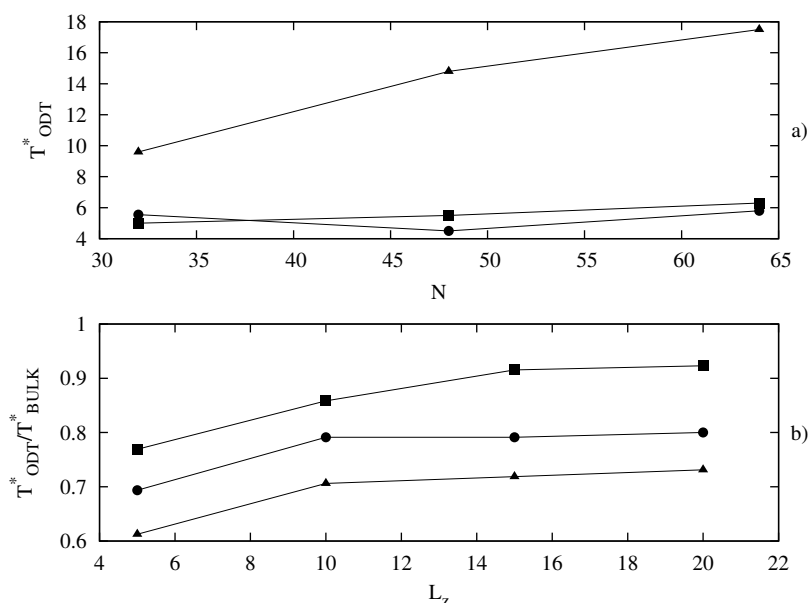
maksimum N_c przypada w temperaturze ok. 5.5, a następnie obniżając temperaturę można zaobserwować gwałtowny chociaż niewielki spadek ilości klastrów powiązany także ze wzrostem R_B^2 . W obszarze tym następuje wzrost wielkości micel, które osiągają wartość maksymalną dla $T^* = 4.6$ przyjmując uporządkowanie heksagonalne. Fig. 4.41 przedstawia wyniki dla stężenia 0.6 oraz 0.7. W pierwszym przypadku obserwowano jedynie bezpośrednie przejście ODT do fazy H poniżej $T^* = 4.7$, poprzedzone fazą nieuporządkowanych micel pomiędzy temperaturą $T^* = 4.7$ a temperaturą, dla której przypada pik C_v ($T^* = 5.5$). Poniżej granicy ODT widoczne są na wykresie $S(k)$ wyraźne piki $k/k^* = \sqrt{3}$ oraz $\sqrt{7}$ identyfikujące fazę H. Na wyk. 4.40 pokazano także odwrotność intensywności czynnika struktury w funkcji $1/T^*$ dla tej wartości ϕ . Poza liniową zależnością funkcji w obszarze wysokich temperatur obserwowano także (na powiększeniu, zwłaszcza dla dużego pudełka symulacyjnego) nieciągłość dla $T^* = 4.7$ wyznaczającą przejście fazowe. Przykładowe konfiguracje fazy H dla różnych stężeń roztworu pokazano na rys. 4.43c-h.

Szczególnie interesujące jest zachowanie fazowe układu dla $\phi = 0.7$, gdzie przypada granica OOT pomiędzy fazą uporządkowanych micel a warstwami prostopadłymi do powierzchni filmu. Fig. 4.41 (prawa kolumna) prezentuje zmianę wybranych wielkości w funkcji temperatury dla tego stężenia. Na wykresie C_v widoczne są trzy piki, pierwszy dla $T^* = 6.0$, gdzie przypada także maximum niewielkiego wzrostu N_c . Analizując konfiguracje układu w tym zakresie temperatur można dostrzec słabo uporządkowane klastry (micelle), które często mają kształt podłużny. Dalsze obniżanie temperatury powoduje łączenie się wspomnianych klastrów

i powstawanie warstw. Pomiedzy $T^* = 6.0$ a 5.0 widoczny jest gwałtowny wzrost ilości polimerów w klastrze powiązany ze spadkiem N_c co świadczy o powstawaniu fazy L. Fakt ten potwierdza także analiza $S(k)$, gdzie dla $T^* = 5.15$ pojawia się najpierw słaby pik $k/k^* = 2$, a następnie dodatkowo pik $k/k^* = 3$ potwierdzające istnienie fazy lamelarniej (rys. 4.39). W temperaturze $T^* = 5.0$ widoczne jest minimum C_v rozdzielające oba piki ciepła właściwego. Drugie maksimum C_v przypada dla $T^* = 4.3$ w miejscu, w którym występuje także gwałtowny spadek P_c oraz wzrost N_c . Wzrost ilości klastrów oznacza, że struktura lamelarna zaczyna się dzielić na mniejsze części przechodząc w fazę micelarną. W tym zakresie temperatur obserwujemy także spory szum na wykresach $S(k)$, na których można dopatrzeć się zarówno pików identyfikujących fazę H, jak i L. Dla $T^* = 3.8$ następuje stabilizacja N_c i P_c , a także można wyodrębnić na wykresie $S(k)$ piki $k/k^* = \sqrt{3}$ oraz $\sqrt{7}$ identyfikujące fazę H. Warto także zauważyć niskotemperaturowy pik C_v dla $T^* = 2.5$ wraz z niewielkim spadkiem N_c i wzrostem P_c , który związany jest ze wzrostem wielkości micel. Odwrotność intensywności $S(k^*)$ w funkcji $1/T^*$ dla $\phi = 0.7$ przedstawiono na wyk. 4.40. Szczególnie interesujące są dwa punkty temperaturowe pokazane na powiększeniu. Pierwszy, przypadający dla $T^* = 5.2$ określający granice ODT, gdzie dla symulacji w pudełku $128 \times 128 \times 5$ widać nieciągłość funkcji. Drugi punkt, związany z przejściem OOT, w którym funkcja gwałtownie maleje przypada dla $T^* = 3.8$. Przykładowe konfiguracje układu dla omawianego stężenia pokazano na rys. 4.43h oraz i, gdzie przedstawiono odpowiednio fazę H oraz L w temperaturze $T^* = 3.0$ i 4.2 .

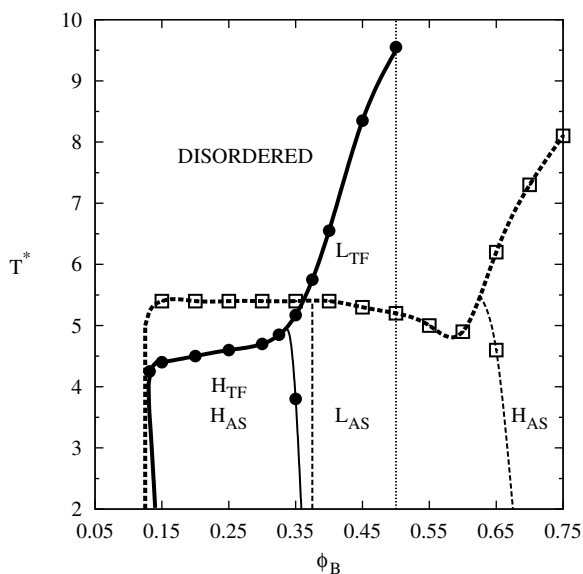
Szczegółowe wyniki symulacji dla trzech największych stężeń zostały zaprezentowane na rys. 4.42. W przypadku gęstych układów, dla ϕ większego od 0.7 , granica CMT wyznaczona na podstawie położenia pików C_v zlokalizowana jest bardzo blisko granicy ODT. Zatem we wszystkich przypadkach obserwowano bezpośrednie przejście ODT do fazy lamelarniej. Dla $\phi = 0.8$ pik C_v przypada dla $T^* = 6.7$, natomiast już dla $T^* = 6.6$ obserwowano słaby pik $k/k^* = 2$ na wykresie $S(k)$ oraz gwałtowny wzrost R^2 świadczące o powstawaniu fazy L. Dla temperatury $T^* = 6.55$ widoczna jest także gwałtowna zmiana wartości funkcji $1/S(k^*)$ (wyk. 4.40). Dodatkowo dla $T^* = 2.6$ przypada niewielki pik C_v związany ze wzrostem grubości fazy lamelarniej. Interesujące jest także zachowanie fazowe układu o stężeniu 0.9 oraz 1.0 . Najpierw w temperaturze $T^* = 8.5$ oraz 9.6 odpowiednio dla $\phi = 0.9$ i 0.8 przypada pierwszy szeroki pik C_v , któremu towarzyszy niewielki wzrost R^2 . Niewiele poniżej tych wartości temperatur pojawia się początkowo słaby pik $k/k^* = 3$ identyfikujący fazę lamelarną. Następnie dla $T^* = 6.9$ oraz 7.3 odpowiednio dla 90% roztworu i stopu polimerowego przypada wyraźny pik ciepła właściwego wraz z gwałtownym wzrostem R^2 . W tej temperaturze interfejsy fazy L wygładzają się i stają się bardziej wyraźne, a intensywność pików wyższego rzędu na wykresie $S(k)$ wzrasta (rys. 4.39). Fig. 4.40 przedstawia ponadto wykres $1/S(k^*)$ dla stężenia $\phi = 0.9$, na którym dla $T^* = 8.35$ widoczna jest pierwsza zmiana tendencji funkcji zwłaszcza dla wyników pochodzących z symulacji PT, a następnie dla $T^* = 6.9$ pojawia się kolejny skok intensywności. Wybrane nanostruktury lamelarne pokazano na rys. 4.43i-l.

Na wyk. 4.37, 4.38, 4.41 i 4.42 przedstawiono dla porównania wyniki wybranych parametrów strukturalnych i termodynamicznych wyznaczonych przez P. Polanowskiego podczas symulacji roztworów symetrycznych kopolimerów w przestrzeni $2D$. W celu uzyskania zgodnych wartości parametru χ , temperaturę dla symulacji na sieci trójkątnej o liczbie koordynacyjnej $z = 6$ przemnożono przez współczynnik $10/4$ zgodnie z wzorem 3.13 ($z - 2 = 10$ dla sieci FCC oraz 4 dla sieci trójkątnej). Uzyskane wyniki symulacji $2D$ są zgodne, jednakże widoczne



Rysunek 4.44: Temperatura przejścia porządek-nieporządek (T_{ODT}) w funkcji długości polimeru (N) (a) oraz temperatury przejścia ODT (wyrażona jako stosunek T_{ODT}^* do temperatury przejścia porządek-nieporządek w stanie makroskopowym) w funkcji grubości warstwy (L_z) (b) dla trzech wybranych stężeń roztworu kopolimeru symetrycznego 16A-16B: $\phi = 0.2$ (kwadraty), $\phi = 0.6$ (kółka), $\phi = 1.0$ (trójkąty).

jest wyraźne przesunięcie granic ODT w stronę niższych wartości T^* . W celu sprawdzenia jak zmienia się położenie granicy ODT wraz ze zmianą grubości cienkiej warstwy polimerowej o interfejsach neutralnych wykonano dodatkowo symulacje na sieci FCC dla trzech wybranych koncentracji polimeru, $\phi = 0.2$ odpowiadającej silnie rozcieńczonemu roztworowi, $\phi = 1.0$ dla której mamy stop kopolimerowy oraz dla koncentracji pośredniej, $\phi = 0.6$. Symulacje te wykonano dla czterech grubości warstwy, $L_z = 5, 10, 15$ i 20 . Na wyk. 4.44b pokazano stosunek temperatury dla której przypada granica ODT do temperatury przejścia porządek-nieporządek w stanie makroskopowym w funkcji grubości warstwy. Dla każdej wartości ϕ widoczne jest niewielkie przesunięcie granicy ODT w stronę niższych temperatur, aż do pewnej granicznej wartości L_z , dla której następuje bardziej gwałtowny spadek. W przypadku silnie rozcieńczonych roztworów polimerowych wspomniana wartość graniczna jest większa niż w przypadku $\phi = 0.6$ oraz 1.0 . Dla $\phi = 0.2$ przypada ona poniżej $L_z = 15$, natomiast dla dwóch pozostałych koncentracji polimeru spadek ten rozpoczyna się poniżej $L_z = 10$. Potwierdza to sformułowany wcześniej wniosek, że w przypadku neutralnego interfejsu warstwy granica ODT przesuwa się w stronę niższych T^* wraz ze spadkiem grubości warstwy, a efekt ten staje się szczególnie wyraźny poniżej pewnej granicznej wartości L_z . Na wyk. 4.44a przedstawiono także jak zmienia się granica ODT w funkcji długości polimeru (N). Badania wykonano dla tych samych trzech przykładowych stężeń ($\phi = 0.2, 0.6, 1.0$). W przypadku roztworu polimerowego zmiana T_{ODT} jest na tyle mała, że trudno jednoznacznie stwierdzić czy następuje przesunięcie tej granicy. Dodatkowe symulacje wykonane dla kolejnych długości polimeru pozwoliłyby na



Rysunek 4.45: Diagram fazowy w funkcji temperatury zredukowanej (T^*) oraz ułamka objętościowego segmentów B (ϕ_B) dla kopolimeru symetrycznego (16A-16B, kółka) oraz asymetrycznego (8A-24B, kwadraty) w selektywnym rozpuszczalniku. *DISORDERED* oznacza fazę nieuporządkowaną, *L* - warstwy, *H* - fazę heksagonalną. Indeks *TF* oznacza symetryczny kopolimer, a *AS* kopolimer asymetryczny. Linia kropkowana określa maksymalną wartość ϕ_B w przypadku kopolimeru symetrycznego, dla której występuje stop kopolimerowy.

bardziej jednoznaczne wnioski. Natomiast w przypadku gęstego stopu polimerowego granica ta wyraźnie przesuwa się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem długości polimeru.

Na wspomnianych wykresach (4.37, 4.38, 4.41 i 4.42) przedstawiono także porównanie wartości R^2 będącego miarą rozpiętości łańcucha w przestrzeni. Dla tej wielkości fizycznej jako jednostkę przyjęto odległość do najbliższego sąsiada, która w przypadku sieci trójkątnej jest równa stałej sieciowej, a w przypadku sieci FCC stałej sieciowej przemnożonej przez $\sqrt{2}$. Jak wiadomo rozpiętość łańcucha polimerowego zmienia się różnie w zależności od koncentracji polimeru. W przypadku silnie rozcieńczonych roztworów polimerowych uzależniona jest ona m.in. od jakości rozpuszczalnika. Dla dobrego rozpuszczalnika mamy do czynienia z mocno rozwiniętym polimerem, który kurczy się stopniowo, zapadając się do postaci globuli wraz z pogarszaniem jakości rozpuszczalnika [32, 33, 155, 170]. Dla stopów polimerowych rozpiętość polimeru zmienia się w mniejszym zakresie i jest uzależniona m.in. od mikroarchitektury łańcucha [171, 172]. Jak można zaobserwować na wspomnianych wykresach rozpiętość polimeru w przypadku symulacji w cienkiej warstwie oraz 2D jakościowo zmienia się identycznie w funkcji temperatury. Wykresy w przypadku symulacji metodą *PT* są bardziej gładkie, a granice przejść wyraźniejsze. Ilościowe różnice na wykresach są wynikiem zastosowania różnych modeli oraz innego ograniczenia przestrzennego.

Uzupełnieniem opisanych badań są symulacje przeprowadzone dla asymetrycznego kopolimeru 8A – 24B i kilkunastu wybranych wartości ϕ . Efektem tych badań było nakreślenie wstępnego diagramu fazowego w funkcji T^* oraz ułamka objętościowego segmentów typu B

($\phi_B = n_B/n_w$), który zaprezentowano na rys. 4.45. W zakresie ϕ_B pokrywającym obszar badań kopolimeru symetrycznego (dla $\phi_B < 0.5$) granica ODT jest niemalże stała, jedynie dla ϕ_B równego około 0.5 zaczyna delikatnie maleć osiągając minimum równe $T^* = 5.2$ dla $\phi_B = 0.6$. Gdy zbliżamy się do czystego stopu polimerowego, widoczny jest gwałtowny wzrost T_{ODT} , aż do wartości równej 8.1 dla $\phi_B = 0.75$. Na diagramie naniesiono także wstępnie nanostruktury uzyskane dla kopolimeru asymetrycznego. W zakresie $\phi_B = 0.125$ do 0.375 otrzymano fazę heksagonalnie upakowanych dysków, które w niektórych przypadkach współistniały z fazą wydłużonych micel. Powyżej $\phi_B = 0.375$ występuje faza lamelarna ułożona prostopadle do interfejsu filmu, która przekształca się ponownie w fazę heksagonalną dla ϕ_B większego od 0.65. W tym przypadku, w przeciwieństwie do fazy H dla silnie rozcieńczonego roztworu polimerowego, dyski te zbudowane były z segmentów typu A w macierzy typu B. Przedstawiony diagram fazowy, podobnie jak w przypadku kopolimeru symetrycznego jest w znacznym stopniu jakościowo zgodny z diagramem eksperymentalnym wyznaczonym dla kopolimeru polistyren-poliizopren w ftalanie dietylu, dla którego ułamek objętościowy polistyrenu był równy 0.23 [9]. Nakreślenie bardziej precyzyjnego diagramu wymaga przeprowadzenia w przyszłości dodatkowych symulacji.

Rozdział 5

Podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe

Celem opisanych symulacji było przede wszystkim wykorzystanie prostego modelu kopolimeru wieloblokowego do badania własności roztopionych polimerów sulfonowanych bez dodatku wody lub roztworu soli, w szczególności nakreślenie szeregu diagramów fazowych w funkcji takich parametrów jak temperatura, poziom sulfonowania, długość łańcucha, czy jego asymetryczność. Diagramy takie pozwalają na analizę zachowania fazowego układów polimerowych, określenie rodzaju nanostruktury powstałej dla zadanych parametrów, a także wyciąganie wniosków dotyczących własności badanych polimerów. Część badań została również poświęcona symulacjom kopolimerów blokowych w cienkich warstwach o różnej grubości filmu i selektywności rozpuszczalnika. Wszystkie przedstawione wyniki symulacji starano się porównać z badaniami eksperymentalnymi dostępnymi powszechnie w literaturze. Możliwa była także obszerniejsza analiza wielu aspektów badań dzięki współpracy z grupą N. P. Balsary z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkeley oraz P. Polanowskim z Politechniki Łódzkiej.

W symulacjach zaproponowano prosty model kopolimeru wieloblokowego złożony z trzech typów segmentów, które w sposób gruboziarnisty modelowały odpowiednio monomery polistyrenu, polistyrenu sulfonowanego i polimetylobutyleny w kopolimerze poli(styren sulfonowany – metylobutylen). Polimery te są w ostatnim czasie intensywnie badane, m.in. przez grupę N. P. Balsary w kontekście potencjalnego zastosowania w ogniwach paliwowych. Zastąpienie wykorzystywanych obecnie materiałów, m.in. polimeru losowego jakim jest Nafion, kopolimerem blokowym pozwoliłoby przypuszczalnie na lepszą kontrolę procesu samoorganizacji i powstawania kanałów przewodzących. Dlatego ważne jest dostateczne zrozumienie zachowania fazowego wspomnianych materiałów i pełna kontrola uzyskiwanych nanostruktur.

Pierwsze zagadnienie badane w ramach tej rozprawy było związane z rozmieszczeniem segmentów S w kopolimerze. Precyzyjne określenie mikroarchitektury badanych eksperymentalnie łańcuchów polimerowych nie jest łatwe. Przypuszczalnie monomery sulfonowane mogą ulegać klasteryzacji w procesie sulfonowania. Chcąc znaleźć najbardziej odpowiedni sposób rozmieszczenia elementów S w bloku sulfonowanym przeprowadzono symulacje symetrycznych łańcuchów o trzech różnych mikroarchitekturach, o różnym poziomie zblokowania elementów S, określanych skrótowo jako ALT, 2B oraz 1B. W badaniach wykorzystano także dwa zesta-

wy parametrów oddziaływań. Pierwszy, nazywany realistycznym, ustalony został na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie przez M. J. Park i N. P. Balsarę parametrów χ . Pozwoliło to na bezpośrednie porównywanie wyników symulacji z badaniami eksperymentalnymi. Ponadto uwzględniając fakt, że oddziaływania monomerów sulfonowanych z niesulfonowanymi są zdecydowanie silniejsze od oddziaływań PS z PMB wykorzystano także uproszczony zestaw parametrów ϵ . Głównym efektem pracy był diagram fazowy nakreślony dla trzech różnych mikroarchitektur w funkcji $p^2\chi N$, który został porównany z diagramami eksperymentalnymi [163]. W przypadku mikroarchitektury ALT obserwowano bezpośrednie przejście ODT do fazy L/PL, w przypadku próbki 2B otrzymano wraz ze spadkiem temperatury sekwencję faz DISORDERED - G - L/PL. Najbardziej bogate zachowanie fazowe zarejestrowano dla kopolimeru 1B, otrzymując poza fazami DISORDERED, L/PL i G także nanostrukturę HEX oraz fazę ciągłą o nieokreślonej grupie przestrzennej. Na podstawie analizy wyników symulacji stwierdzono, że najbardziej zbliżoną sekwencję faz do badań eksperymentalnych otrzymano dla mikroarchitektury 2B. W oparciu o tą część badań udało się wyciągnąć następujące wnioski:

- Stosowanie wysokich wartości parametrów niekompatybilności χ okazało się użyteczne w przypadku symulacji kopolimerów PSS-PMB. Na podstawie przeprowadzonych symulacji można przypuszczać, że znaczna rozbieżność parametrów oddziaływań pomiędzy monomerami sulfonowanymi i niesulfonowanymi opisana w literaturze może być wynikiem klasteryzacji monomerów sulfonowanych, a także zastosowaniem różnych technik sulfonowania.
- Symulacje pokazały, że sekwencja segmentów S jest szczególnie ważna i znacząco wpływa na zachowanie fazowe kopolimeru, zwłaszcza w przypadku stosowania znacznych wartości parametrów niekompatybilności. Wykonanie badań eksperymentalnych pozwalających potwierdzić rozmieszczenie monomerów sulfonowanych w próbkach jest niezbędne, aby rozwiązać ostatecznie wątpliwości.
- Wykorzystanie prostego modelu kopolimeru wraz z dużymi wartościami parametrów χ pozwoliło potwierdzić obecność faz nielamelarnych dla kopolimerów symetrycznych. Niewątpliwie użycie bardziej wyrafinowanego modelu umożliwi w przyszłości na uzyskanie lepszej jakościowej zgodności symulacji z eksperymentem.

Uwzględniając wnioski z poprzedniej części badań dotyczące grupowania segmentów S w krótkie bloki, w kolejnej części przeprowadzono symulacje kopolimerów symetrycznych o trzech długościach, w których monomery S zgrupowano w trzech blokach. W przeciwieństwie do poprzednich badań, gdzie poziom sulfonowania był stały, w tym przypadku zmieniano ułamek objętościowy elementów S w szerokim zakresie, od $p = 0.176$ do 0.706 . Umożliwiło to bardziej dokładne porównania otrzymanych wyników z badaniami eksperymentalnymi [13]. W przypadku krótkiego kopolimeru obserwowano fazę nieuporządkowaną dla niskich wartości p oraz nanostrukturę G dla wysokich poziomów sulfonowania. Dodatkowo pomiędzy tymi obszarami otrzymano także fazę L. Podobny diagram fazowy dla kopolimeru o długości 54 obserwowano eksperymentalnie (ref. [13], próbka P1 - fig.7a). W przypadku łańcucha o długości $N = 52$ można na diagramie fazowym wyróżnić dwa obszary. Pierwszy przypadający dla $p = 0.346$, gdzie otrzymano fazę L oraz drugi przypadający dla $p = 0.462$ i 0.577 , dla którego otrzymano strukturę PL oraz OBDD, a także w obszarze niskich T^* fazę L/PL. Zakładając, że

nanostruktura OBDD jest często w literaturze opisywana jako faza metastabilna, można przypuszczać, że jest ona efektem pudełka symulacyjnego lub zastosowania sieci. W badaniach eksperymentalnych (ref. [13], próbka P3 - fig.7c) najbardziej zbliżonym do symulacyjnego jest diagram fazowy otrzymany dla kopolimeru o długości $N = 99$, gdzie obserwowano fazę L oraz L/PL (dokładnie heksagonalnie perforowane warstwy) odpowiednio dla niskiego i wysokiego p . Dla najdłuższego kopolimeru widoczne są trzy obszary na diagramie fazowym, pierwszy w którym występuje faza L dla dwóch najniższych wartości p , drugi w którym podobnie jak dla kopolimeru o długości 52 otrzymano fazę PL i OBDD oraz trzeci obszar, gdzie występuje faza HEX oraz L/PL. Zbliżoną sekwencję faz L - PL - HEX wraz ze wzrostem wartości p można zauważyć w badaniach eksperymentalnych dla kopolimeru o długości 184 (ref. [13], próbka P5 - fig.7d). Podsumowując część badań dotyczącą symetrycznych kopolimerów sulfonowanych można sformułować następujące wnioski:

- Granice przejścia $p^2(\chi N)_{ODT}$ w funkcji poziomu sulfonowania cechuje wspólna zależność zgodna z wyznaczonym wielomianem kwadratowym dla wszystkich poziomów sulfonowania poniżej pewnej krytycznej wartości $p_c(N)$ zależnej od N . Zależność tą spełniają także eksperymentalne granice ODT.
- Również granice OOT po uwzględnieniu wyznaczonej zależności eksperymentalnego i symulacyjnego poziomu sulfonowania równej ok. 1.388, wykazują znaczną zgodność.
- W obszarze pośrednich wartości poziomu sulfonowania obserwowano silne fluktuacje, których maksimum przypada dla p_c równego ok. 0.6. Są one najprawdopodobniej spowodowane klasteryzacją segmentów S i powodują przesunięcie granicy ODT oraz stabilizację fazy nieuporządkowanej w tym obszarze p . W granicy $p = 0$ oraz $p = 1$ otrzymano wartości $p^2(\chi N)_{ODT}$ zgodne z przewidywaniami teoretycznymi i symulacyjnymi dla kopolimeru symetrycznego.
- Nanostruktury otrzymane w symulacji w większości przypadków są zgodne z tymi obserwowanymi w eksperymencie. Faza lamelarna jest stabilna głównie w obszarze niskich i wysokich poziomów sulfonowania, natomiast w obszarze silnych fluktuacji obserwowano nanostruktury nielamelarne.
- Zastosowany prosty model sieciowy, w którym nie uwzględniono wprost oddziaływań dalekozasięgowych, umożliwił uzyskanie zaskakująco wielu zgodności z wynikami eksperymentalnymi złożonych układów sulfonowanych.

Zachowanie fazowe symetrycznych kopolimerów sulfonowanych znacząco odbiega od tego, które znane jest dla niejonowych polimerów. Równie odmienne fazy obserwowano eksperymentalnie w przypadku asymetrycznych łańcuchów sulfonowanych, gdzie w obszarze występowania fazy HEX (na diagramie kopolimerów niejonowych) Wang i inni [20] obserwowali fazę L w tym samym zakresie temperaturowym, w którym dla korespondencyjnej próbki symetrycznego kopolimeru PSS-PMB występowała nanostruktura G. Pełny eksperymentalny diagram fazowy w funkcji temperatury oraz parametru asymetryczności łańcucha nie został jeszcze określony. W ramach opisywanych badań podjęto się próby nakreślenia takiego diagramu na podstawie wyników symulacji komputerowych. Rezultaty tych obliczeń dla asymetrycznych kopolimerów sulfonowanych, których kluczowym efektem było nakreślenie wspomnianego symulacyjnego

diagramu fazowego przedstawiono w jednym z rozdziałów tej pracy. Wyróżnić można na tym diagramie dwa obszary. Pierwszy dla łańcuchów bliskich symetryczności, gdzie otrzymano bezpośrednie przejście ODT do fazy G oraz w obszarze niskich T^* fazę L/PL. Drugi obszar obejmuje fazę lamelarną i występuje dla niesymetrycznych kopolimerów. Dodatkowo, w przypadku najbardziej asymetrycznych łańcuchów otrzymano przejście ODT do fazy HEX, a następnie do struktury lamelarnej. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Granica ODT przesuwana się w stronę wyższych T^* wraz ze wzrostem długości polimeru (spadkiem f_{AS}).
- Zastosowany model kopolimeru sulfonowanego pokazuje zupełnie odmienne zachowanie fazowe niż w przypadku klasycznych kopolimerów dwublokowych. W obszarze symetrycznego łańcucha otrzymano fazę dwuciągłą, a dla polimerów asymetrycznych obserwowano strukturę lamelarną.
- Symulacje potwierdziły wyniki eksperymentalne, w których dla najbardziej asymetrycznych polimerów występuje struktura L w zakresie temperatur, w którym dla symetrycznego łańcucha otrzymano nanostrukturę G.

Przypuszczalnie faza ciągła otrzymywana dla kopolimerów sulfonowanych może okazać się kluczowa dla jej potencjalnego zastosowania w ogniwach paliwowych ze względu na dobre parametry wytrzymałościowe i znaczne przewodnictwo. Dlatego nieco więcej uwagi poświęcono tej nanostrukturze, wykonując także badania powstawania fazy G w cienkich warstwach polimerowych w zależności od grubości tej warstwy. Ograniczono się jedynie do stosunkowo niewielkich grubości będących całkowitą wielokrotnością połowy długości łańcucha. Uzyskane wyniki pozwoliły na uzupełnienie dotychczas ustalonych wniosków dla układów kopolimerów sulfonowanych o kilka dodatkowych związanych z ograniczeniem przestrzennym:

- Powstawanie fazy G w cienkiej warstwie polimerowej jest możliwe, gdy grubość cienkiej warstwy jest większa od charakterystycznej periodyczności nanostruktury. W sytuacji, w której grubość filmu zaczynała się zbliżać do tego charakterystycznego rozmiaru nanofazy, obserwowano jedynie fazę L prostopadłą do interfejsu warstwy.
- Efektywna selektywność interfejsów preferujących segmenty S powoduje przesunięcie granicy ODT w stronę wyższych temperatur. Efekt ten jest tym silniejszy im cieńsza jest warstwa. Selektywność ta spowodowana jest dysproporcją pomiędzy oddziaływaniami segmentów sulfonowanych i niesulfonowanych, a oddziaływaniami monomerów A z B.
- W przeciwieństwie do symulacji w przestrzeni nieograniczonej, gdzie otrzymano bezpośrednie przejście ODT do fazy G, w warstwie polimerowej obserwowano najpierw przejście ODT do fazy L równoległej do interfejsu warstwy, a następnie przejście OOT do struktury dwuciągłej.

Ostatnia część badań poświęcona została symulacjom polimerów w bardzo cienkiej warstwie o neutralnych interfejsach. Chcąc mieć możliwość porównania wyników z badaniami w stanie makroskopowym, ograniczono się głównie do symulacji symetrycznych kopolimerów niejonowych w selektywnym rozpuszczalniku, dla których pełny diagram fazowy w przestrzeni 3D

znany jest zarówno z symulacji [32], jak i eksperymentu [9]. Głównym efektem tych prac był diagram fazowy w funkcji T^* oraz ułamka objętościowego polimeru (ϕ). Dla silnie rozcieńczonego roztworu otrzymano fazę nieuporządkowanych micel, a dla gęstego stopu polimerowego warstwy prostopadłe do interfejsu. Oba obszary rozdziela faza heksagonalnie upakowanych dysków. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Temperatura przejścia ODT przesuwana się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem stężenia roztworu polimerowego zarówno w przypadku symulacji w przestrzeni nieograniczonej, cienkiej warstwie polimerowej, jak i w symulacjach dwuwymiarowych.
- Wraz ze spadkiem grubości warstwy, przechodząc od symulacji 3D poprzez TF, aż po 2D obserwowano obniżanie granicy ODT, co jest zgodne z opisaną w literaturze tendencją dla interfejsów neutralnych. Pokazano także, że spadek ten staje się bardziej gwałtowny poniżej pewnej charakterystycznej grubości warstwy, zależnej od stężenia roztworu polimerowego.
- Poza wyznaczeniem granic ODT i OOT udało się dla $\phi = 0.26$ wyznaczyć krytyczne stężenie, poniżej którego sfery tracą dalekozasięgowe uporządkowanie. Natomiast krytyczna temperatura micelizacji znajduje się powyżej granicy przejścia ODT dla roztworów polimerowych i zbliża się do granicy ODT wraz ze wzrostem stężenia polimeru. Dla roztworów polimerowych najpierw ma miejsce przejście do fazy nieuporządkowanych micel, a następnie micelle te porządkują się dalekozasięgowo tworząc fazę heksagonalną.
- Ograniczenie przestrzenne wpływa na typ uzyskiwanych nanostruktur. W szczególności dla skrajnie cienkiej warstwy polimerowej nie obserwowano fazy dwuciągłej. Ponieważ interfejs warstwy był neutralny, otrzymana faza lamelarna była ułożona prostopadłe do interfejsu.
- Objętość (długość) polimeru nie wpływa na rodzaj uzyskiwanych nanostruktur.

Opisane wyniki w głównej mierze poświęcone były kopolimerom sulfonowanym, które starano się badać z wykorzystaniem prostego modelu kopolimeru wieloblokowego. Opisany w pracy model został, według wiedzy autora, zastosowany po raz pierwszy do badania własności kopolimerów sulfonowanych. Należy podkreślić, że jonometry są układami znacznie bardziej złożonymi od zaproponowanego modelu i nie ulega wątpliwości, że nie da się całkowicie odkryć ich własności stosując tylko i wyłącznie tego typu przybliżenie. Warto jednak zaznaczyć, że pomimo zastosowania tak prostego modelu, udało się potwierdzić wiele wniosków eksperymentalnych i otrzymać w znacznym stopniu jakościowo zgodne rezultaty. Uzyskanie lepszej ilościowej zgodności wiąże się niewątpliwie z zastosowaniem bardziej złożonych modeli, m.in. uwzględniających oddziaływania jonowe, które wymagają większej mocy obliczeniowej i czasu niezbędnego na przeprowadzenie badań. Zaletą stosowania prostego modelu jest uzyskanie w stosunkowo krótkim czasie szerokiej perspektywy wyników, dzięki którym możliwe będzie wyodrębnienie szczególnie interesujących obszarów, w których w przyszłości można przeprowadzić bardziej szczegółowe badania. Nakreślone diagramy fazowe i ich analiza są dobrym uzupełnieniem opisanych do tej pory w literaturze wyników eksperymentalnych i przypuszczalnie będą pomocne w dalszym planowaniu badań kopolimerów sulfonowanych, które docelowo pozwolą na ich praktyczne zastosowanie.

Bibliografia

- [1] N. P. Balsara and M. Singh. Block copolymer electrolytes for lithium battery applications. *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, 233:4578, 2007. [cytowanie na str. 3, 12]
- [2] Y. Elabd and M. Hickner. Block copolymers for fuel cells. *Macromolecules*, 44(1):1, 2011. [cytowanie na str. 3, 12]
- [3] M. J. Fasolka and A. M. Mayes. Block copolymer thin films: Physics and applications. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31(1):323, 2001. [cytowanie na str. 3, 13]
- [4] I. W. Hamley. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Prog. Polym. Sci.*, 34(11):1161, 2009. [cytowanie na str. 3, 13]
- [5] I. W. Hamley. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2005. [cytowanie na str. 3]
- [6] E. Helfand and Z. R. Wasserman. Block copolymer theory 4. Narrow interphase approximation. *Macromolecules*, 9(6):879, 1976. [cytowanie na str. 3, 35]
- [7] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13(6):1602, 1980. [cytowanie na str. 3, 16, 32]
- [8] M. W. Matsen and M. Schick. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.*, 72(16):2660, 1994. [cytowanie na str. 3, 18, 35, 87]
- [9] T. P. Lodge, B. Pudil, and K. J. Hanley. The full phase behavior for block copolymers in solvents of varying selectivity. *Macromolecules*, 35(12):4707, 2002. [cytowanie na str. 3, 14, 63, 100, 112, 117]
- [10] V. Abetz and P. F. W. Simon. Phase behaviour and morphologies of block copolymers. *Adv. Polym. Sci.*, 189(1):125, 2005. [cytowanie na str. 3]
- [11] T. M. Beardsley and M. W. Matsen. Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts. *Eur. Phys. J. E*, 32(3):155, 2010. [cytowanie na str. 3, 17]
- [12] M. J. Park, A. J. Nedoma, P. L. Geissler, N. P. Balsara, A. Jackson, and D. Cookson. Humidity-induced phase transitions in ion-containing block copolymer membranes. *Macromolecules*, 41(6):2271, 2008. [cytowanie na str. 3, 13]
- [13] M. J. Park and N. P. Balsara. Phase behavior of symmetric sulfonated block copolymers. *Macromolecules*, 41(10):3678, 2008. [cytowanie na str. 3, 12, 18, 62, 64, 72, 73, 83, 88, 91, 114, 115]
- [14] M. J. Park, N. P. Balsara, and A. Jackson. Order-disorder transitions in block copolymer electrolytes at equilibrium with humid air. *Macromolecules*, 42(17):6808, 2009. [cytowanie na str. 3, 13]

- [15] M. J. Park, S. Kim, A. M. Minor, A. Hexemer, and N. P. Balsara. Control of domain orientation in block copolymer electrolyte membranes at the interface with humid air. *Adv. Mater.*, 21(2):203, 2009. [cytowanie na str. 3, 13]
- [16] Y. A. Kriksin, P. G. Khalatur, I. Ya. Erukhimovich, G. ten Brinke, and A. R. Khokhlov. Microphase separation of diblock copolymers with amphiphilic segment. *Soft Matter*, 5:2896, 2009. [cytowanie na str. 3]
- [17] M. J. Park and N. P. Balsara. Direct imaging of hydrated polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. In T. Fuller, K. Shinohara, V. Ramani, P. Shirvanian, H. Uchida, S. Cleghorn, M. Inaba, S. Mitsushima, P. Strasser, H. Nakagawa, H.A. Gasteiger, T. Zawodzinski, and C. Lamy, editors, *Proton exchange membrane fuel cells 8, pts 1 and 2*, volume 16, page 1357. Electrochemical society inc, 2008. [cytowanie na str. 3, 12]
- [18] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez, and G. Battaglia. Block copolymer nanostructures. *Nano Today*, 3(3-4):38, 2008. [cytowanie na str. 3]
- [19] Y.-C. Tseng and S. B. Darling. Block copolymer nanostructures for technology. *Polymers*, 2(4):470, 2010. [cytowanie na str. 3]
- [20] X. Wang, S. Yakovlev, K. M. Beers, M. J. Park, S. Mullin, K. H. Downing, and N. P. Balsara. On the origin of slow changes in ionic conductivity of model block copolymer electrolyte membranes in contact with humid air. *Macromolecules*, 43(12):5306, 2010. [cytowanie na str. 3, 12, 62, 87, 88, 91, 115]
- [21] N. C. Zhou, Ch. Xu, W. R. Burghardt, R. J. Composto, and K. I. Winey. Phase behavior of polystyrene and poly(styrene-ran-styrenesulfonate) blends. *Macromolecules*, 39(6), 2006. [cytowanie na str. 3, 73]
- [22] J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. *Sep. Purif. Technol.*, 41(2):207, 2005. [cytowanie na str. 3]
- [23] M. Singh, O. Odusanya, G. M. Wilmes, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, A. J. Patel, V. L. Chen, M. J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cooksonand, and N. P. Balsara. Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 40(13):4578, 2007. [cytowanie na str. 3, 13]
- [24] M. J. Park and N. P. Balsara. Anisotropic proton conduction in aligned block copolymer electrolyte membranes at equilibrium with humid air. *Macromolecules*, 43(1):292, 2010. [cytowanie na str. 3, 13]
- [25] A. K. Jha, L. Chen, R. D. Offeman, and N. P. Balsara. Effect of nanoscale morphology on selective ethanol transport through block copolymer membranes. *J. Membr. Sci.*, 373(1-2):112, 2011. [cytowanie na str. 3, 13]
- [26] X. Wang, K. M. Beers, J. B. Kerr, and N. P. Balsara. Conductivity and water uptake in block copolymers containing protonated polystyrene sulfonate and their imidazolium salts. *Soft Matter*, 7(9):4446, 2011. [cytowanie na str. 3, 13]
- [27] I. Gruin. *Materiały Polimerowe*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2003. [cytowanie na str. 6]
- [28] J. S. Wang and K. Matyjaszewski. Controlled living radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(20):5614, 1995. [cytowanie na str. 7]

- [29] W.A. W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, 32(1):93, 2007. [cytowanie na str. 7]
- [30] K. Matyjaszewski and A. H. E. Müller. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. *Prog. Polym. Sci.*, 31(12):1039, 2006. [cytowanie na str. 7]
- [31] N. K. Lee, A. Johner, and T. A. Vilgis. Single chain stretching of block copolymers under different solvent conditions. *Macromolecules*, 35(15):6043, 2002. [cytowanie na str. 10]
- [32] S. Wołoszczuk, M. Banaszak, P. Knychala, K. Lewandowki, and M. Radosz. Alternating multiblock copolymers exhibiting protein-like transitions in selective solvents: A Monte Carlo study. *J. Non-Cryst. Solids*, 354:4138, 2008. [cytowanie na str. 10, 14, 55, 63, 100, 101, 111, 117]
- [33] K. Lewandowki, P. Knychala, and M. Banaszak. Protein-like behavior of multiblock copolymer chains in a selective solvent by a variety of lattice and off-lattice Monte Carlo simulations. *Phys. Status Solidi B*, 245(11):2524, 2008. [cytowanie na str. 10, 55, 111]
- [34] K. Lewandowki and M. Banaszak. Collapse-driven self-assembly of multiblock chains: a Monte Carlo off-lattice study. *J. Non-Cryst. Solids*, 355:1289, 2009. [cytowanie na str. 10, 42]
- [35] R. van Dijkhuizen-Radersma. *Biodegradable multiblock copolymers for drug delivery applications*. PhD thesis, 2004. [cytowanie na str. 10]
- [36] X. Yu, A. Roy, S. Dunn, J. Yang, and J. E. McGrath. Synthesis and characterization of sulfonated-fluorinated, hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers for proton exchange membranes. *Macromol. Symp.*, 245-256(1):439, 2006. [cytowanie na str. 11]
- [37] H. Ghassemi, J. E. McGrath, and T. A. Zawodzinski Jr. Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell. *Polymer*, 47(11):4132, 2006. [cytowanie na str. 11]
- [38] K. D. Kreuer. In W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, editors, *Handbook of Fuel Cell - Fundamentals, Technology and Applications*, volume 3. John Wiley & Sons Ltd, 2003. [cytowanie na str. 12]
- [39] A. Z. Weber and J. Newman. Transport in polymer-electrolyte membranes - I. Physical model. *J. Electrochem. Soc.*, 150(7):A1008, 2003. [cytowanie na str. 12]
- [40] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev.*, 104:4587, 2004. [cytowanie na str. 12]
- [41] M. Goswami, B. G. Sumpter, T. Huang, J. M. Messman, S. P. Gido, I. Isaacs-Sodeye, and J. W. Mays. Tunable morphologies from charged block copolymers. *Soft Matter*, 24(6):6146, 2010. [cytowanie na str. 12]
- [42] M. Goswami, S. K. Kumar, A. Bhattacharya, and J. F. Douglas. Computer simulations of ionomer self-assembly and dynamics. *Macromolecules*, 40(12):4113, 2007. [cytowanie na str. 12]
- [43] K. A. Mauritz and R. B. Moore. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 104:4535, 2004. [cytowanie na str. 12]
- [44] D. Wu, S. J. Paddison, and J. A. Elliott. Effect of molecular weight on hydrated morphologies of the short-side-chain perfluorosulfonic acid membrane. *Macromolecules*, 42(9):3358, 2009. [cytowanie na str. 12]
- [45] K. D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 185(1, Sp. Iss. SI):29, 2001. [cytowanie na str. 12]

- [46] M. H. Kim, Ch. J. Glinka, S. A. Grot, and W. G. Grot. Sans study of the effects of water vapor sorption on the nanoscale structure of perfluorinated sulfonic acid (Nafion) membranes. *Macromolecules*, 39(14):4775, 2006. [cytowanie na str. 12]
- [47] M. W. Matsen and F. S. Bates. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *J. Chem. Phys.*, 106:2436, 1997. [cytowanie na str. 12, 33]
- [48] N. P. Balsara and K. M. Beers. Proton conduction in materials comprising conducting domains with widths less than 6nm. *Eur. Polym. J.*, 47(4):647, 2011. [cytowanie na str. 13, 18]
- [49] P. E Trapa, B. Huang, Y. Y. Won, D. R. Sadoway, and A. M. Mayes. Block copolymer electrolytes synthesized by atom transfer radical polymerization for solid-state, thin-film lithium batteries. *Electrochem. Solid State Lett.*, 5(5):A85, 2002. [cytowanie na str. 13]
- [50] E. J. Kramer. Condensed-matter physics: Melted by mistakes. *Nature*, 437:824, 2005. [cytowanie na str. 13]
- [51] W. van Zoelen and G. ten Brinke. Thin films of complexed block copolymers. *Soft Matter*, 5:1568, 2009. [cytowanie na str. 13, 14]
- [52] P. Mansky, P. Haikin, and E. L. Thomas. Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications. *J. Mater. Sci.*, 30(8):1987, 1995. [cytowanie na str. 13]
- [53] M. Park, Ch. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson. Block copolymer lithography: Periodic arrays of 1011 holes in 1 square centimeter. *Science*, 276(5317):1401, 1997. [cytowanie na str. 13]
- [54] K. W. Guarini, C. T. Black, Y. Zhang, H. Kim, E. M. Sikorski, and I.V. Babich. Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20(6):2788, 2002. [cytowanie na str. 13]
- [55] Ch. Parka, J. Yoonb, and E. L. Thomas. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, 44(22):6725, 2003. [cytowanie na str. 13]
- [56] J. Li, K. Kamata, M. Komura, T. Yamada, H. Yoshida, and T. Iyoda. Anisotropic ion conductivity in liquid crystalline diblock copolymer membranes with perpendicularly oriented PEO cylindrical domains. *Macromolecules*, 40(23):8125, 2007. [cytowanie na str. 13]
- [57] M. W. Matsen. Self-assembly of block copolymers in thin films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 3(1):40, 1998. [cytowanie na str. 13]
- [58] A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle. Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modeling. *J. Chem. Phys.*, 120(2):1117, 2004. [cytowanie na str. 14]
- [59] S. B. Darling. Directing the self-assembly of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, 32(10):1152, 2007. [cytowanie na str. 14]
- [60] K. Fukunaga, H. Elbs, R. Magerle, and G. Krausch. Large-scale alignment of ABC block copolymer microdomains via solvent vapor treatment. *Macromolecules*, 33(3):947, 2000. [cytowanie na str. 14]
- [61] H. Elbs, C. Drummer, V. Abetz, and G. Krausch. Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution. *Macromolecules*, 35(14):5570, 2002. [cytowanie na str. 14]
- [62] L. Leibler, H. Orland, and J. C. Wheeler. Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers. *J. Chem. Phys.*, 79:3550, 1983. [cytowanie na str. 14]

- [63] M. J. Park, K. Char, J. Bang, and T. P. Lodge. Order-disorder transition and critical micelle temperature in concentrated block copolymer solutions. *Macromolecules*, 38(6):2449, 2005. [cytowanie na str. 14, 105]
- [64] M. J. Fasolka, P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett, and C. Balazs. Morphology of ultrathin supported diblock copolymer films: Theory and experiment. *Macromolecules*, 33(15):5702, 2000. [cytowanie na str. 14]
- [65] I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen. Hexagonal mesophases between lamellae and cylinders in a diblock copolymer melt. *Macromolecules*, 26(22):5959, 1993. [cytowanie na str. 17]
- [66] D. A. Hajduk, H. Takenouchi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild, and K. Almdal. Stability of the perforated layer (PL) phase in diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 30(13):3788, 1997. [cytowanie na str. 17]
- [67] Ch. A. Tyler and D. C. Morse. Orthorhombic Fddd network in triblock and diblock copolymer melts. *Phys. Rev. Lett.*, 94(20):208302, 2005. [cytowanie na str. 17]
- [68] K. Yamada, M. Nonomura, and T. Ohta. Fddd structure in AB-type diblock copolymers. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18(32):L421, 2006. [cytowanie na str. 17]
- [69] M. Takenaka, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Shimizu, M. I. Kim, and H. Hasegawa. Orthorhombic Fddd network in diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 40(13):4399, 2007. [cytowanie na str. 17]
- [70] Z. Guo, G. Zhang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang, and A. Shi. Discovering ordered phases of block copolymers: New results from a generic fourier-space approach. *Phys. Rev. Lett.*, 101(2):028301, 2008. [cytowanie na str. 17]
- [71] M. I. Kim, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Hasegawa, K. Ito, and M. Takenaka. Stability of the Fddd phase in diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 41(20):7667, 2008. [cytowanie na str. 17]
- [72] M. I. Kim, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Hasegawa, K. Ito, and M. Takenaka. Determination of the Fddd phase boundary in polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 42(14):5266, 2009. [cytowanie na str. 17]
- [73] W. Gózdź and R. Hołyst. Periodyczne powierzchnie minimalne. *Delta*, 10:6, 1996. [cytowanie na str. 18]
- [74] A. F. Wells. *Three-dimensional nets and polyhedra*. John Wiley and Sons, 1977. [cytowanie na str. 18]
- [75] A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, and F. S. Bates. Ordered network mesostructures in block polymer materials. *Macromolecules*, 42(19):7221, 2009. [cytowanie na str. 18]
- [76] F. S. Bates. Network phases in block copolymer melts. *MRS Bulletin*, 30(7):525, 2005. [cytowanie na str. 18, 20]
- [77] T. H. Epps, E. W. Cochran, C. M. Hardy, T. S. Bailey, and R. S. Waletzko F. S. Bates. Network phases in ABC triblock copolymers. *Macromolecules*, 37(19):7085, 2004. [cytowanie na str. 18, 20]
- [78] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, Ch. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, and L. J. Fetters. The gyroid: A new equilibrium morphology in weakly segregated diblock copolymers. *Macromolecules*, 27(15):4063, 1994. [cytowanie na str. 18]

- [79] M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen. Epitaxial relationship for hexagonal-to-cubic phase-transition in a block-copolymer mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 73(1):86, 1994. [cytowanie na str. 18]
- [80] A. H. Schoen. *Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections*, volume D-5541. NASA Technical Note, 1970. [cytowanie na str. 18]
- [81] J. Jung, H. W. Park, S. Lee, H. Lee, T. Chang, K. Matsunaga, and H. Jinnai. Effect of film thickness on the phase behaviors of diblock copolymer thin film. *ACS Nano*, 4(6):3109, 2010. [cytowanie na str. 18, 20, 98, 104]
- [82] V. Saranathan, C. O. Osuji, S. G. J. Mochrie, H. Noh, S. Narayanan, A. Sandy, E. R. Dufresne, and R. O. Prum. Structure, function, and self-assembly of single network gyroid (I4132) photonic crystals in butterfly wing scales. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(26):11676, 2010. [cytowanie na str. 18, 80]
- [83] J. Harting, M. J. Harvey, J. Chin, and P. V. Coveney. Detection and tracking of defects in the gyroid mesophase. *Comp. Phys. Comm.*, 165:97, 2004. [cytowanie na str. 18]
- [84] E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. Handlin, and L. J. Fetters. Ordered bicontinuous double-diamond structure of star block copolymers - A new equilibrium microdomain morphology. *Macromolecules*, 19(8):2197, 1986. [cytowanie na str. 19]
- [85] H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, and T. Hashimoto. Bicontinuous microdomain morphology of block copolymers. Tetrapod-network structure of polystyrene polyisoprene diblock polymers. *Macromolecules*, 20(7):1651, 1987. [cytowanie na str. 19]
- [86] A. E. Likhtman and A. N. Semenov. Stability of the OBDD structure for diblock copolymer melts in the strong segregation limit. *Macromolecules*, 27(11):3103, 1994. [cytowanie na str. 19]
- [87] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, and I. Noda. Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type. *Macromolecules*, 25(20):5408, 1992. [cytowanie na str. 20]
- [88] Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, and I. Noda. Tricontinuous morphology of triblock copolymers of the ABC type. *Macromolecules*, 25(20):5412, 1992. [cytowanie na str. 20]
- [89] T. A. Shefelbine, M. E. Vigild, M. W. Matsen, D. A. Hajduk, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, and F. S. Bates. Core-shell gyroid morphology in a poly(isoprene-block-styrene-block-dimethylsiloxane) triblock copolymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(37):8457, 1999. [cytowanie na str. 20]
- [90] E. W. Cochran and F. S. Bates. Shear-induced network-to-network transition in a block copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.*, 93(8):087802, 2004. [cytowanie na str. 20]
- [91] M. W. Matsen. Phase behavior of block copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules*, 28(17):5765, 1995. [cytowanie na str. 20]
- [92] R. Hołyst and T. A. Vilgis. The structure and phase transitions in polymer blends, diblock copolymers and liquid crystalline polymers: The Landau-Ginzburg approach. *Macromol. Theory Simul.*, 5(4):573, 1996. [cytowanie na str. 20]
- [93] F. J. Martinez-Veracoechea and F. A. Escobedo. Monte Carlo study of the stabilization of complex bicontinuous phases in diblock copolymer systems. *Macromolecules*, 40(20):7354, 2007. [cytowanie na str. 20]

- [94] F. J. Martinez-Veracoechea and F. A. Escobedo. The plumber's nightmare phase in diblock copolymer/homopolymer blends. A self-consistent field theory study. *Macromolecules*, 42(22):9058, 2009. [cytowanie na str. 20]
- [95] F. J. Martinez-Veracoechea and F. A. Escobedo. Bicontinuous phases in diblock copolymer/homopolymer blends: Simulation and self-consistent field theory. *Macromolecules*, 42(5):1775, 2009. [cytowanie na str. 20]
- [96] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle. Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, 89(3):035501, 2002. [cytowanie na str. 20]
- [97] P. J. Flory and W. R. Krigbaum. Statistical mechanics of dilute polymer solutions 2. *J. Chem. Phys.*, 18(8):1086, 1950. [cytowanie na str. 22]
- [98] A. A. Louis, P. G. Bolhuis, J. P. Hansen, and E. J. Meijer. Can polymer coils be modeled as soft colloids? *Phys. Rev. Lett.*, 85(12):2522, 2000. [cytowanie na str. 22]
- [99] G. H. Fredrickson. *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. Oxford University Press, 2006. [cytowanie na str. 23, 26, 27, 31, 32, 33, 47]
- [100] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford University Press, 1996. [cytowanie na str. 23, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33]
- [101] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986. [cytowanie na str. 26]
- [102] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids*. Wiley, 1987. [cytowanie na str. 26]
- [103] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979. [cytowanie na str. 27, 28, 32, 72]
- [104] P. J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 9(8):660, 1941. [cytowanie na str. 28]
- [105] W. Przygocki and A. Włochowicz. *Fizyka polimerów*. Wydawnictwo naukowe PWN, 2001. [cytowanie na str. 29, 30, 31]
- [106] S. F. Edwards. Theory of polymer solutions at intermediate concentration. *Proc. Phys. Soc. London*, 88(560P):265, 1966. [cytowanie na str. 31]
- [107] E. Helfand. Theory of inhomogeneous polymers - Fundamentals of gaussian random-walk model. *J. Chem. Phys.*, 62(3):999, 1975. [cytowanie na str. 31]
- [108] M. W. Matsen. *In Soft Condensed Matter*, volume 1. Wiley & Sons, Berlin, edited by G. Gompper and M. Schick edition, 2005. [cytowanie na str. 33]
- [109] A. E. Likhtman and A. N. Semenov. An advance in the theory of strongly segregated polymers. *Europhys. Lett.*, 51(3):307, 2000. [cytowanie na str. 33]
- [110] S. F. Edwards. Statistical mechanics of polymers with excluded volume. *Proc. Phys. Soc. London*, 85(546P):613, 1965. [cytowanie na str. 33]
- [111] P. G. de Gennes. Some conformation problems for long macromolecules. *Rep. Prog. Phys.*, 32(2):187, 1969. [cytowanie na str. 33]

- [112] M. Banaszak, A. Koper, P. Knychala, and K. Lewandowski. Diblock copolymer melt in spherical unit cells of higher dimensionalities. *Acta Physica Polonica A*, accepted, 2012. [cytowanie na str. 34, 35]
- [113] J. D. Vavasour and M. D. Whitmore. Self-consistent mean field-theory of the microphases of diblock copolymers. *Macromolecules*, 25(20):5477, 1992. [cytowanie na str. 35]
- [114] M. W. Matsen. The standard gaussian model for block copolymer melts. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(2):R21, 2002. [cytowanie na str. 35]
- [115] G. H. Fredrickson and E. Helfand. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *J. Chem. Phys.*, 87:697, 1987. [cytowanie na str. 35, 44]
- [116] E. M. Lennon, K. Karsov, and G. H. Fredrickson. Free energy evaluation in field-theoretic polymer simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 101(13):138302, 2008. [cytowanie na str. 35, 44]
- [117] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087, 1953. [cytowanie na str. 36, 40, 49]
- [118] E. Fermi, J. Pasta, and S. Ulam. Studies of nonlinear problems. *LASL Report LA-1940*. [cytowanie na str. 36]
- [119] B. J. Alder and T. E. Wainwright. In I.I. Prigogine, editor, *Proc. of the Int. Symp. on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes (Brussels, 1956)*. Interscience, Wiley, New York, 1958. [cytowanie na str. 36]
- [120] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. Vineyard. Dynamics of radiation damage. *Phys. Rev.*, 120(4):1229, 1960. [cytowanie na str. 36]
- [121] A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.*, 136(2A):A405, 1964. [cytowanie na str. 36]
- [122] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987. [cytowanie na str. 37]
- [123] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98, 1967. [cytowanie na str. 37]
- [124] B. Ziff. Four-tap shift-register-sequence random-number generators. *Computers in Physics*, 12(4):385, 1998. [cytowanie na str. 38]
- [125] D. W. Heermann. *Podstawy symulacji komputerowych w fizyce*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 1997. [cytowanie na str. 38, 39, 40, 41]
- [126] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 54(12):5237, 1971. [cytowanie na str. 43]
- [127] H. R. Warner. Kinetic-theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11(3):379, 1972. [cytowanie na str. 43]
- [128] R. A. Robinson and R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Academic Press, New York, 1955. [cytowanie na str. 44]
- [129] M. Banaszak and J. H. R. Clarke. Computer simulation of microphase separation in ionic copolymers. *Phys. Rev. E*, 60(5):5753, 1999. [cytowanie na str. 44]
- [130] F. Drolet and G. H. Fredrickson. Optimizing chain bridging in complex block copolymers. *Macromolecules*, 34(15):5317, 2001. [cytowanie na str. 44]

- [131] G. H. Fredrickson, G. H. Ganesan, and F. Drolet. Field-theoretic computer simulation methods for polymers and complex fluids. *Macromolecules*, 35(1):16, 2002. [cytowanie na str. 44]
- [132] P. Garstecki and R. Hołyst. Scattering on triply periodic minimal surfaces - the effect of the topology, Debye-Waller, and molecular form factors. *J. Chem. Phys.*, 113(9):3772, 2000. [cytowanie na str. 49]
- [133] P. Garstecki and R. Hołyst. Scattering patterns of self-assembled cubic phases. 1. The model. *Langmuir*, 18(7):2519, 2002. [cytowanie na str. 49]
- [134] R. H. Swendsen and J. S. Wang. Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 57(21):2607, 1986. [cytowanie na str. 49, 51]
- [135] D. J. Earl and M. W. Deem. Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(23):3910, 2005. [cytowanie na str. 49, 51, 54]
- [136] M. Banaszak, S. Wołoszczuk, S. Jurga, and T. Pakuła. Lamellar ordering in computer-simulated block copolymer melts by a variety of thermal treatments. *J. Chem. Phys.*, 119(21):11451, 2003. [cytowanie na str. 49, 51]
- [137] F. Wang and D. P. Landau. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 86(10):2050, 2001. [cytowanie na str. 49, 51]
- [138] A. G. Cunha Netto, C. J. Silva, and A. A. Caparica. Wang-Landau sampling in three-dimensional polymers. *Braz. J. Phys.*, 36(3A):619, 2006. [cytowanie na str. 49]
- [139] D. T. Seaton, S. J. Mitchell, and D. P. Landau. Developments in Wang-Landau simulations of a simple continuous homopolymer. *Braz. J. Phys.*, 38(1):48, 2008. [cytowanie na str. 49]
- [140] P. Vorontsov-Velyaminov, N. Volkov, A. Yurchenko, and A. Lyubartsev. Simulation of polymers by the Monte Carlo method using the Wang-Landau algorithm. *Polym. Sci. Ser. A Polym. Phys.*, 52(7):742, 2010. [cytowanie na str. 49]
- [141] T. Pakula. Cooperative relaxations in condensed macromolecular systems. 1. A model for computer simulation. *Macromolecules*, 20(3):679, 1987. [cytowanie na str. 50, 55]
- [142] T. Pakula and S. Geyler. Cooperative relaxations in condensed macromolecular systems. 2. Computer simulation of self-diffusion of linear chains. *Macromolecules*, 20(11):2909, 1987. [cytowanie na str. 50, 55]
- [143] T. Pakula. Static and dynamic properties of computer simulated melts of multiarm polymer stars. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 8(1-2):21, 1998. [cytowanie na str. 51]
- [144] T. Pakula and J. K. Jeszka. Simulation of single complex macromolecules. 1. Structure and dynamics of catenanes. *Macromolecules*, 32(20):6821, 1999. [cytowanie na str. 51]
- [145] P. Polanowski and J. K. Jeszka. Microphase separation in two-dimensional athermal polymer solutions on a triangular lattice. *Langmuir*, 23(27):8678, 2007. [cytowanie na str. 51]
- [146] T. Pakula and J. Teichmann. Model for relaxation in supercooled liquids and polymer melts. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 455:211, 1997. [cytowanie na str. 51]
- [147] P. Polanowski. *Implementacja sieciowych modeli cieczy i polimerów w symulacjach opartych na obliczeniach równoległych*. PhD thesis, 2002. [cytowanie na str. 51, 56, 61]
- [148] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598):671, 1983. [cytowanie na str. 51]

- [149] D. A. Kofke. On the acceptance probability of replica-exchange Monte Carlo trials. *J. Chem. Phys.*, 117(15):6911, 2002. 120, 206101 (2004). [cytowanie na str. 53, 54]
- [150] A. Kone and D. A. Kofke. Selection of temperature intervals for parallel-tempering simulations. *J. Chem. Phys.*, 122(20):1, 2005. [cytowanie na str. 53]
- [151] C. Predescu, M. Predescu, and C. V. Ciobanu. On the efficiency of exchange in parallel tempering Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys. B*, 109(9):4189, 2005. [cytowanie na str. 53, 54]
- [152] H. G. Katzgraber, S. Trebst, D. A. Huse, and M. Troyer. Feedback-Optimized parallel tempering Monte Carlo. *J. Stat. Mech.*, 7:P03018, 2006. [cytowanie na str. 53, 54]
- [153] D. Gront and A. Kolinski. Efficient scheme for optimization of parallel tempering Monte Carlo method. *J. Phys. Condens. Mat.*, 19(3):036225, 2007. [cytowanie na str. 53, 54]
- [154] N. Rathore, M. Chopra, and J. J. de Pablo. Optimal allocation of replicas in parallel tempering simulations. *J. Chem. Phys.*, 122(2):024111, 2005. [cytowanie na str. 53]
- [155] K. Lewandowski, P. Knychala, and M. Banaszak. Parallel-tempering Monte-Carlo simulation with Feedback-Optimized algorithm applied to a coil-to-globule transition of a lattice homopolymer. *CMST*, 16(1):29, 2010. [cytowanie na str. 54, 111]
- [156] D. Sabo, M. Meuwly, D. L. Freeman, and J. D. Doll. A constant entropy increase model for the selection of parallel tempering ensembles. *J. Chem. Phys.*, 128(17):174109, 2008. [cytowanie na str. 54]
- [157] J. Reiter. Monte Carlo simulations of linear and cyclic chains on cubic and quadratic lattices. *Macromolecules*, 23(16):3811, 1990. [cytowanie na str. 55]
- [158] J. Reiter, T. Edling, and T. Pakula. Monte Carlo simulation of lattice models for macromolecules at high densities. *J. Chem. Phys.*, 93:837, 1990. [cytowanie na str. 55]
- [159] A. Gauger, A. Weyersberg, and T. Pakula. Monte Carlo studies of static properties of interacting lattice polymers with the cooperative-motion algorithm. *Makromol. Chem. Theory Simul.*, 2(4):531, 1993. [cytowanie na str. 55]
- [160] A. Weyersberg and T. A. Vilgis. Phase transitions in diblock copolymers: Theory and Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 48(1):377, 1993. [cytowanie na str. 55]
- [161] T. Pakula, K. Karatasos, S. H. Anastasiadis, and G. Fytas. Computer simulation of static and dynamic behavior of diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 30(26):8463, 1997. [cytowanie na str. 55, 87]
- [162] S. Wołoszczuk. *Zachowanie fazowe i temperaturowe zmiany strukturalne w stopach i roztworach kopolimerów dwu-, trój- i wieloblokowych badane metodami Monte Carlo*. PhD thesis, 2007. [cytowanie na str. 56, 61]
- [163] P. Knychala, M. Banaszak, M. J. Park, and N. P. Balsara. Microphase separation in sulfonated block copolymers studied by Monte Carlo simulations. *Macromolecules*, 42(22):8925, 2009. [cytowanie na str. 71, 72, 114]
- [164] R. Krishnamoorti, W. W. Graessley, N. P. Balsara, and D. J. Lohse. Structural origin of thermodynamic interactions in blends of saturated hydrocarbon polymers. *Macromolecules*, 27(11):3073, 1994. [cytowanie na str. 71]
- [165] N. C. Beck Tan, X. Liu, R. M. Briber, and D. G. Peiffer. Immiscibility in polystyrene/sulfonated polystyrene blends. *Polymer*, 36(10):1969, 1995. [cytowanie na str. 73]

- [166] A. Avgeropoulos, B. J. Dair, N. Hadjichristidis, and E. L. Thomas. Tricontinuous double gyroid cubic phase in triblock copolymers of the ABA type. *Macromolecules*, 30(19):5634, 1997. [cytowanie na str. 80]
- [167] J. K. Bosworth, M. Y. Paik, R. Ruiz, E. L. Schwartz, J. Q. Huang, A. W. Ko, D.-M. Smilgies, C. T. Black, and C. K. Ober. Control of self-assembly of lithographically patternable block copolymer films. *ACS Nano*, 2(7):1396, 2008. [cytowanie na str. 100]
- [168] Z. Nie, Z. Su, Z. Sun, T. Shi, and L. An. Conformational study on thin films of symmetric AnB₂nAn triblock copolymer. *Macromol. Theory Simul.*, 14(8):463, 2005. [cytowanie na str. 103]
- [169] X. Wang, E. E. Dormidontova, and T. P. Lodge. The order-disorder transition and the disordered micelle regime for poly(ethylenepropylene-b-dimethylsiloxane) spheres. *Macromolecules*, 35(26):9687, 2002. [cytowanie na str. 105]
- [170] Y. Q. Zhou, C. K. Hall, and M. Karplus. The standard gaussian model for block copolymer melts. *Phys. Rev. Lett.*, 77(13):2822, 1996. [cytowanie na str. 111]
- [171] A. Aksimentiev and R. Hołyst. Single chain conformations in the system of symmetric and asymmetric diblock copolymers. *Macromol. Theory Simul.*, 8(4):328, 1999. [cytowanie na str. 111]
- [172] G. Zifferer, B. Neubauer, and O. F. Olaj. Monte Carlo investigations of dense copolymer systems ii, properties of ABA triblocks. *J. Chem. Phys.*, 112(1):428, 2000. [cytowanie na str. 111]

Dodatek A

Dorobek naukowy

- ***Effect of fluctuations on order formation in ion-containing block copolymers,***
P. Knychała, M. Dzięcielski, M. Banaszak, N. P. Balsara,
złożona do *Physical Review Letters* (submitted, 2012)
- ***Phase behavior of block copolymer solutions in thin films studied by Monte Carlo simulations,***
P. Knychała, M. Banaszak, P. Polanowski,
Soft Matter, nanoszenie poprawek (major revision), 2012
- ***Diblock copolymer melt in spherical unit cells of higher dimensionalities,***
M. Banaszak, A. Koper, P. Knychała, K. Lewandowski,
Acta Physica Polonica A, 121(3), 2012
- ***Parallel-tempering Monte-Carlo simulation with feedback-optimized algorithm applied to a coil-to-globule transition of a lattice homopolymer,***
K. Lewandowski, P. Knychała, M. Banaszak,
Computational Methods in Science and Technology, 16(1), 29-35, 2010
- ***Microphase separation in sulfonated block copolymers studied by Monte Carlo simulations,***
P. Knychała, M. Banaszak, M. J. Park, N. P. Balsara,
Macromolecules, 42 (22), pp 8925-8932, 2009
- ***Protein-like behavior of multiblock copolymer chains in a selective solvent by a variety of lattice and off-lattice Monte Carlo simulations,***
K. Lewandowski, P. Knychała, M. Banaszak,
Physica Status Solidi B, 245, No. 11, 2524-2532, 2008
- ***Alternating multiblock copolymers exhibiting protein-like transitions in selective solvents: a Monte Carlo study,***
S. Wołoszczuk, M. Banaszak, P. Knychała, K. Lewandowski, M. Radosz,
Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 4138–4142, 2008

- **Monte Carlo phase diagram of symmetric diblock copolymer in selective solvent,**
S. Wołoszczuk, M. Banaszak, P. Knychala, M. Radosz,
Macromolecules, 41 (15), 5945-5951, 2008

Dodatek B

Aktywność konferencyjna

- **2nd Workshop on Unusual Materials** (Międzyzdroje, 10.09 - 12.09.2011)
- **Joint Conferences on Advanced Materials: FNMA2011, IMIM2011, AUXETICS2011** (Szczecin, 06.09 - 09.09.2011)
- **V Krajowa Konferencja Nanotechnologii - NANO2011** (Gdańsk, 03.07 - 07.07.2011)
- **XVI Minisymposium Fizyki Statystycznej** (Poznań, 01.07.2011)
- **US-Poland Workshop and Summer School (Nanoscale phenomena in materials and at interfaces)** (Kraków, 06.06 - 10.06.2010)
- **IX Poznańskie Symposium Polimerowe** (Poznań, 05.03.2010)
- **US-Poland Workshop on Interfacial Phenomena and Advanced Materials** (Gdańsk, 02.06 - 07.06.2008)
- **VII Poznańskie Symposium Polimerowe** (Poznań, 17.03.2008)