

00388

UNAM
POSGRADO
Ciencia e Ingeniería
de Materiales



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"SIMULACIÓN MOLECULAR DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE:
MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES MECÁNICAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTOR EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**
P R E S E N T A :
M. EN C. CÉSAR SOTO FIGUEROA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ MAGADÁN



MÉXICO, D.F.

2005

0350078



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al apoyo económico de las siguientes instituciones: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y a sus profesores por su invaluable apoyo en mi formación como investigador.

En este trabajo de tesis quiero agradecer el apoyo del Dr. José Manuel Martínez Magadán, Investigador del IMP., sin el cual no se hubiera podido realizar el presente proyecto.


También quiero agradecer su apoyo incondicional a María del Rosario Rodríguez Hidalgo, con ella compartí grandes momentos e injusticias y quien me acompañó durante mi estancia en el IIM. "Gracias".

Quiero de igual modo, hacer extensivo mi reconocimiento a todos aquellos que hicieron posible el desarrollo de este trabajo, los cuales no menciono, pero los tengo siempre presentes.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: César Soto Figueroa

FECHA: 9/18/19

FIRMA: 

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
Glosario	
Resumen	1
Summary	2
Planteamiento del problema	3
Objetivos	5
Hipótesis	6
C A P Í T U L O 1: ASPECTOS GENERALES DE COPOLÍMEROS.	7
1.1 Copolímeros en bloque	7
1.2 Auto organización y aplicaciones de copolímeros en bloque	8
1.3 Principales arquitecturas de copolímeros en bloque	9
1.4 Estructuras de copolímeros en bloque	12
1.4.1 Copolímeros fundidos (líquido)	13
1.4.2 Copolímeros en solución	14
1.4.3 Polímeros sólidos	15
1.4.4 Mezclas de polímeros y copolímeros	16
1.5 Separación de microfase y la morfología	17
1.6 Control de la morfología vía la modificación arquitectónica	23
1.6.1 Variación de la topología de cadena	23
1.6.2 Asimetría de bloques	24
1.6.3 Modificación Interfacial	25
1.6.4 Mezclas de copolímeros en bloque con homopolímeros	26
1.7 Propiedades mecánicas de copolímeros en bloque	27
C A P Í T U L O 2: ASPECTOS TEÓRICOS.	31
2.1 La dinámica molecular en la actualidad	31
2.1.1 Mecánica Hamiltoniana	31
2.1.2 El operador de Liouville y la integración numérica	37
2.1.3 Modelos de Interacción Interpartícula en Dinámica Molecular	42
2.1.3.1 Campos de fuerza	42
2.2 Modelos de simulación mesoscópicos	44

2.2.1 Dinámica de partícula disipativa (DPD)	44
2.2.1.1 Descripción de DPD	45
2.2.1.2 Ecuaciones de movimiento para un sistema multicomponente	45
2.2.1.3 Justificación del método DPD	47
2.2.1.4 Esquema de integración en DPD	49
2.2.1.5 Interacciones hacia la teoría de Flory-Huggins	49
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.	51
3.1 Modelos y parámetros de interacción para la simulación.	51
3.2 Predicción de microestructuras y propiedades mecánicas	52
3.3 Propiedades mecánicas	53
CAPÍTULO 4: RESULTADOS.	54
4.1 Resultados y discusión	54
4.1.1 Modelos y parámetros de interacción segmento-segmento	54
4.1.2 Simulación Mesoscópica: Morfología de sistemas PS-PI y PS-PMMA	57
4.1.3 Propiedades mecánicas: módulo de Young's, corte y volumen	61
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.	65
5.1 Conclusiones y perspectivas	65
ANEXOS	67
Anexo A Tablas y Figuras complementarias	67
Anexo B Modelos e interacciones de sistemas binarios PS-PI y PS-PMMA	74
Molecular simulation of diblock copolymers; morphology and mechanical properties	
REFERENCIAS	77

GLOSARIO

CMC	Concentración micelar crítica
ΔG_m	Energía libre de mezclado
ΔH_m	Entalpía de mezclado
ΔS_m	Entropía de mezclado
N	Grado de polimerización
χ	Parámetro de interacción
χN	Parámetro de interacción reducido
R_g	Radio de giro
Φ	Fracción de volumen
SM	Separación de la microfase
MST	Transición de separación de microfase
ODT	Transición orden-desorden
WSL	Límite de segregación débil
SSL	Límite de segregación fuerte
BCC	Cuerpos centrados bicontinuos o esferas
LAM	Laminar
HPL	Laminas perforadas hexagonalmente
OBBD ó G	Estructura bicontinua doble diamante ó Giroidal
HPC ó HEX	Cilindros empacados hexagonalmente ó hexagonal
Σ	Tensión
E	Esfuerzo
E	Módulos de Young's
B	Módulo de volumen
G	Módulo de corte
ν	Relación de Poisson
DM	Dinámica molecular
NVE	Ensamble microcanónico
NVT	Ensamble canónico
NPT	Ensamble isobárico-isotérmico

μVT	Ensamble gran canónico
COMPASS	Condensed phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies
DPD	Dinámica de partícula disipativa
F^C	Fuerza conservativa
F^D	Fuerza disipativa
F^R	Fuerza aleatoria
RMMC	RIS Monte Carlo - Metrópolis
PS-PMM A	Poli(estireno)-Poli(metil metacrilato)
PS-PI	Poli(estireno)-Poli(isopreno)
SB	Estireno-Butadieno
SI	Estireno-Isopreno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SIS	Estireno-Isopreno-Estireno
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de Fusión
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
QSPR	Relación cuantitativa estructura propiedad

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se han utilizado métodos teóricos (modelación y simulación molecular) para construir, visualizar, controlar y predecir nanoestructuras con morfologías específicas, regiones de auto ensamble y propiedades mecánicas asociadas para los sistemas copolímero dibloque Poli(estireno)-Poli(isopreno) y Poli(estireno)-Poli(metil metacrilato). La estructura molecular de cada sistema dibloque fue construida y posteriormente representada por un modelo de cadena Gaussiano constituido por partículas. La interacción segmento-segmento que representa la naturaleza química de cada sistema fue obtenida mediante simulaciones numéricas. Estructuras con morfologías clásicas (esferas, cilindros empacados hexagonalmente, laminares y girodales) y parciales (islas y laberinto) fueron determinadas para los sistemas dibloque, mientras que las propiedades mecánicas (módulos de Young's, volumen y corte) fueron obtenidas a partir de la estructura y composición de las cadenas moleculares que generaron las morfologías. Los resultados obtenidos de la simulación para los sistemas copolímero dibloque son comparables con resultados reportados experimentalmente para éstos sistemas. Este conocimiento abre el camino tanto para analizar y optimizar los diferentes procesos de síntesis hasta el momento conocidos como diseñar nuevos materiales poliméricos con morfologías específicas.

SUMMARY

Molecular modeling and computer simulations were used to construct, visualize, control and predict nanostructures with specific morphologies, self-assembling regions and mechanical properties associated to Poly(styrene)-Poly(isoprene) and Poly(styrene)-Poly(methyl-methacrylate) diblock copolymers. Molecular structures of each diblock copolymer were constructed and used to obtain a Gaussian chain constituted of beads. Segment-segment interactions representing the chemical nature of the systems were obtained by means of numerical simulations. The numerical simulations for the two diblock systems predict structures with classic morphologies like bcc, hex, lamellar or gyroids and also other partial structure like islands and labyrinths. Young, bulk and shear modulus were also predicted from the structure and composition of the copolymer generating these morphologies. The excellent agreement between numerical and available experimental results opens a new strategy to modify existing diblock copolymer synthetic chemical processes to obtain products with specific morphologies.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente los investigadores en el área de polímeros se han enfocado en la síntesis de nuevas estructuras con dimensiones características entre 1 y 100 nm. Estos materiales que se encuentran en un intervalo mesoscópico, ofrecen tener mejores propiedades físicas y químicas que las conocidas hasta el momento. Los copolímeros en bloque son una opción importante, estos son formados por dos o más bloques ó segmentos de cadenas de homopolímeros químicamente diferentes unidos por enlaces covalentes. Cuando los bloques son miscibles estos sistemas son homogéneos con propiedades intermedias a sus bloques constitutivos, en contraste, cuando estos son incompatibles hay segregación local (proceso de separación en microfases) generando materiales con propiedades altamente deseables imposibles de alcanzar con las mezclas clásicas. Una de las características más importantes que presentan los copolímeros en bloque es su habilidad de ensamblarse así mismos en una variedad de fases ordenadas presentando un número importante de estructuras (morfologías específicas) con dimensiones características en el intervalo de algunos nanómetros hasta varios micrómetros. La forma de estas estructuras es controlada por diversos factores, tales como la arquitectura de la cadena del copolímero en bloque, la composición y el grado de segregación entre diferentes bloques, regido por la temperatura y el grado de polimerización. En el campo de los nanomateriales y particularmente en el de los materiales poliméricos, el proceso de auto ensamble se genera por la incompatibilidad química entre diferentes bloques constituyentes, esto es gobernado por las fuerzas atractivas (corto alcance) y disipativas intermoleculares (largo alcance) y son un requerimiento fundamental para generar estructuras definidas; es un fenómeno poco estudiado con un enorme potencial en aplicaciones prácticas. En el proceso de auto ensamble las interacciones repulsivas de largo alcance dominan entre las diferentes regiones químicas, mientras que las interacciones atractivas de corto alcance mantienen unidos a los bloques evitando la separación del sistema en macro fases. La competencia entre fuerzas atractivas y repulsivas en los sistemas en bloque conduce a la segregación de la microfase con la consecuente formación de microdominios, originando materiales estructurados con dimensiones características. El futuro de nuevos materiales poliméricos se encuentra en los copolímeros en bloque, estos se pueden emplear para producir de una manera controlada una amplia gama de materiales estructurados, tales como materiales nanoporosos, membranas, nano partículas y portadores de fármacos por mencionar algunos. El estudio de la morfología y propiedades que exhiben estos sistemas macromoleculares por simulación molecular es factible. Recientes avances en dinámica molecular junto con súper cómputo de alto desempeño han permitido estudiar los detalles microscópicos de procesos físicos y químicos en la fase condensada. En el presente estudio se desea demostrar que la morfología y las propiedades mecánicas de los copolímeros dibloque se puede predecir por medio de dinámica

molecular donde los parámetros más importantes a considerar son la arquitectura de los copolímeros en bloque, composición y parámetro de interacción segmento – segmento. Debido a lo anterior las estructuras (morfologías) y propiedades mecánicas que generan los copolímeros dibloque Poli(estireno)-Poli(isopreno) (PS-PI) y Poli(estireno)-Poli(metil metacrilato) (PS-PMMA) serán estudiadas por medio de técnicas de modelación molecular y simulaciones numéricas. Se emplearán modelos de cadena Gaussiana para representar las moléculas de los sistemas en estudio, donde la arquitectura y el parámetro de interacción segmento-segmeneto representan la química de cada sistema. La elección adecuada de los modelos y la evaluación de los parámetros para la representación de los sistemas macromoleculares permitirán predecir un número importante de propiedades físicas y mecánicas.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Estudiar la morfología y las propiedades mecánicas que presentan los copolímeros dibloque poli(estireno)-poli(isopreno) (PS-PI) y poli(estireno)-poli(metil metacrilato) (PS-PMMA) por dinámica molecular.

Objetivos particulares:

Estudiar los factores que influyen directamente en la separación de la microfase y la formación de microdominios en los sistemas dibloque PS-PI y PS-PMMA.

Determinar las morfologías que presentan los sistemas dibloque PS-PI y PS-PMMA y los factores que influyen directamente en su modificación.

Predecir las propiedades mecánicas (modulo de Young's, volumen y corte) de los sistemas dibloque PS-PI y PS-PMMA a partir de la composición y la arquitectura de la cadena molecular del copolímero.

HIPÓTESIS

A) Si se establecen modelos de cadena Gaussianos representativos para los sistemas dibloque PS-PI y PS-PMMA entonces se podrá simular la morfología de las interfases por simulación numérica.

B) Si se modifican la arquitectura, la longitud de cadena, la composición y el parámetro de interacción segmento-segmento en los sistemas dibloque PS-PI y PS-PMMA entonces se verá afectada la morfología y las propiedades mecánicas.

C) Las propiedades mecánicas de los copolímeros dibloque PS-PI y PS-PMMA pueden ser evaluadas mediante la relación cuantitativa estructura-propiedad si se conoce la estructura y composición de la cadena base.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES DE COPOLÍMEROS

1.1 Copolímeros en bloque

Los copolímeros se forman por la unión química de dos o más monómeros diferentes. Las cadenas poliméricas resultantes pueden estar formadas por unidades repetitivas dispuestas al azar, alternadas o en bloques. Nuestro interés se centra en los copolímeros en bloque, debido a las características morfológicas que pueden presentar. Los copolímeros en bloque son macromoléculas compuestas de secuencias o bloques de unidades repetitivas, químicamente diferentes, donde cada bloque presenta secuencias de 50-1000 unidades, enlazadas covalentemente [1]. El desarrollo de este campo empezó con el descubrimiento de la polimerización aniónica, la cual hace posible la adición secuencial de monómeros a la cadena polimérica. La polimerización de dos tipos de monómeros diferentes (por ejemplo estireno e isopreno) conduce a una clase de materiales referida como copolímeros dibloque AB. Con esta clase, son posibles una variedad de arquitecturas moleculares y estas se abordarán más adelante. El estudio de los copolímeros en bloque ha alcanzado un alto nivel comercial, involucrando a industrias y un número importante de grupos de investigación a nivel mundial. La importancia e interés en los copolímeros en bloque depende principalmente de sus propiedades únicas, ya sea cuando estos se encuentran en solución o en estado sólido y son una consecuencia de su estructura molecular y arquitectura [2]. Las propiedades anfífilas en solución y formación de microdominios en el estado sólido se relacionan directamente con esta arquitectura molecular específica, la cual puede ser diseñada usando los monómeros y polímeros existentes. Como un indicador significativo del interés de los copolímeros en bloque es que más de mil patentes fueron registradas entre los años de 1976 – 1982, el consumo en los Estados Unidos de copolímeros en bloque es aproximadamente de 800,000 toneladas por año antes de 1998 y presenta un crecimiento del 10% anual [3]. Los copolímeros en bloque pertenecen a la categoría de materia condensada a menudo referida como materia condensada suave. La cual en contraste con los sólidos cristalinos se caracterizan por un desorden fluido en la escala molecular y un alto grado de orden en escala macromolecular. La estructura compleja de los copolímeros en bloque puede generar muchas propiedades útiles, altamente deseables imposibles alcanzar con las mezclas de homopolímeros [4]. Recientemente la ciencia de materiales poliméricos se ha enfocado en la síntesis de nuevos

polímeros con estructuras de dimensiones características entre 1 y 100 nm, los copolímeros en bloque son una opción importante para generar estructuras en éstos intervalos.

1.2 Auto organización y aplicaciones de copolímeros en bloque

Una propiedad notable que presentan los copolímeros en bloque es su habilidad de ensamblarse así mismos ó auto-ensamblarse en una variedad de estructuras ordenadas. Estas estructuras se controlan variando la composición del copolímero en bloque o la segregación entre los bloques (vía la temperatura o el grado de polimerización). La auto-organización a nanoescala de polímeros puede llevarse a cabo simplemente uniendo cadenas de homopolímeros en un copolímero en bloque. Con estos notables materiales el ingeniero molecular puede combinar distintos polímeros para generar materiales con propiedades físicas definidas [5]. Por ejemplo, un compuesto que comprende dominios vítreos o cristalinos en una matriz elástica se auto-ensambla tomando los componentes con estas características formando un copolímero en bloque con propiedades específicas. Debido a que las cadenas del polímero se entrelazan unas a otras, la separación de la fase macroscópica no puede ocurrir y la organización estructural solo ocurre en los dominios con intervalos de periodicidad de 1-100 nm. Las propiedades que presentan los copolímeros en bloque son únicas y al igual que su aplicación se fundamentan en su ensamble mesoscópico (escala de 10 nm en adelante) en combinaciones de estados condensados: líquido (arriba del punto de fusión o Tg) viscoelástico (hules), vítreo (amorfos por debajo de su Tg) cristalino (por debajo de Tm) y en emulsión. Los patrones de ensamble se refieren como *microfases*, *mesofases*, o *nanofases*, dependiendo de la escala de longitud. La separación de la fase es conducida por la incompatibilidad química (inmiscibles) entre los diversos bloques que constituyen las moléculas del copolímero en bloque. Se producen muchos copolímeros en bloque comercialmente. En la Tabla I se listan ejemplos de copolímeros en bloque comerciales y sus principales aplicaciones en los Estados Unidos, Europa, y Japón [5]. Los copolímeros en bloque se usan ampliamente en cualquier tipo de industrias. Las aplicaciones más comunes de los copolímeros en bloque son como resinas termoplásticas, membranas, mezclas de polímero, nano-partículas. En estado sólido y elástico se utilizan como elastómeros y termoplásticos, presentando grandes aplicaciones tales como: resistencia al impacto, compatibilización y adhesivos. En solución actúan como agentes con actividad superficial, estos se emplean en espumas, aditivos de aceites automovilísticos, solubilizantes, espesadores y agentes de dispersión por nombrar algunos [5].

Tipo de copolímero	Nombre comercial	Aplicaciones
Estireno-dieno Dibloque SB; SI Tribloque SBS; SIS Bloque estrella; (SB) _x	Solprene (Phillips) Kraton (Shell) Tufprene (Asahi) Europrene (Anic) Buna BL (Bayer)	Termoplásticos ó elastómeros Productos modelados Modificadores plásticos Adhesivos Películas
Estireno-dieno hidrogenados SBS hidrogenado Estireno(etileno-butileno) estireno	Kraton G (Shell) Elaxar (Shell)	Termoplásticos ó elastómeros resistentes a oxidación Moldeo Aislante de cables
Poli(éster)-poli(uretano) Termoplásticos poliuretanos (TPU)	Estane (Goodrich) Texin (Bayer, Mobay) Rolyar (Uniroyal) Lycra (Du Pont) Spandex (Du Pont)	Termoplásticos ó elastómeros Fibras
Poli(éster)-poli(éter)	Hytrel (Du Pont) Pelprene (Toyobo) Amitel (Akzo-DSM)	Termoplásticos ó elastómeros
Poli(amidas)-poli(éter)	Pebax (Atochem) Vestamid E (C.W. Huls)	Moldeado, calzado, piezas automotoras, aislamiento de cable
Copolímeros en bloque polioleofinicos	TPR (Uniroyal) Somel (Du Pont)	Termoplásticos ó elastómeros
Copolímeros en bloque Óxido/etileno-óxido/ propileno	Plurionics, Tetronics (BASF Wyandotte)	Surfactantes

Tabla 1. Copolímeros en bloque comerciales y sus aplicaciones: Abreviaciones; SB (estireno-butadieno), SI (estireno-isopreno), SBS (estireno-butadieno-estireno), SIS (estireno-isopreno-estireno) [5].

1.3 Principales arquitecturas en copolímeros en bloque

La arquitectura de los copolímeros en bloque puede controlarse por el proceso de síntesis y es posible preparar sistemas de macromoléculas lineales (dibloque, tribloque, multibloque) bloques (en forma de estrella, ó de H, injertados, escalera) por nombrar algunos, recientemente nuevas arquitecturas han surgido. Uno de los métodos de elección para la síntesis de copolímeros en bloque es la polimerización aniónica, en este proceso se puede obtener una distribución de peso molecular monodispersa. En la polimerización aniónica, el polímero crece por la adición de más monómero a la cadena aniónica. Las primeras copolimerizaciones en bloque aniónicas se realizaron desde los años cincuenta por Szwarc et al. [6]. Industrialmente, los copolímeros se preparan por este proceso [7]. Nuevos métodos de síntesis han surgido para obtener copolímeros en bloque y contemplan un amplio espectro de monómeros a polimerizar, ya que algunos monómeros por su baja reactividad no se consideraban anteriormente, este nuevo método de polimerización es denominado polimerización radicalica viviente. Con este tipo de polimerización se pueden diseñar macromoléculas de

copolímeros en bloque con arquitecturas bien definidas [8-10]. Las cadenas de los copolímeros en bloque pueden extenderse de moléculas lineales simples de dos componentes, a cadenas radiales y ramificadas multicomponentes (las posibilidades para el diseño molecular de estos sistemas macromoleculares parecen ser casi ilimitadas, sólo está limitado por el tipo de centro activo que permite que los bloques se desarrollen en diferentes arquitecturas). Las arquitecturas más importantes reportadas para los copolímeros en bloque se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

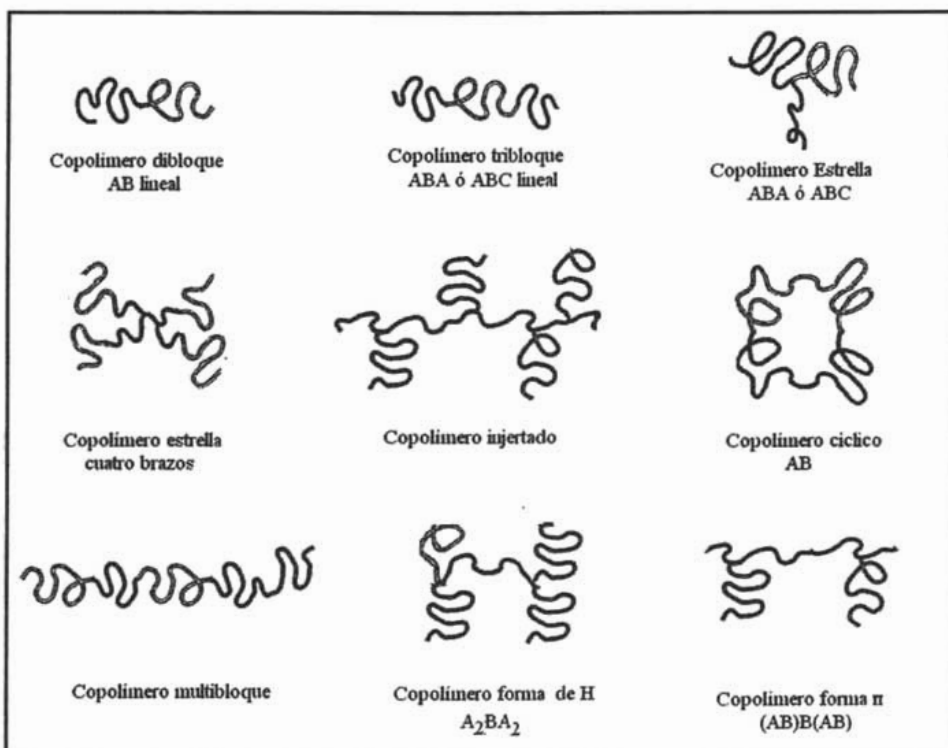


Figura 1. Principales arquitecturas que presentan los copolímeros en bloque [11].

Otro tipo muy reciente de copolímero son los dendrímeros, ver Figura 2.

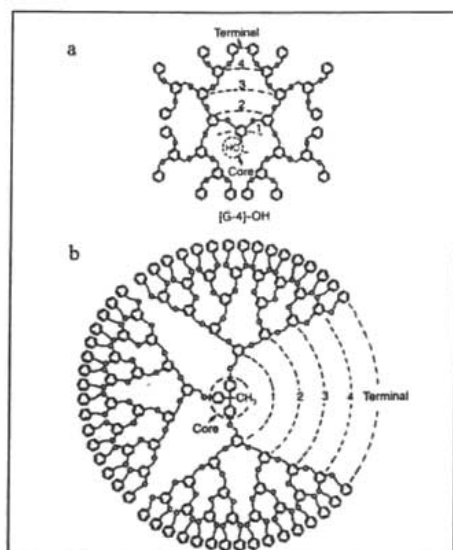


Figura 2. Estructuras dendrimeras (a) [G-4]-OH monodendrón obtenido por crecimiento convergente y (b) [G-4]₃-[C] tridendrón obtenido por un crecimiento convergente [46].

Las unidades repetitivas más utilizadas para la construcción de copolímeros en bloque se muestran en la Figura 3. La modificación en la arquitectura puede conducir a una desviación significativa en la morfología y propiedades físicas de los copolímeros en bloque, esto ha sido poco estudiado. Muchas de las estrategias adoptadas para su estudio se esbozan brevemente a continuación con especial referencia a sistemas de dos y tres componentes.

$\left[\begin{array}{c} \text{C-CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(isopreno)	PI	$\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	poly(acrylic acid)	PAA
$\left[\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	Poli(butadieno)	PB	$\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} \right]_n$	Poli(2-vinilpiridina)	P2VP
$\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Poli(estireno)	PS	$\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} \right]_n$	Poli(4-vinilpiridina)	P4VP
$\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	Poli(etileno)	PE	$\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	Poli(óxido de etileno) Poli(óxietileno)	PEO
$\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(etil etileno)	PEE	$\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(óxido de propileno) Poli(óxipropileno)	PPO
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(etileno-propileno)	PEP	$\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(óxido de butileno) Poli(óxibutileno)	PBO
$\left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \right]_n$	Poli(vinilciclohexano)	PVCH	$\left[\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{NH} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Nailon 6 Poli(ε-caprolactama)	nylon 6
$\left[\begin{array}{c} \text{CCH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(metil metacrilato)	PMMA	$\left[\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Poli(ε-caprolactona)	PCL
$\left[\begin{array}{c} \text{CCH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Poli(ácido metacrílico)	PMA	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poli(dimetilsiloxano)	PDMS

Figura 3. Unidades repetitivas de homopolímeros característicos con los cuáles se construyen los copolímeros en bloque [11].

1.4 Estructuras de copolímeros en bloque

Cuando se unen dos bloques de cadenas de homopolímeros químicamente diferentes para formar un copolímero dibloque se forman estructuras características que definen al material polimérico. Cuando los bloques son miscibles estos materiales son homogéneos, en contraste cuando ellos son incompatibles se genera segregación local entre los dos bloques (en un nivel microscópico) lo que conduce a la formación de estructuras heterogéneas características. El ordenamiento de las

estructuras que exhiben estos materiales varían dependiendo del comportamiento de la microfase en algún estado condensado (líquido, elastomérico, vítreo, cristal líquido y semicristalino ver anexo A Tabla A – 1 y Figura A – 1 [11,46]).

1.4.1 Copolímeros fundidos (líquido).

La entalpía ΔH y la entropía ΔS compiten y gobiernan la termodinámica de copolímeros en bloque en estado líquido. Por encima de la temperatura de fusión, las cadenas están mezcladas homogéneamente, como en cualquier polímero fundido. Cuando la temperatura se reduce gradualmente, la tendencia de los bloques a segregarse se refuerza, es decir se favorece el proceso entálpico de separación de fases. Sin embargo, este proceso es acompañado por una reducción en la entropía debido a que la configuración de las cadenas se vuelve más restringida. También en estado líquido puede haber micro segregación en reposo y a tiempos largos. En estado líquido las microfases no son estáticas, se desplazan por movimiento micro browniano o de reptación. La magnitud de segregación del copolímero se expresa usando el parámetro reducido χN , donde χ es parámetro de interacción de Flory-Huggins, que contiene la contribución entálpica y es gobernada por la incompatibilidad de los monómeros y N que es el grado de polimerización del copolímero, que refleja la entropía configuracional y translacional [12]. La tendencia de los bloques a segregarse cuando la temperatura disminuye conduce a un proceso llamado separación en microfase dónde la separación de los componentes ocurre dentro de dominios a nanoescala. La separación de la microfase se ilustra en la Figura 4.

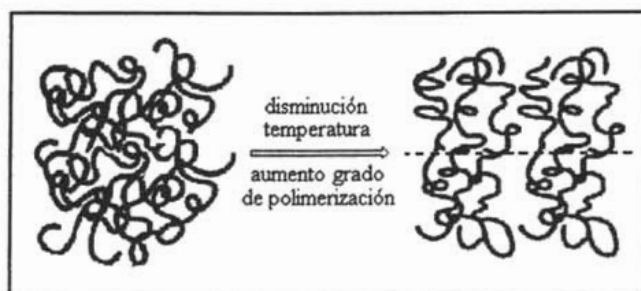


Figura 4. Representación esquemática de la separación de la microfase en un copolímero en bloque del tipo AB.

En el bulto la separación de la fase a nivel macroscópico se previene debido a la conectividad de las cadenas que definen al copolímero, en una mezcla de homopolímeros químicamente diferentes se observa la separación de la macrofase completamente. La transición del estado líquido puro

homogéneo de cadenas a otros sistemas heterogéneos en dominios de 2 o más microfases ordenadas se denomina transición orden-desorden [13] y se tratará más adelante. Esta transición conduce a materiales poliméricos que presentan estructuras con morfologías definidas dependiendo de la naturaleza química de las cadenas de homopolímeros que constituyen al material y de la longitud de los bloques, un ejemplo de las estructuras que pueden generarse se presenta en la Figura A-2 del Anexo A.

1.4.2 Copolímeros en solución

Dos procesos básicos caracterizan el comportamiento de la fase en solución de los copolímeros en bloque, son la micelización y la gelación. La micelización ocurre cuando las cadenas del copolímero en bloque se asocian internamente, a menudo en forma esférica, es decir, forman micélas en solución diluida en un solvente selectivo. El centro de la micela se forma por la insolubilidad o la débil solvatación de uno de los bloques, la parte externa de la micela (corona) contiene el bloque selectivamente solvatado como se ilustra en la Figura 5.

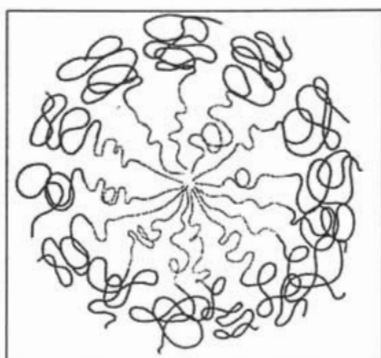


Figura 5. Esquema de una micela de un copolímero en bloque en solución [11].

A una temperatura fija, la micelización ocurre con el incremento en la concentración hasta la concentración micelar crítica (cmc). La cmc normalmente se determina por la disminución en la tensión superficial en función de la concentración, aunque otras propiedades como la presión superficial exhiben cambios pronunciados [76]. La formación de micelas cilíndricas se favorece normalmente a concentraciones altas. Cuando las cadenas del copolímero se hinchan por el solvente, las micelas esféricas ya no pueden crecer, entonces tienden a formarse micelas cilíndricas. En soluciones concentradas, las micelas pueden formar geles ordenados. Hay geles suaves y duros, éstos se distinguen de otros por sus propiedades reológicas. Los geles duros se asocian en fases

cúbicas de micelas esféricas, mientras que los geles suaves presentan fases laminares o cilíndricas empacadas hexagonalmente [11].

1.4.3 Copolímeros sólidos

La estructura de copolímeros en bloque en estado líquido (fundidos) presenta el fenómeno de vitrificación (cuando las fases ordenadas de un copolímero en bloque en estado líquido se enfrían por debajo de su temperatura de transición vítrea). Los mecanismos fundamentales de la transición vítrea son similares a aquéllos que constituyen a los homopolímeros. Así hay pequeñas diferencias físicas asociadas con la formación de fases sólidas para copolímeros en bloque vítreos. En contraste la cristalización de uno o ambos componentes de un copolímero en bloque es acompañado por cambios estructurales y dinámicos profundos. El proceso fundamental en la cristalización de cadenas en un copolímero en bloque es el cambio en la conformación del bloque, es decir la adopción de una estructura extendida o plegada en lugar de una conformación al azar como se presenta en estado líquido, ver Figura 6.

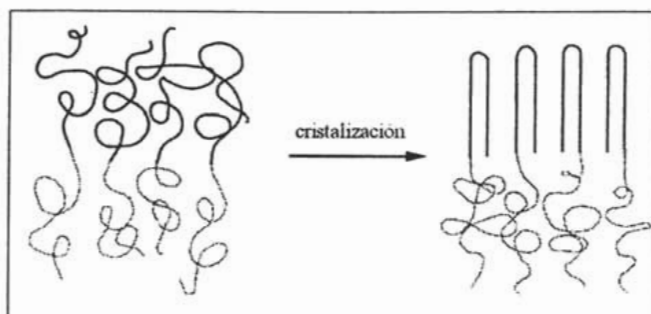


Figura 6. Conformación del estado líquido en un copolímero en bloque.

Si hay miscibilidad y ambos bloques son amorfos se presenta la microsegregación y pueden existir dos estados condensados ya que la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada bloque es diferente. Si la vitrificación se realiza muy rápidamente no hay separación en microfases pero el sistema por debajo de las T_g es metaestable un ejemplo es el sistema estireno-butadieno donde la T_g de uno de los componentes es aproximadamente de -40 C y el otro es de 100 C .

La cristalización de sistemas líquidos conduce a menudo a distintas estructuras (normalmente laminares), con periodicidades diferentes. La cristalización de sistemas en solución puede conducir a estructuras cristalinas no laminares, aunque éstos pueden presentar morfologías fuera del equilibrio. Además de la formación de cadenas extendidas o plegadas, la cristalización puede

generar cambios de orientación en las cadenas. Por ejemplo, cadenas plegadas con tallos paralelos a la interfase laminar se han observado para copolímeros en bloque que contienen poli(etileno) [11].

1.4.4 Mezclas de polímeros y copolímeros.

Se han estudiado varias clases de mezclas de polímeros que contienen copolímeros en bloque: 1) mezcla binaria de un copolímero en bloque con un homopolímero, 2) mezcla ternaria de un copolímero en bloque con dos homopolímeros y 3) mezcla de dos copolímeros en bloque. En una mezcla del tipo (1) entre un homopolímero y un copolímero dibloque AB, la interacción entre la separación de la microfase y la macrofase se controla principalmente por la longitud relativa de las cadenas poliméricas, a parte de la composición de la mezcla. Aquí la cadena de los homopolímeros es más cortas que la de los bloques, por lo que tienden a ser solubilizadas dentro del dominio correspondiente en una estructura de microfase separada. Cuando el peso molecular del homopolímero se incrementa hasta igualar el peso molecular del copolímero en bloque, el homopolímero tiende a localizarse hacia el centro del dominio correspondiente. Para homopolímeros de alto peso molecular, la separación en macro fases llega a ser frecuente. En una mezcla de homopolímeros inmiscibles, la separación en macro fases es favorecida al descender la temperatura en la mezcla. Además un copolímero en bloque conduce a una competencia entre la separación de la macrofase y la separación de la microfase del copolímero. Desde un punto de vista práctico, la adición de copolímeros en bloque puede usarse para suprimir la separación de la fase o pseudo compatibilizar los homopolímeros no miscibles. De hecho, esta es una de las aplicaciones principales de los copolímeros en bloque. La compatibilización es el resultado de la reducción de la tensión interfacial que acompaña a la segregación de copolímeros en bloque a la interfase. El efecto de competencia entre la separación de la macrofase y la microfase conduce a una fenomenología crítica y se explicará más a detalle en la sección 1.6.4.

1.5 Separación en microfases y la morfología

Cuando se mezclan dos polímeros, el resultado es la separación en fases del sistema, debido a que domina la interacción molecular repulsiva entre los componentes (es decir la incompatibilidad química entre los polímeros [14]). Desde el punto de vista termodinámico la miscibilidad total en una mezcla de dos polímeros requiere que se cumpla la siguiente condición:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1.1)$$

donde ΔG_m , ΔH_m y ΔS_m representan la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía de mezclado respectivamente. Generalmente, ΔH_m y $T\Delta S_m$ son positivos para cada homopolímero. El valor de $T\Delta S_m$ es siempre positivo puesto que hay un aumento de la entropía por el mezclado. Por lo tanto el signo de ΔG_m depende siempre del valor de la entalpía de mezclado ΔH_m respecto a $T\Delta S_m$. El calor de mezclado es en polímeros generalmente positivo lo cual no favorece el mezclado. Por lo tanto, los homopolímeros se mezclan para formar una sola fase solamente si la contribución entrópica para liberar energía excede a la contribución entálpica, es decir;

$$\Delta H_m < T\Delta S_m \quad (1.2)$$

La teoría de Flory y Huggins para la entalpía de mezclado se aplica a las mezclas de polímeros, lo que proporciona una estimación aproximada de la miscibilidad en el sistema. La entropía y la entalpía de mezclado de dos homopolímeros están dadas por: [15]:

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -k[n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2] \\ \Delta H_m &= kT\chi_{12}N\Phi_1\Phi_2 \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde Φ_i es la fracción del volumen del polímero, $N = n_1 + n_2$ es el número total de moléculas ó grado de polimerización del polímero en la mezcla y χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins a veces referido como parámetro de interacción segmental. Por lo tanto, la contribución entálpica y entrópica para la energía libre de mezclado depende de estos dos términos.

La termodinámica de la separación en fases de mezclas de polímeros es aplicable también a los copolímeros en bloque. El comportamiento de la fase de un copolímero en bloque de dos componentes AB, está determinado por tres factores experimentalmente controlables [16, 17]:

- i) El grado de polimerización N .
- ii) La arquitectura de los copolímeros en bloque lineales (dibloque, tribloque, multibloque), en bloques (en forma de estrella, ó de H, injertados, escalera) por nombrar algunos y la composición (fracción en volumen).
- iii) El parámetro de interacción χ segmento-segmento A-B.

Los primeros dos factores son regulados por medio de la estequiometría, cinética y método de polimerización y afectan la entropía configuracional (orientación de las unidades repetitivas, por ejemplo: isotáctica, atáctica, sindiotáctica, cis y trans) y translacional (movimiento de las cadenas), mientras que la magnitud de χ (en gran parte entálpica) esta determinado por la selección de los pares de monómeros A-B y tienen una dependencia con la temperatura dada por:

$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (1.4)$$

donde α y β son constantes dependientes de la composición y arquitectura del copolímero en bloque. En el estado de equilibrio, la conformación (forma que adoptan las macromoléculas en el espacio) de las cadenas del copolímero en bloque asumen la energía libre más baja. Incrementando el parámetro χ (es decir, bajando la temperatura), se favorece una reducción en los contactos de los monómeros A y B. Si el valor del grado de polimerización N es suficientemente grande, se genera una pérdida de entropía translacional y configuracional por el ordenamiento de la composición local. La segregación local representa la separación de la microfase en el copolímero en bloque. Alternativamente, si χ o N disminuyen, el factor entrópico dominará, conduciendo a una fase desordenada. La magnitud de segregación del copolímero se expresa usando el parámetro χN y se denomina parámetro interacción reducido [16,17]. Cuando χN se incrementa, estructuras de microfase separadas evolucionan en el sistema. Este fenómeno se llama transición de separación de microfase (MST) o transición orden-desorden (ODT) [18]. Para un copolímero dibloque simétrico ($f = 0.5$, donde f es la fracción de composición de uno de los componentes) la transición ocurre cuando $\chi N \approx 10.5$ [20-22]. Para valores de χN por encima de 10.5 diversas estructuras ordenadas se forman en el estado líquido. Estas estructuras son llamadas *estructuras de microfase separadas* (MSS) ver el diagrama de fases (Figura A-2 del Anexo A) el cual esta construido graficando el parámetro χN en función de la fracción de composición.

Para los diagramas de fase de copolímeros en bloque se han propuesto dos regímenes, como se ilustra en la Figura 7. Para $\chi N \ll 1$, un copolímero fundido es desordenado y la interacción A-B es

baja, a tal grado que las cadenas individuales adoptan una estadística Gaussiana imperturbable. El perfil de composición es sinusoidal (Figura 7a) y la escala de periodicidad L del dominio se establece como [19,20]:

$$L \propto R_g \propto aN^{1/2} \quad (1.5)$$

donde a es la longitud del segmento característico; R_g y N son el radio de giro de la molécula del copolímero y el grado de polimerización, respectivamente. Este comportamiento es llamado *límite de segregación débil* (WSL) y los copolímeros que exhiben esta conducta se caracterizan por tener una interfase ancha debido al incremento de la fase de mezclado. Cerca de este régimen, se predicen transiciones orden-orden termotrópicas. Se permite una transición termo reversible de la morfología en la porción superior del diagrama de fase (ver anexo A, Figura A-2). Cuando el valor de N es mayor a 10, se forman dominios casi puros de A y B. La conformación de cadena es, en este caso, Gaussiana no muy grande (conformación de cadena lineal). Este comportamiento se llama *límite de segregación fuerte* (SSL). La interfase entre microdominios constitutivos en sistemas fuertemente segregados es absolutamente estrecho (del orden de 1 nm) con el perfil de composición del monómero semejante a un escalón agudo (Figura 7b). En este régimen las transiciones termotrópica orden-orden (OOT) no son esperadas. Los límites de las diversas microfases se esperaran a ser verticales. La energía de interacción asociada con los contactos A-B se localiza en las regiones interfaciales; el sistema tiende a reducir al mínimo el área total de la interfase disminuyendo los contactos energéticamente desfavorables, pero lo hace bajo las restricciones de incompresibilidad y causan la disminución de la entropía de las conformaciones de cadena extendidas. Estas fuerzas de oposición conducen a configuraciones de cadena perturbada, y la periodicidad L puede ser escalada como [11,20]:

$$L \propto R_g \propto aN^{2/3} \chi^{1/6} \quad (1.6)$$

Una amplia variedad de microestructuras se desarrollan en los sistemas copolímero en bloque sobre la separación de la microfase (SM). El proceso de SM es el resultado de dos efectos competentes. En primer lugar, los bloques diferentes prefieren segregarse debido a su incompatibilidad química inherente. La extensión espacial de la separación de la fase está limitada, por la conectividad de los bloques impuestos por la arquitectura de las moléculas. Como un compromiso de ambos efectos, las microestructuras periódicas evolucionan. La geometría de la estructura de microfase separada es por lo tanto, muy sensible a la naturaleza química y a la estructura molecular del copolímero así como a

su composición total. A diferencia de las microfases separadas de copolímeros en bloque, el diámetro del dominio en la fase separada de la mezcla de polímeros son de varios cientos de nanómetros y la morfología es independiente de los detalles característicos de las moléculas [15, 20].

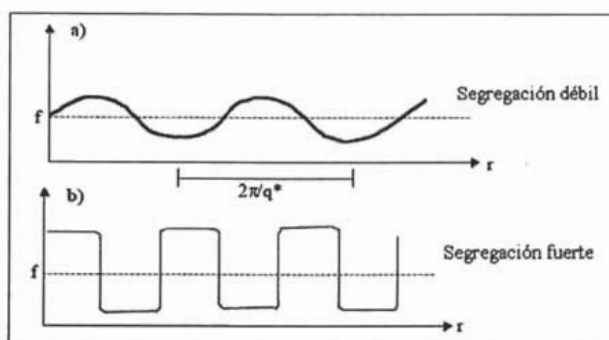


Figura 7. Comparación de los perfiles de composiciones unidimensionales característicos; a) WSL y b) SSL [11, 13, 20].

Uno de los factores más importantes que determinan la morfología de la fase en los copolímeros en bloque es su composición. Esto se entiende fácilmente ya que la forma de la interfase polímero/polímero varía con la longitud de la cadena relativa del polímero componente. Un copolímero dibloque AB de composición simétrica forma una interfase plana como se muestra en la Figura 8 (a).

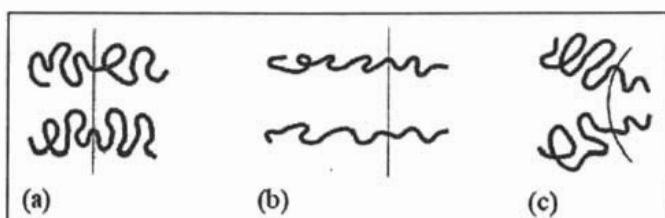


Figura 8. Representación esquemática de la conformación de cadena en el estado de separación de microfase; a) interfases planas estables de un copolímero dibloque AB de composición simétrica es decir. $\Phi_A = \Phi_B$, b) interfases planas inestables en el caso $\Phi_A > \Phi_B$ y c) interfase curva estable en el caso de $\Phi_A \gg \Phi_B$ [17].

A medida que la fracción volumen de un componente continúa aumentando (es decir de A) en relación con la del otro componente (es decir, la composición del copolímero se hace asimétrico) es probable que una interfase curva se forme debido a que las cadenas de A se estiran lo suficientemente que impide la formación de una interfase plana (Figura 8(b)). En este caso la pérdida de entropía conformacional del componente principal (A) es demasiado alta. Por lo tanto,

las cadenas de A tienden a expandirse a lo largo de la dirección paralela a la interfase para adquirir entropía conformacional bajo la condición de que las densidades de segmentos en ambas cadenas bloque tienen que mantenerse constantes y deben ser iguales a las densidades del bulto de los homopolímeros. Por lo tanto la interfase llega a ser convexa hacia el componente minoritario, Figura 8(c). Este efecto de la curvatura en la interfase se hace más pronunciado conforme la composición del copolímero en bloque se hace más asimétrica. Las variaciones morfológicas con la composición observada para un copolímero en bloque de dos componentes se muestran en la Figura 9 [21].

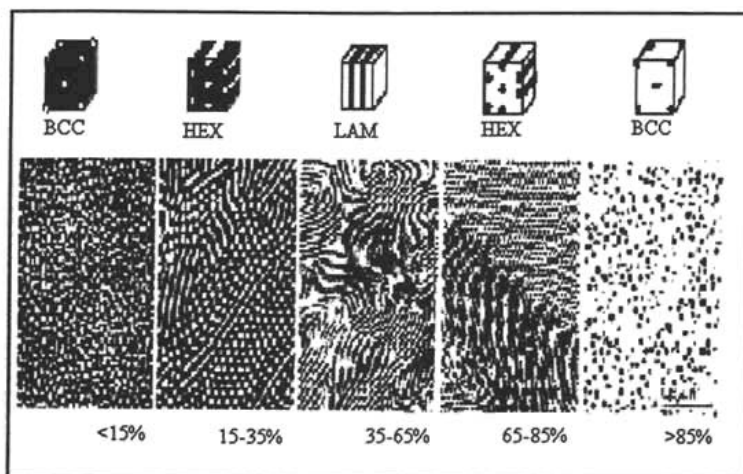


Figura 9. Imágenes TEM, muestran la morfología clásica de copolímeros en bloque, ejemplos observados en un sistema dibloque PS-PI (A = PS y B = PI). [21].

Los copolímeros en bloque más asimétricos poseen una morfología que comprenden a cuerpos centrados bicontinuos (BCC) o esferas del componente minoritario dispersado en la matriz del componente principal o mayoritario. Cuando la fracción de volumen del componente minoritario incrementa, morfologías de cilindros empacados hexagonalmente (HPC ó HEX) del componente minoritario en la matriz del componente mayoritario evoluciona. El copolímero en bloque simétrico exhibe una morfología laminar (LAM) que consiste de capas alternadas de los componentes. Con el incremento de la fracción en volumen del componente A, las morfologías evolucionan en orden inverso (es decir cilindros hexagonales de B en matriz de A y esferas en la matriz de A) [19]. En el límite de segregación fuerte, la siguiente secuencia de fases fue reportada por Bates y Fredrickson en 1990 [13], para los copolímeros dibloque de poli(estireno)-poli(isopreno)PS-PI en función de la fracción de composición de poliestireno: $f_{PS} < 0.17$, BCC; $0.17 < f_{PS} < 0.28$, Hex.; $0.28 < f_{PS} < 0.34$, Giroidal, $0.34 < f_{PS} < 0.62$, Lam, $0.62 < f_{PS} < 0.66$, Giroidal, $0.66 < f_{PS} < 0.77$, Hex, $f_{PS} > 0.77$, BCC. El diagrama de fases que se presenta en el anexo A, Figura A-2 fue construido con datos

experimentales de una serie de copolímeros dibloque de poli(estireno)-poli(isopreno). Las morfologías que se ilustran en la Figura 9 son clásicas y fueron verificadas experimentalmente por Khandapur et al. 1995 [22], donde se puede observar un desplazamiento de los intervalos obtenidos anteriormente por Bates y Fredrickson. Recientemente, nuevas morfologías bicontinuas se han descubierto en los copolímeros dibloque de PS-PI y en copolímeros tipo estrella llamadas morfologías bicontinuas doble diamante (OBBD) ó girodales [24]. Estructuras de capas perforadas hexagonales (HPL) y estructuras laminares moduladas hexagonalmente (HML) se han estudiado en varios sistemas de copolímeros dibloque tanto experimental como teóricamente. Los resultados experimentales indican que la fase HML es transitoria, y la fase HPL es metaestable. En contraste, la morfología giroidal se ha identificado como una de las fases mas estables que consiste de redes tetragonales interpenetradas de la fase minoritaria dispersada en la matriz de la fase continua tridimensional [25]. Un número de morfologías poco convencionales fueron observadas por Mogi et al. [26] y Hashimoto et al. [27] así como Stadler y colaboradores [28] en copolímeros tribloque ABC lo que abre un nuevo potencial para controlar propiedades de éstos materiales nanoestructurados, algunas de estas morfologías se muestran en la Figura 10.

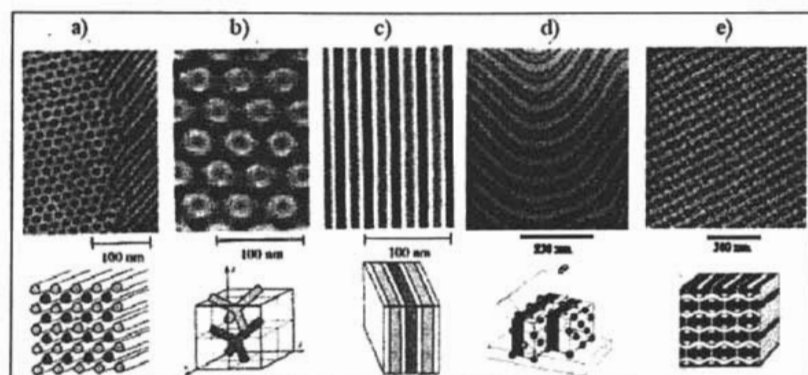


Figura 10. Representación esquemática de algunas nuevas morfologías descubiertas en copolímeros tribloque ABC; a) cilindros tetragonales, b) estructura OTDD, c) estructura laminar de tres fases distintas, d) esferas entre láminas y e) morfología con patrones tejidos; a-c son de Mogi et al. [26] y d-e son de Stadler et al. [28].

La existencia de una variedad más rica de morfología en copolímeros dibloque AB y tribloque ABC es atribuible a la presencia de más parámetros de interacción (χ_{AB} , χ_{AC} , χ_{CA}) y los rasgos morfológicos son complicados a menudo y difíciles de interpretar físicamente [26]. Estos estudios demuestran que estructuras completamente diferentes son formadas en copolímeros tribloque ABC dependiendo de la composición y de la interacción relativas entre los componentes. Morfologías más complejas han sido predichas recientemente en copolímeros multibloques de tres componentes

por Drolet y Fredrickson [29] y Bohbot-Raviv [30] usando cálculos de campo auto-consistente (SCF) que deben todavía ser confirmadas experimentalmente.

1.6 Control de la morfología vía la modificación en la arquitectura

El desarrollo del método de polimerización radicalica viviente ha permitido diseñar moléculas de copolímeros en bloque con arquitecturas bien definidas. Las cadenas del copolímero en bloque pueden extenderse de moléculas lineales de dos componentes simples a cadenas radiales y ramificadas multicomponentes (estrella, injertado, con brazos). La modificación de la arquitectura (que incluye la modificación de la interfase, la topología de cadena y la simetría del bloque) puede conducir a una desviación significativa en la morfología de los copolímeros en bloque. Algunas de las estrategias adoptadas se esbozan brevemente a continuación con especial referencia a los sistemas de dos y tres componentes.

1.6.1 Variación de la topología de cadena

Esta estrategia consiste en combinar las diferentes topologías de las cadenas en bloque: lineales (dibloque, tribloque, multibloques), radiales (estrella simple, estrella con micro brazos), copolímeros injertados. Hadjichristidis et al. [31], han sintetizado una amplia gama de copolímeros en bloque injertado, y han estudiado sus morfologías. Ellos han observado cambios pronunciados en el comportamiento de la fase de los copolímeros en bloque injertados con respecto a los copolímeros dibloque correspondiente. Por ejemplo, la morfología laminar fue observada en un copolímero en bloque tipo estrella de tres brazos de PS/PI/PB en un intervalo de composición en la cual una morfología cilíndrica es esperada para un copolímero dibloque que tiene una composición equivalente. La discrepancia en el comportamiento de la fase se ha explicado en base a su limitación de empaquetamiento. Puesto que ambas cadenas elastoméricas emanan de un punto común de intersección en este copolímero tipo estrella, las cadenas tienden a eludir su estiramiento (y alcanzar entropía máxima posible) por relajación y formación de una interfase curva [32]. Observaciones experimentales de copolímeros en bloque tipo estrella con estructuras de malla por Hashimoto et al. [33], laminillas (no exactamente laminares) por Yamaoka [34] y estructuras bicontinuas (identificadas posteriormente como giroidales), en un intervalo de composición específico para la morfología cilíndrica en un copolímero dibloque lineal son evidencias adicionales que justifican la influencia de la topología de la cadena en su comportamiento de la fase. Con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, arquitecturas más complejas comenzaron a surgir, lo que,

alternadamente, inspiró nuevos estudios teóricos del efecto de la arquitectura molecular en el comportamiento morfológico. Milner et al. [35] calcularon el diagrama de fase de copolímeros en bloque asimétricos tipo estrella con micro brazos y demostró que la estabilidad para una morfología particular cambia dramáticamente en función de la arquitectura del copolímero en bloque.

1.6.2 Asimetría de bloques

Otra forma de controlar la morfología en estos materiales es controlando la asimetría de los bloques. Los copolímeros del tipo A_1BA_2 presentan estructuras en bloque asimétricos (donde A y B son bloques vítreos y elásticos respectivamente; y el peso molecular de M_{A1} y $M_{A2} \neq 1$). Se observa tanto experimental como teóricamente que la asimetría en la longitud de los bloques causa una significativa desviación en la morfología, [36,37]. Se ha demostrado que las regiones de estabilidad de la fase en copolímeros injertados, tribloque asimétricos, multibloque lineales y copolímeros poli-injertados cambian con respecto al diagrama de fase de copolímeros dibloque [38]. Mayes y Olvera han extendido la teoría de Leibler a los copolímeros tribloque asimétricos y copolímeros en bloque más complejos (estrella $(AB)_n$) y generalizaron la influencia de la asimetría como razón para los diagramas de fase asimétricos. Demostraron que los diagramas de fase de los copolímeros tribloque ABA son altamente asimétricos [39]. La fracción de composición ó fracción volumen de un componente (f), en la cual ocurren las transiciones de fases desordenada a laminar, esta en función del parámetro de simetría. Los puntos de transiciones continuos pueden cambiar también en los copolímeros en bloque tipo estrella dependiendo del número de brazos. En los copolímero dibloque AB, la transición directa de la fase desordenada a la fase laminar ocurre a $f = 0.5$, una transición de la fase desordenada a la hexagonal y después a la fase laminar fue predicha para un copolímero tribloque asimétrico del tipo ABA a la misma composición que en el dibloque (parámetro asimétrico, $\tau = N_{A1} / N_{A1} + N_{A2} = 0.5$). Para un copolímero tribloque asimétrico ABA a $\chi N = 19$ ($\tau = 0,50$), donde en el estado líquido está desordenado a $f = 0.40$, mientras se predice tener una fase hexagonal a $f = 0.60$ (Figura 11a). Por lo tanto, para un copolímero tribloque asimétrico, zonas de estabilidad BCC y hexagonales se predicen (por ejemplo, $\tau = 0,25$, Figura 11b).

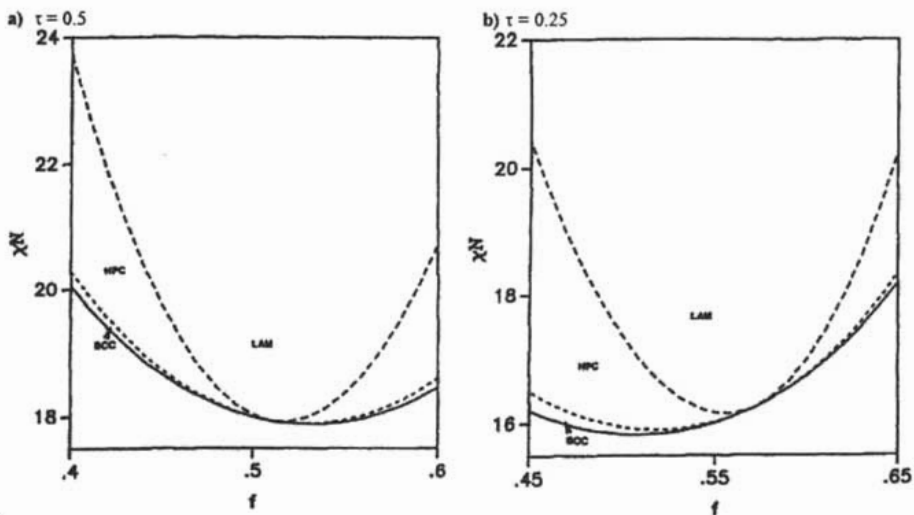


Figura 11. Diagrama de fase de Landau para un copolímero tribloque asimétrico ABA con a) $\tau = 0.5$ y b) $\tau = 0.25$ [40,41].

La asimetría de los diagramas de fase en los copolímeros tribloque ABA se explican como sigue; a una $f_A = 0.40$ y $f_B = 0.60$, es entrópicamente más difícil confinar dos bloques de A en un solo dominio de B, es decir, como la matriz componente, el bloque central de B debe deformarse para acomodar a los bloques externos de A en dominios de A. Por lo tanto, en el fundido tienden a un estado desordenado.

1.6.3 Modificación Interfacial

La introducción de una cadena de homopolímero entre los bloques incompatibles puede modificar el comportamiento de la fase de los copolímeros en bloque y por lo tanto su morfología. Estudios recientes han demostrado que la presencia de cadenas anexadas entre los bloques incompatibles da lugar a interfaces más extensas [42]. En un estudio sistemático, Gronski et al. [43] determinaron el grosor de la interfase en una serie de copolímeros dibloque estireno/butadieno en función de longitud de la cadena de homopolímero y observaron una interfase ensanchada (interfase extendida) con el incremento en la longitud de la cadena. Han observado tres fases en un sistema copolímero dibloque AB. Al modificar a los copolímeros dibloque de estireno/isopreno se observan cambios en la tensión interfacial lo que influye fuertemente en las dimensiones de los dominios. Actualmente se esta investigando la modificación en la interfase y su comportamiento junto con las propiedades mecánicas de los copolímeros en bloque.

1.6.4 Mezclas de copolímeros en bloque con homopolímeros

Una de las formas más importantes para controlar la morfología en estos materiales es mezclando homopolímeros en el sistema. Un copolímero en bloque de dos componentes puede mezclarse con un homopolímero, el cual pueden ser idéntico con uno de los bloques constitutivos del copolímero o con homopolímeros químicamente diferentes a los bloques del copolímero. La longitud de la cadena del homopolímero comparada al del copolímero en bloque gobierna el comportamiento de la fase en la mezcla binaria. Hay una relación entre la separación de la microfase y la separación de la macrofase, donde el efecto dependerá de la composición de la mezcla. Hashimoto et al. [44], han explorado el comportamiento de la fase en mezclas binarias de copolímeros dibloque de estireno/isopreno y homopolímeros, donde varían el peso molecular del homopolímero, composición de la mezcla, arquitectura del copolímero en bloque (dibloque AB o tribloque ABA) y el uso de homopolímeros que tienen diferente interacción con el copolímero en bloque. Para las mezclas de copolímeros en bloque y el homopolímero de estireno (hPS) se han identificado tres regiones dependiendo del grado de polimerización del homopolímero de estireno (N_{hPS}) y del copolímero en bloque ($N_{PS-bloque}$) con igual composición del bloque de poliestireno:

i) si $N_{hPS} < N_{PS-bloque}$, las moléculas de hPS tienden a solubilizarse selectivamente en el dominio de poliestireno de la microfase separada del copolímero y es débilmente segregada hacia el dominio central conduciendo a un incremento en el área interfacial por bloque, generando un engrosamiento del bloque de poliestireno. Esto, alternadamente, puede conducir a un cambio en la morfología (ver Figura 12). Esta región se conoce como “cepillo húmedo” debido a que las cadenas del copolímero en el régimen de segregación débil pueden ser consideradas a ser tipo cepillos poliméricos y en este caso son húmedos por la penetración de las cadenas del homopolímero.

ii) si $N_{hPS} \approx N_{PS-bloque}$, el hPS todavía se solubiliza selectivamente en los dominios de poliestireno del copolímero en bloque de microfases separadas. Las moléculas de hPS tienden a localizarse en el centro de los dominios del poliestireno. Por lo tanto, el área interfacial no se afecta significativamente y las conformaciones de las otras cadenas componentes no son perturbadas significativamente. En esta región de “cepillo seco” las cadenas bloque de PS no se engrosan perceptiblemente.

iii) si $N_{hPS} > N_{PS-bloque}$, la separación del macrofase se lleva a cabo dando lugar a la formación de partículas de hPS en la matriz microfase-separada del copolímero o viceversa.

Transiciones de fases laminares de un copolímero dibloque de PS-PI a cilíndricas y posteriormente a estructuras esféricas fueron observadas por Hashimoto [44] en la adición de hPS. Estos cambios morfológicos se han explicado en base a los cambios en la curvatura interfacial y densidad de empaquetamiento ver Figura 12. La adición de las cadenas de hPS genera engrosamiento en el bloque de PS del copolímero. Esto conduce a diferencias en la densidad segmental en la fase de PS y PI. Para conservar las densidades, el bloque de PS debe estirarse y/o el bloque de PI debe contraerse (Figura 12(b)). Sin embargo, una alternativa es curvar la interfase que pone al PS en su lado convexo (Figura 12(c)).

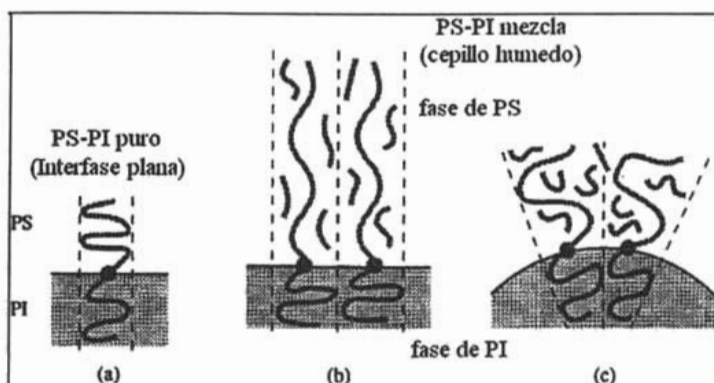


Figura 12. Ilustración esquemática del empaquetamiento de cadena: a) cadenas de copolímero dibloque PS-PI con una fracción simétrica de volumen, formando interfase plana, b) engrosamiento laminar de PS por la solubilidad uniforme de las moléculas de hPS causando estiramiento de las cadenas de PS-bloque y/o compresión de las cadenas de bloque de PI dando por resultado una disminución de la entropía conformacional, c) un interfaz curva se forma alternativamente para ganar entropía esto implica la modificación de la morfología. [45].

1.7 Propiedades mecánicas de copolímeros en bloque.

Las propiedades mecánicas de los polímeros son de interés en todas las aplicaciones donde los polímeros se utilizan como materiales estructurales. El comportamiento mecánico implica la deformación de un material bajo influencia de fuerzas aplicadas. Cuando una fuerza mecánica se aplica a un material, la deformación de este material se describe en términos de su comportamiento de tensión-esfuerzo. El comportamiento tensión-esfuerzo cuantifica la tensión (carga mecánica) σ que se requiere para alcanzar cierta cantidad de esfuerzo (deformación o desplazamiento) ϵ [46]. Diversos modos de prueba se pueden utilizar para medir las propiedades mecánicas de los polímeros. La tensión uniaxial, compresión uniaxial, compresión de esfuerzo plano y corte son las más importantes. Cada modo de prueba crea diferentes estados de tensión a lo largo de los tres ejes

principales del material durante la deformación. Varios tipos generales de comportamiento de tensión-esfuerzo son exhibidos, dependiendo de las características intrínsecas del material, condiciones de preparación y condiciones de prueba. Las propiedades mecánicas son descritas por el comportamiento que sufren estos materiales bajo tensiones pequeñas, es decir por los módulos y por el cambio en volumen que experimenta un material cuando se deforma esto se denomina la relación de Poisson (ν), la cual se presenta en la ecuación (1.7)

$$-\nu\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z \quad (1.7)$$

donde la deformación ε_x es aplicada en la dirección de x y las deformaciones ε_y y ε_z son las respuestas en las direcciones y y z respectivamente ver anexo A, Figura A-3. Los módulos son las propiedades mecánicas de tensiones-pequeñas más importantes que gobiernan a los materiales poliméricos, expresan el grado de rigidez en el material y cuantifican la resistencia del material a la carga de deformación mecánica en el límite de deformaciones pequeñas infinitesimales [46,47]. Los módulos Young's (E), volumen ó bulto (B) y corte (G) nos expresan la resistencia del material a la tensión uniaxial (cuando es estirado), compresión isotrópica (presión) y a la deformación de corte (cuando es torcido) respectivamente. Cada tipo de modulo es definido en términos de la tensión σ requerida para deformar un material por un esfuerzo ε en el limite infinitesimal. Las recíprocas de los módulos se llaman complianzas (J), es una medida de la suavidad del material [48].

$$J = \frac{1}{E} \quad (1.8)$$

Por lo tanto las propiedades mecánicas de los polímeros estan controladas por los parámetros elásticos: los tres módulos y la relación de Poisson; estos cuatro parámetros se correlacionan teóricamente con la ecuación (1.9)

$$E = 3(1 - 2\nu)B = 2(1 + \nu)G \quad (1.9)$$

Si dos de ellos se conocen, los otros dos pueden ser calculados. La naturaleza del módulo depende de la naturaleza de la deformación. Los tres modos elementales más importantes de deformación y sus complianzas se presentan en la Tabla A-1 y Figura A-3 del Anexo A.

Modulo de Young's. Asume la ley de Hooke de elasticidad perfecta en el cuerpo del material, el

modulo de Young's, E, puede ser descrito como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.10)$$

donde σ y ε representa la tensión y el esfuerzo respectivamente (La tensión es definida en términos de fuerza por unidad de área). El Modulo de Young's es una medida fundamental de la rigidez del material. Valores altos implican mayor resistencia del material a ser estirado.

Modulo de Corte. En vez de estirar (o comprimir) una muestra, ésta puede estar sujeta a varios movimientos de corte o torsión (Figura A-3 del Anexo A.). La relación entre la tensión de corte f y el esfuerzo de corte s , define al módulo de corte, G:

$$G = \frac{f}{s} \quad (1.11)$$

Modulo de Volumen ó Bulto. El modulo de volumen, B, se define como:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1.12)$$

donde P es la presión hidrostática; normalmente un cuerpo tiende a contraerse en volumen cuando es expuesto a presiones externas, tal que el término $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ es negativo. El inverso del modulo de volumen es la compresibilidad ver Figura A-3 del Anexo A.

Debido a la presencia de una gran variedad de estructuras moleculares y supramoleculares, los materiales copoliméricos poseen una amplia gama de morfologías. Esto permite modificar las propiedades mecánicas alterando una o más de estas variables. Estas variables conducen a propiedades mecánicas particulares y son determinadas por los procesos que ocurren en las diferentes escalas de longitud del nivel molecular al macroscópico, como respuesta del material contra la carga mecánica externa. Estos procesos incluyen desplazamiento y separación de las cadenas, diversos fenómenos de ductilidad por encima de la ruptura, propagación y fractura [49]. Estos procesos dependen fuertemente de las diversas estructuras moleculares y morfología así como las condiciones de carga, por ejemplo; temperatura, velocidad de carga o estado de tensión según lo mencionado anteriormente. Por lo tanto, el conocimiento de los procesos micromecánicos proporciona una manera directa para diseñar materiales poliméricos con propiedades mecánicas mejoradas [49]. La combinación de polímeros son caracterizados generalmente por una estructura heterogénea o morfología. Algunos de estos detalles estructurales desempeñan un papel decisivo en la determinación del comportamiento mecánico y micromecánico de polímeros. La optimización de

estas estructuras conduce a micromecanismos óptimos. Por lo tanto las estructuras moleculares básicas determinan las propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Dinámica molecular en la actualidad

La dinámica molecular (MD) es una importante herramienta que permite modelar el comportamiento dinámico microscópico para predecir las propiedades macroscópicas de diversos sistemas como son: gases, líquidos, sólidos, superficies y polímeros. En recientes estudios teóricos de sistemas poliméricos se ha utilizado la dinámica molecular; lo cual ha permitido entender el comportamiento del estado condensado usando computadoras de alto desempeño [50]. En esta sección se presenta una breve descripción del método utilizado para la simulación y modelación de los sistemas en estudio por dinámica molecular.

En una simulación de dinámica molecular (MD), las ecuaciones clásicas de movimiento gobiernan la evolución temporal de un sistema macroscópico constituido por muchos cuerpos, estas se resuelven numéricamente conforme a las condiciones límite apropiadas para la geometría o simetría del sistema. La MD se fundamenta en principios de mecánica clásica y proporciona una ventana para estudiar el comportamiento dinámico de las moléculas las cuales constituyen un sistema específico. De esta información, mecanismos como la transferencia de masa y la energía pueden ser “observados” junto con las propiedades dinámicas, tales como espectros de absorción, constantes de velocidad y propiedades de transporte.

2.1.1 Mecánica Hamiltoniana

En un sistema de N partículas que se mueven bajo la influencia de fuerzas internas que actúan entre ellas, las posiciones espaciales de las partículas en función del tiempo están denotadas por $r_1(t), \dots, r_N(t)$, y sus velocidades por $v_1(t), \dots, v_N(t)$. Y las fuerzas se especifican por; F_1, \dots, F_N , en las N partículas, el movimiento clásico del sistema está determinado por la segunda ley de Newton.

$$m_i \ddot{r}_i = F_i \quad (2.1)$$

donde m_1, \dots, m_N son las masas de las N partículas. Puesto que la fuerza en cada partícula es una función de todas las posiciones variables de N , $F_i = F_i(r_1, \dots, r_N)$. Una solución de la ecuación (2.1) se obtiene eligiendo un sistema de condiciones iniciales, $\{r_1(0), \dots, r_N(0), v_1(0), \dots, v_N(0)\}$. Las ecuaciones de Newton determinan completamente el conjunto total de posiciones y velocidades en función del tiempo y especifican así el estado clásico del sistema en el tiempo (t) [50].

Un cálculo de MD, por lo tanto, emplea un procedimiento numérico iterativo, llamado integrador numérico o mapa para obtener una solución numérica [50]. La exactitud de esta solución está determinada por el tiempo de discretización, Δt , designado como el paso del tiempo. En la mayoría de los casos, las fuerzas, $F_i(r_1, \dots, r_N)$, son funciones no lineales de la posición, de tal manera, que si la solución verdadera puede ser obtenida para una opción dada de condiciones iniciales, la solución numérica tendrá poca semejanza a la inicial después de bastantes iteraciones del mapa. Esto es debido en gran parte al hecho de que las condiciones iniciales se pueden especificar solamente dentro de una precisión finita para el cálculo numérico. En sistemas grandes con fuerzas altamente no lineales, pequeñas diferencias entre dos conjuntos de condiciones iniciales conducen a una divergencia en la trayectoria conforme el tiempo aumenta. Sin embargo, la solución numérica es estadísticamente equivalente a la solución verdadera dentro de un error limitado, y esto es suficiente para asegurar que los observables físicos son obtenidos en promedio [50].

Para demostrar las condiciones que se necesitan para la equivalencia estadística de las soluciones numérica y verdadera para las ecuaciones de movimiento, es conveniente modificar la ecuación (2.1) en la forma hamiltoniana. El hamiltoniano para un sistema de N -partículas sujeto solamente a interacciones entre partículas es:

$$H(p, r) \equiv H(p_1, \dots, p_N, r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + u(r_1, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

donde p_1, \dots, p_N son los momentos de las partículas definidas por $p_i = m_i v_i$ y $U(r_1, \dots, r_N)$ es el potencial entre partículas, en términos de la cual las fuerzas son dadas por:

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (2.3)$$

De la ecuación de movimiento (2.1) se puede derivar la ecuación (2.2) de acuerdo a las ecuaciones de Hamilton,

$$\begin{aligned} \dot{r}_i &= \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{P_i}{m_i} \\ \dot{P}_i &= \frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial U}{\partial r_i} = F(r_1, \dots, r_N) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Por lo tanto, el estado clásico de un sistema en un instante de tiempo puede determinarse especificando el conjunto completo de posiciones y momentos de las partículas correspondientes. Alternativamente, podemos reunir el sistema completo de posiciones y momentos en un solo vector $x = (p_1, \dots, p_N, r_1, \dots, r_N)$, llamado vector de espacio de fase, el cuál existe en una fase $2dN$ -dimensional. Un estado clásico del sistema corresponde a un solo punto en el espacio de fase. El espacio de fase es así la unión de todos los estados clásicos posibles de un sistema. Dos características importantes en las ecuaciones del movimiento deben cumplirse. Una es que deben ser reversibles en el tiempo, es decir, toman la misma forma cuando la transformación se hace de $t \rightarrow -t$. La segunda característica importante de las ecuaciones de movimiento es que conservan el hamiltoniano ecuación (2.2). Esto puede comprobarse fácilmente calculando la derivada del tiempo de H y substituyendo en las ecuaciones (2.4) para las derivadas de la posición y momento:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i + \frac{\partial H}{\partial P_i} \dot{P}_i \right] = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial r_i} \frac{\partial H}{\partial P_i} - \frac{\partial H}{\partial P_i} \frac{\partial H}{\partial r_i} \right] = 0 \quad (2.5)$$

La conservación del hamiltoniano es equivalente a la conservación de la energía total del sistema y proporciona un vínculo importante entre la dinámica molecular y la mecánica estadística. La mecánica estadística se fundamenta en el concepto del ensamble de Gibbs. Es decir, muchas configuraciones microscópicas individuales de un sistema grande conducen a las mismas propiedades macroscópicas, implicando que no es necesario conocer el movimiento detallado exacto de cada partícula en un sistema para predecir sus propiedades físicas. Es suficiente hacer un promedio sobre un número grande de sistemas idénticos, cada uno en una diferente configuración microscópica; es decir, las observables macroscópicas de un sistema se formulan en términos de los promedios en los ensambles. Los ensambles estadísticos son caracterizados generalmente por valores fijos de variables termodinámicas tales como la energía, E ; temperatura, T ; presión, P ; volumen, V ; número de la partículas, N ; o potencial químico, μ . Un ensamble fundamental es el ensamble microcanónico el cual se caracteriza por el número de partículas, N ; volumen, V ; y la energía, E , constantes y se denota como el ensamble NVE. Otros ejemplos incluyen el ensamble

canónico o NVT, ensamble isobárico-isotérmico o NPT, y el ensamble gran canónico o μVT . Las variables termodinámicas que caracterizan un ensamble se pueden considerar como parámetros de control experimental que especifican las condiciones bajo las cuales se realiza un experimento.

Si consideramos un sistema de N partículas que ocupan un contenedor de volumen V y que evoluciona bajo las ecuaciones Hamiltonianas de movimiento. Según la ecuación (2.5), el Hamiltoniano será una constante, E , igual a la energía total del sistema. Además, el número de partículas y el volumen se asumen constantes. Por lo tanto, una trayectoria dinámica de este sistema generará una serie de estados clásicos que tienen N , V , y E constantes, correspondiendo a un ensamble microcanónico. Si la dinámica genera todos los estados posibles que tienen constantes N , V , y E , entonces un promedio sobre esta trayectoria producirá el mismo resultado que un promedio en un ensamble microcanónico. La condición de la conservación de energía, $H(p, r)=E$, que impone una restricción ante los estados microscópicos clásicos accesibles al sistema, define una hipersuperficie en el espacio de fase llamada la superficie de energía constante. Un sistema que evoluciona de acuerdo a las ecuaciones Hamiltonianas de movimiento quedará orientado en esta superficie. La suposición de que un sistema, dado un periodo de tiempo infinito, cubrirá totalmente la hipersuperficie de energía constante se conoce como la hipótesis ergódica. Así, bajo la hipótesis ergódica, los promedios sobre una trayectoria de un sistema que obedece las ecuaciones de Hamilton son equivalentes a los promedios sobre el ensamble microcanónico.

Si $A(p,r)$ es una función que corresponde a una observable física, entonces el promedio de A en el ensamble es:

$$\langle A \rangle = \frac{C_N}{h^{3N} \Omega(N, V, E)} \int d^N p \int_{D(V)} d^N r A(p, r) \delta(H(p, r) - E) \quad (2.6)$$

donde $\Omega(N, V, E)$ es la función de partición microcanónica dada por

$$\Omega(N, V, E) = \frac{C_N}{h^{3N}} \int d^N p \int_{D(V)} d^N r \delta(H(p, r) - E) \quad (2.7)$$

Aquí, h es constante de Planck y C_N es un factor combinatorio general. La ecuación (2.7) es un dispositivo para “contar” el número de estados microscópicos de un sistema que obedecen la condición $H(p,r) = E$ para un número dado de partículas N y volumen V en un área de superficie específica. La integración sobre las N posiciones cartesianas esta restringido por el dominio espacial $D(V)$ definido por los limites del área específica, mientras que la integral del momento está sin

restricción. El promedio de una observable, A , sobre una trayectoria que atraviesa una longitud de tiempo, Γ , es dada por

$$\bar{A}_\Gamma = \frac{1}{\Gamma} \int_0^\Gamma dt A(p(t), r(t)) \quad (2.8)$$

para una trayectoria que empieza en $t=0$. La hipótesis ergódica es equivalente a la declaración:

$$\lim_{\Gamma \rightarrow \infty} \bar{A}_\Gamma = \langle A \rangle \quad (2.9)$$

El significado de equivalencia estadística entre una trayectoria numérica y la trayectoria verdadera de un sistema es claro ahora (es decir las ecuaciones de Hamilton son equivalentes a los promedios sobre el ensamble respectivo). Aunque una trayectoria numérica puede divergir en tiempo de la trayectoria verdadera, esta conservará la energía dentro una tolerancia, ΔE , generando configuraciones que pertenecen a la superficie de energía constante. Asumiendo ergodicidad, una sola trayectoria numérica puede también utilizar la ecuación (2.9) para calcular el promedio en el ensamble de un observable. Finalmente, se debe notar que las propiedades dinámicas también están definidas a través de ensambles promedios. Las funciones de correlación del tiempo son importantes debido a su relación con los coeficientes de transporte vía la teoría de respuesta lineal [51, 52]. Considere por ejemplo, una función de correlación de tiempo, $C_{AB}(t)$, entre dos observables, $A(p, r)$ y $B(p, r)$. Para calcular $C_{AB}(t)$, uno puede utilizar un conjunto de trayectorias generadas por las ecuaciones Hamiltonianas. Cualquier trayectoria esta determinada únicamente por sus condiciones iniciales. Suponiendo que las condiciones iniciales para cada trayectoria en el sistema están representadas por una función de distribución del espacio de fase al equilibrio $f(p, r)$, la función de correlación del tiempo entonces estará definida por $C_{AB}(t)$,

$$C_{AB}(t) = \frac{\int d^N p d^N r f(p, r) B(p(t), r(t))}{\int d^N p d^N r f(p, r)} \quad (2.10)$$

Una función de correlación de tiempo se puede calcular por la evolución de la trayectoria que empieza de un conjunto de condiciones iniciales haciendo posteriormente un promedio del producto $A(p, r) B(p(t), r(t))$ sobre todo el conjunto de las trayectorias en cada instante de tiempo en el ensamble microcanónico ($f(p, r) = \delta(H(p, r) - E)$).

En el límite termodinámico, todos los ensambles al equilibrio son equivalentes, y así, para sistemas grandes, una sola trayectoria se puede utilizar para generar una función de correlación del tiempo, aunque la convergencia de tal acercamiento puede ser lenta [52]. A pesar de la utilidad de la dinámica molecular Hamiltoniana, su restricción principal es clara: aunque, dadas las fuerzas correctas, la dinámica es exacta en el límite clásico; generando solamente las propiedades al equilibrio del ensamble *NVE*. Sin embargo, las condiciones microcanónicas (*NVE*) no son consistentes con las medidas experimentales bajo condiciones de temperatura y presión constante o temperatura y volumen constantes. Para describir las propiedades termodinámicas de un sistema bajo estas condiciones, es necesario generar el ensamble correspondiente. Una de las aproximaciones más fructuosas y más interesantes para generar ensambles alternativos promedio se basa en las propiedades de los sistemas dinámicos no-Hamiltonianos [50].

En general, un ensamble está definido por la función de distribución del espacio de fase $f(p,r,t) = f(x,t)$, la cual depende explícitamente del tiempo. La función de distribución del espacio de fase debe satisfacer la ecuación de Liouville, que para sistemas gobernados por la dinámica hamiltoniana es:

$$\frac{df(x,t)}{dt} = \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} + x \cdot \nabla f(x,t) = 0 \tag{2.11}$$

donde ∇ es el gradiente $2dN$ -dimensional en el espacio de fase. La ecuación de Liouville resulta de los requerimientos que la relación de cambio del número de miembros en el ensamble en un volumen arbitrario del espacio de la fase es igual al flujo de miembros a través del límite del volumen. Puede verse que la ecuación de Liouville es una declaración de conservación de f . Puesto que f es una función de distribución de probabilidad, la existencia de una ley de conservación para f implica la existencia de una medida para conservar el espacio de fase, $d\mu$. Para sistemas hamiltonianos la medida invariante es, $d\mu = dx \equiv d^N p d^N r$. En resumen, dada una función de distribución del ensamble que satisfaga la ecuación (2.11) el promedio de cualquier observable $A(x)$ puede definirse por:

$$\langle A \rangle_t = \frac{\int dx f(x,t) A(x)}{\int dx f(x,t)} \tag{2.12}$$

2.1.2 El operador de Liouville y la integración numérica

Como se mencionó en la parte de mecánica hamiltoniana una trayectoria numérica newtoniana divergirá de la verdadera trayectoria de Newton, pero la trayectoria numérica será estadísticamente equivalente a la verdadera trayectoria proporcionada si hay una tolerancia de conservación de energía definida, ΔE , para todo tiempo, t . El error en una trayectoria numérica disminuye cuando decrece el paso de tiempo, Δt . Sin embargo, a menor paso de tiempo, más iteraciones numéricas integrador/mapa se requieren para alcanzar un tiempo total t_T dado. Así, la integración numérica es un balance entre usar pasos de tiempo más grande y mantener una tolerancia de la conservación de energía aceptable ΔE . La elección de un paso de tiempo de integración está determinada por la naturaleza de las fuerzas que actúan en un sistema. En los sistemas formados por muchos cuerpos, las fuerzas surgen de las diferentes clases de interacciones interpartícula y generan movimientos a menudo bastante irregulares, disparando la escala de tiempo. Diversas aproximaciones pueden emplearse para establecer los procedimientos de integración numéricos. Las series de expansión de Taylor genera información de la posición y velocidad $\mathbf{r}_i(\Delta t)$, $\mathbf{v}_i(\Delta t)$, sobre $\Delta t = 0$, para obtener mapas útiles. Técnicas basadas en series de Taylor son apropiadas para obtener algoritmos exactos para segundo orden en tiempo (error local) para sistemas Hamiltonianos, excepto los esquemas de ordenes superiores invariablemente requiere derivadas espaciales de las fuerzas que son difíciles y su costo computacional es alto.

Una aproximación diferente se fundamenta en una nueva formulación del operador de evolución de la mecánica clásica [53,54]. Considere un sistema Hamiltoniano descrito por las ecuaciones (2.4). Estas ecuaciones pueden tener la forma general

$$\dot{x} = iLx \quad (2.13)$$

Donde x es el vector del espacio de fase e iL es el operador de Liouville dado por:

$$iL = \{ \dots, H \} \equiv \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right] = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} + F_i \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right] \quad (2.14)$$

cuya solución formal es

$$x(t) = e^{iLt} x(0) \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) es el punto de partida para la derivación de los procesos de integración numéricos. El operador unitario, $e^{(iLt)}$, es el *propagador clásico*. Su acción en $x(0)$ no puede ser determinado analíticamente para cualquier caso. Sin embargo, la solución formal a las ecuaciones de Hamilton puede usarse para generar integradores numéricos prácticos a través de la introducción de una aproximación al propagador clásico en la ecuación (2.15). Suponiendo por ejemplo, que el operador de Liouville iL puede escribirse como la suma de dos partes, $iL = iL_1 + iL_2$, tal que la acción del propagador clásico en $x(0)$ para cada parte puede ser evaluada analíticamente. El propagador clásico puede reescribirse usando el teorema de Trotter, cuyos estados son:

$$\exp(iLt) = \exp[(iL_1 + iL_2)] = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\exp\left(\frac{iL_2 t}{P}\right) \exp\left[\frac{iL_1 t}{2P}\right] \right]^P \quad (2.16)$$

Definiendo $t/P = \Delta t$ para P finitos, la aproximación

$$\begin{aligned} \exp(iL\Delta t) &\approx \exp(iL_1\Delta t/2) \exp(iL_2\Delta t) \exp(iL_1\Delta t/2) + \\ \exp(iL\Delta t) &\approx \prod_{k=1}^P \exp(iL_1\Delta t) \exp(iL_2\Delta t) \exp(iL_1\Delta t/2) \end{aligned} \quad (2.17)$$

puede hacerse, mediante un procedimiento de integración numérico que es adecuado para segundo orden en pasos de tiempo grandes.

Considerando la elección:

$$\begin{aligned} iL_1 &= \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} \\ iL_2 &= \sum_{i=1}^N F_i \cdot \frac{\partial}{\partial P_i} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Puesto que las fuerzas F_i dependen únicamente de las posiciones, el operador $\exp(iL_2\Delta t/2)$ se convierte en un operador de translación en el momento: $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + (\Delta t/2)\mathbf{F}_i(\mathbf{r})$. Similarmente, $\exp(iL_1\Delta t)$ es un operador de translación en las posiciones: $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \Delta t(\mathbf{p}_i/m_i)$. Combinando estos dos hechos permite la acción del operador en la ecuación (2.17) en el conjunto total de posiciones y momentos que se evaluarán analíticamente, conduciendo a la evolución aproximada.

$$\begin{aligned}
r_i(\Delta t) &= r_i(0) + \Delta t v_i(0) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} F_i(0) \\
v_i(\Delta t) &= v_i(0) + \frac{\Delta t}{2m_i} [F_i(0)] + F_i(\Delta t)
\end{aligned}
\tag{2.19}$$

Las ecuaciones (2.19) constituyen el integrador de velocidades de Verlet [55], el poder del operador queda en el hecho de que la misma evolución puede obtenerse por la ecuación (2.17) como un conjunto secuencial de tres pasos sin requerir la expresión de la forma cerrada de las ecuaciones (2.19). Los tres pasos son:

- (i) una velocidad de translación por una cantidad $(\Delta t/2m_i) F_i$,
- (ii) una translación de la posición por una cantidad $\Delta t v_i$ usando la velocidad obtenida en el paso i, y
- (iii) una velocidad de translación por una cantidad $(\Delta t/2m_i) F_i$ usando las fuerzas calculadas de la posición obtenida en el paso ii.

El proceso de translación a cada operador en una actualización de paso se llama *técnica de transformación directa* [56]. Una propiedad importante del mapa generado por la ecuación 2.17 es que preserva la medida del espacio de fase invariante. Esta propiedad es conocida como la propiedad simpléctica. Para un sistema hamiltoniano, la propiedad simpléctica de un mapa es equivalente a decir que su Jacobiano es unitario.

$$j(x_{\Delta t}; x_0) = \frac{\partial(x_{\Delta t}^1, \dots, x_{\Delta t}^n)}{\partial(x_0^1, \dots, x_0^n)}
\tag{2.20}$$

donde $x_{\Delta t}$ es la evolución aproximada de x_0 a $x_{t=\Delta t}$ generado por el mapa numérico.

La importancia de la propiedad simpléctica es que asegura que el error del mapa es limitado, es decir, no habrá crecimiento secular en el error de conservación de energía que afecte el comportamiento estadístico a tiempos grandes de la dinámica, proporcionando pasos de tiempo no tan grandes. Por ejemplo considere un oscilador armónico unidimensional, $H = mv^2/2 + m\omega^2 x^2/2$, para el cual el mapa en la ecuación (2.19) conserva exactamente el siguiente hamiltoniano dependiente del paso tiempo:

$$H(\Delta t) = \frac{mv^2}{1 - \theta^2(\Delta t)} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2
\tag{2.21}$$

donde $\theta(\Delta t) = \omega\Delta/2$. La diferencia entre H y el verdadero Hamiltoniano es

$$|H(\Delta t) - H| = \frac{mv^2}{2} - \frac{\theta^2(\Delta t)}{1 - \theta^2(\Delta t)} \quad (2.22)$$

Lo que demuestra que la conservación de energía está limitado rigurosamente, puesto que $H(\Delta t)$ se conserva por el mapa de velocidades de Verlet y por el intervalo de v , y por lo tanto, se restringe.

El poder de la aproximación del operador-base es que permite que métodos de integración simpléticos sean construidos fácilmente mientras que otras aproximaciones no lo hacen.

La aproximación presentada anteriormente puede extenderse a sistemas con múltiples escalas de tiempo de movimiento. El método fue presentado recientemente por Tukerman et al [57], y se fundamenta en la introducción de un sistema de referencia y una subdivisión de la fuerza, F_i :

$$\begin{aligned} F_i &= F_i^{(ref)} + F_i^{(del)} \\ F_i^{(del)} &= F_i - F_i^{(ref)} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Si el sistema de referencia se elige tal que $F_i^{(ref)}$ es una buena aproximación a la fuerza verdadera, entonces la propagación del sistema usa la fuerza de referencia con una corrección debido a la fuerza $F_i^{(del)}$ lo que conduce a un esquema eficiente y exacto. En particular, si $F_i^{(ref)}$ se toma como las fuerzas intramoleculares locales, entonces un procedimiento numérico del paso de tiempo múltiple y eficiente puede desarrollarse.

Introduciendo un paso de tiempo, ∂t , apropiado para el sistema de referencia, un operador de Liouville, $iL^{(ref)}$ y una desviación, $iL^{(del)}$, del operador verdadero de Liouville de acuerdo a:

$$\begin{aligned} iL^{(ref)} &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{P_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} + F_i^{(ref)} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right] \\ iL^{(del)} &= \sum_{i=1}^N \left[F_i^{(del)} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Tal que $iL = iL^{(ref)} + iL^{(del)}$, un propagador para el paso de tiempo Δt puede ser construido en el cual $iL^{(ref)}$ es utilizado para propagar el sistema sobre n pasos en un intervalo de tiempo δt y la corrección $iL^{(del)}$ se aplica de tal forma que el esquema es reversible en el tiempo.

$$\exp(iL\Delta t) = \exp\left(iL^{(del)} \frac{\Delta t}{2}\right) \left[\exp\left(iL_2^{(ref)} \frac{\delta t}{2}\right) \exp(iL^{(ref)} \delta t) \exp\left(iL_2^{(ref)} \frac{\delta t}{2}\right) \right]^n \exp iL^{(del)} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.25)$$

Aquí, $iL_1^{(ref)}$ e $iL_2^{(ref)}$ se definen análogamente a la ecuación (2.18) reemplazando F_i por $F_i^{(ref)}$. El operador entre corchetes corresponde a los n pasos de la propagación del sistema de referencia, usando el algoritmo de la ecuación (2.19) con un paso del tiempo δt . La corrección $\exp(iL^{(del)} \Delta t / 2)$ se aplica antes y después de la propagación del sistema de referencia, haciendo el esquema reversible en el tiempo. Este procedimiento de integración numérico se llama el método r-RESPA, [57]. La ventaja de este método es que si existe una amplia separación en la escala de tiempo, se selecciona una fuerza del sistema de referencia que será una excelente aproximación a la fuerza verdadera. Esto permitirá que n y Δt sean grandes.

Se puede extender el algoritmo r-RESPA para incorporar movimiento en más de dos escalas de tiempo. Por ejemplo, fuerzas intramoleculares, doblamiento y fuerzas torsionales lentas.

Además, las fuerzas intermoleculares se dividen en componentes de intervalo corto y largo. En este caso, las fuerzas de intervalo corto consisten de fuertes colisiones repulsivas, mientras que las fuerzas de intervalo grande tienden a decaer cuando $\pm 1/r^n$ donde $n \leq 6$. Cuando diferentes escala de tiempo están presentes, la ecuación (2.25) se generaliza para incorporar cada escala con su propio paso de tiempo [58,57]. Por ejemplo, para un sistema con tres escalas de tiempo característicos, una fuerza de referencia $F_i^{(ref)}$ y dos correcciones $F_i^{(del)}$ y $F_i^{(Del)}$ se eligen tal que $F_i = F_i^{(ref)} + F_i^{(del)} + F_i^{(Del)}$. Si los correspondientes operadores de Liouville son $iL^{(ref)}$, $iL^{(del)}$, e $iL^{(Del)}$, definidos análogamente a la ecuación (2.24) y los pasos de tiempo correspondientes son δ , Δt y ΔT respectivamente, entonces el propagador de los tres pasos de tiempo es:

$$\exp(iL\Delta T) = \exp\left(iL^{(Del)} \frac{\Delta T}{2}\right) \left\{ \exp\left(iL^{(del)} \frac{\Delta t}{2}\right) \left[\exp(iL_2^{(ref)}) \exp(iL_1^{(ref)} \delta) \exp\left(iL_2^{(ref)} \frac{\delta}{2}\right) \right]^n \exp iL^{(del)} \frac{\Delta T}{2} \right\}^m \exp iL^{(del)} \frac{\Delta T}{2} \quad (2.26)$$

Así, la corrección debido a escala de tiempo más lenta se aplica solamente a pasos de tiempo mn , y la corrección de la escala de tiempo intermedia se aplica a cada paso n . Los procedimientos numéricos anteriores disminuyen los tiempos de cómputo necesarios para realizar un cálculo de MD.

2.1.3 Modelos de Interacción Interpartícula en Dinámica Molecular

En MD se supone que las fuerzas entre las partículas son conocidas. Sin embargo, desarrollar una descripción adecuada de las interacciones interpartícula es un problema difícil actualmente. Existen varios modelos para este problema.

2.1.3.1 Campos de fuerza

Una aproximación para modelar las interacciones entre las partículas en un cálculo de MD es introducir un modelo de campo de fuerza. Un ejemplo de campo de fuerza es el COMPASS (Condensed phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) [58,59]. La forma específica para el potencial de interacción E_{pot} en el campo fuerza es:

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [K_b (b - b_0)^2 + (b - b_0)^3 + (b - b_0)^4] + \sum_\theta [H_2 (\theta - \theta_0)^2 + (\theta - \theta_0)^3 + (\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_\phi [V_1 (\phi - \phi_0)] + V_2 [1 - \cos(2\phi - \phi_0^0)] + V_3 [1 - \cos(3\phi - \phi_0^0)] + \sum_x K_x X^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) \\
 & + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_b \sum_{\theta'} F_{b\theta'} (b - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{b'} \sum_{\theta'} (b' - b'_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) + \sum_\theta \sum_{\theta'} (\theta - \theta_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_\phi \sum_{\theta'} \sum_{\theta''} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

En esta ecuación, la longitud de enlace b , el ángulo de curvatura θ , el ángulo de torsión ϕ ; distancia S ; el ángulo de torsión impropio ϕ_{imp} ; y la distancia de no enlace r_{ij} , son funciones de las coordenadas cartesianas del sistema. Los parámetros restantes; longitud de enlace de equilibrio (b_0) y constantes de fuerza de enlace (K_b), ángulo de curvatura de equilibrio (θ_0), y constantes de fuerza (K_θ), etc., son los parámetros que caracterizan el campo de fuerza. La ecuación (2.27) contiene una suma sobre los pares unidos, términos angulares y de torsión y pares de no enlace. Los términos de enlace y curvatura son funciones del oscilador armónico. El término de ángulo de torsión es una función coseno, una función mínima múltiple que permite las diferentes conformaciones (estructuras), por ejemplo, cis y trans. Las interacciones incluyen los términos Coulómbicos y de Lennard-Jones. Además, la ecuación (2.27) contiene términos angulares de torsión y Urey-Bradley (interacciones armónicas). Lo anterior permite una forma para fijar datos experimentales. El uso de

un campo de fuerza requiere imposición de una conectividad particular entre los átomos y evita el tratamiento de eventos químicos donde los enlaces se forman o se rompen.

2.2 Modelos de simulación mesoscópicos

En congresos sobre física aplicada en materia condensada, modelos de dinámica mesoscópica han recibido gran atención, debido a que estos modelos forman un nexo entre la cinética molecular y la termodinámica de sistemas en mesoescala. Muchos sistemas de interés industrial son ejemplos de materia condensada suave, por ejemplo los copolímeros, estos no son completamente sólidos ni completamente líquidos. Cuando uno analiza estos sistemas surge una escala de longitud intermedia entre la escala atómica y la escala macroscópica. Simulaciones en esta escala de longitud usando modelos simples de cuentas y resortes han sido probadas. Sorprendentemente la conducta que resulta de estos modelos muestra un comportamiento similar al establecido en muchos sistemas experimentales aún con la incorporación de interacciones hidrodinámicas. Esto indica por sí mismo que para macromoléculas como los polímeros la naturaleza química no es muy importante, pero el tiempo de vida y conexión de la estructura en el polímero sí lo son. Otro tipo de sistemas, por ejemplo, surfactantes poliméricos presentan mesofases formando mecanismos estructurales e intervalos de fases. Para estudiar estos sistemas complejos se han desarrollado en los últimos años (1993-2001) diferentes métodos de simulación mesoscópica que por su naturaleza permiten predecir estructuras morfológicas. Dentro de estas técnicas mesoscópicas se encuentra la dinámica de partícula disipativa (DPD), la cual ha sido empleada en el presente estudio de investigación.

2.2.1 Dinámica de partícula disipativa

El método de dinámica de partícula disipativa (DPD) fue introducido por Hoogerbrugge y Koelman [60,61], como una mejora a la dinámica molecular (MD) convencional para describir el comportamiento hidrodinámico de sistemas complejos constituidos por cuentas y/o partículas. Español y Warren [62], establecieron el vínculo entre el algoritmo de DPD y una ecuación diferencial estocástica para el movimiento de las partículas, de tal modo establecieron a DPD como un método válido para la simulación dinámica de partículas mesoscópicas. Recientemente Groot y Warren [63-65], relacionaron el método de DPD con la teoría de Flory-Huggins de soluciones, lo que permite estudiar sistemas macromoleculares bajo condiciones eficientes de operación y han demostrado la consistencia con la teoría de campo promedio.

2.2.1.1 Descripción de DPD

En DPD las partículas fundamentales son cuentas que representan regiones pequeñas de material en lugar de átomos y moléculas. Se establecen tres tipos de fuerza entre los pares de cuentas, cada una de las cuales conserva el número de cuenta y la velocidad lineal adquirida; una interacción armónica conservativa (fuerza conservativa, F^C), una fuerza disipativa (F^D) que representa el arrastre viscoso entre las cuentas y una fuerza aleatoria (F^R) que mantiene la entrada de energía en el sistema contra la dispersión. Todas las fuerzas de interacción son de intervalo pequeño al radio límite establecido. Para una apropiada elección de las magnitudes relativas de estas fuerzas, un sistema puede mostrar una evolución apropiada para un estado uniforme que corresponde al ensamble canónico. La integración de las ecuaciones de movimiento para las cuentas genera una trayectoria a través del espacio de fase desde la cual todas las observables termodinámicas (por ejemplo, campos de densidad, funciones de correlación) pueden calcularse de promedios convenientes.

2.2.1.2 Ecuaciones de movimiento para un sistema multicomponente

Considerando un conjunto de cuentas que interactúan recíprocamente entre sí por las fuerzas especificadas anteriormente su evolución dinámica será gobernada por las leyes de Newton:

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = v_i, \quad m \frac{\partial v_i}{\partial t} = f_i \quad (2.28)$$

donde r_i , v_i y f_i son el vector de posición, velocidad y fuerza total en la i -ésima cuenta. Por simplicidad, la masa $m_i=1$. El algoritmo básico de DPD es similar al de DM la diferencia es que en adición a la fuerza conservativa entre las partículas, la fuerza total en la partícula considera una fuerza disipativa (proporcional a la velocidad relativa de las dos cuentas) y una fuerza aleatoria (entre la cuenta y cada uno de sus vecinos), donde la fuerza total en la partícula es:

$$F_i = \sum_{i \neq j} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R) \quad (2.29)$$

donde F_i representa la suma sobre todas las cuentas dentro de una distancia r_c (interacción locales de corto alcance) de la i -ésima cuenta. La fuerza conservativa es una fuerza central repulsiva con una magnitud máxima a_{ij} :

$$F_{ij}^C = \left[a_{ij} (1 - r_{ij}) \hat{r}_{ij} \frac{\theta^{|r_{ij}| < 1}}{0 \theta^{|r_{ij}| > 1}} \right] \quad (2.30)$$

donde r_{ij} es la magnitud cuenta-cuenta del vector r_{ij} y r es el vector unitario que une las cuentas i y j . La fuerza disipativa es proporcional a la velocidad relativa de dos cuentas y actúa para reducir su momento relativo

$$F_{ij}^D = \left[\underbrace{-\gamma \omega^D(r_{ij}) (v_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij}}_{F^D} \right] \frac{\theta^{|r_{ij}| < 1}}{0 \theta^{|r_{ij}| > 1}} \quad (2.31)$$

donde $\omega^D(r_{ij})$ es una función de peso de corto alcance, que en la fuerza disipativa conserva el momento total de cada par de partículas y también del sistema. Las fuerzas aleatorias actúan entre todos los pares de cuentas sujetas a similares distancias, con una función diferente $\omega^R(r_{ij})$ y actúa como una bomba de energía dentro del sistema

$$F_{ij}^R = (\sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \hat{r}_{ij}) \frac{\theta^{|r_{ij}| < 1}}{0 \theta^{|r_{ij}| > 1}} \quad (2.32)$$

σ determina la magnitud de la fuerza aleatoria entre las partículas y ξ_{ij} es una variable aleatoria con distribución Gaussiana y varianza unitaria ($\xi_{ij} = \xi_{ji}$), mientras que $\omega^R(r_{ij})$ describe la variación de las fuerzas aleatorias con la distancia.

En esta etapa, hay dos funciones, $\omega^D(r_{ij})$ y $\omega^R(r_{ij})$, y dos constantes γ y σ desconocidas. Para la solución de un estado estable las ecuaciones de movimiento en el ensamble de Gibbs, deben de satisfacer el teorema de fluctuación-dispersión, únicamente por una de las dos funciones: $\omega^D(r_{ij})$, ó $\omega^R(r_{ij})$ y puede escogerse arbitrariamente satisfaciendo la siguiente relación;

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 \quad (2.33)$$

γ y σ están relacionados por la temperatura de acuerdo a:

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (2.34)$$

donde T es la temperatura absoluta y k_B es la constante de Boltzmann. Por simplicidad se selecciona:

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = (1-r)^2 \quad r \leq 1 \quad (2.35)$$

A primera vista, el método de DPD lleva una fuerte semejanza al método de dinámica Browniana ambos esquemas emplean una combinación de fuerzas aleatorias y disipantes. Sin embargo, en la dinámica browniana las fuerzas friccionales y aleatorias no conservan el momento. De hecho, la única propiedad que se conserva en dinámica browniana es el número total de partículas. En DPD sin embargo, las formas funcionales particulares de las fuerzas friccionales y aleatorias aseguran que todas las fuerzas obedecen la acción de reacciones iguales y por lo tanto el modelo conserva el ímpetu ó momento. Esto es esencial para recuperar el comportamiento hidrodinámico (Navier-Stokes) correcto en escalas de tiempo y longitudes suficientemente grandes.

2.2.1.3 Justificación del método DPD

Español y Warren [62] proporcionaron una base mecánico-estadística apropiada que relaciona a DPD con la termodinámica, demostrado que DPD se puede escribir en forma de una ecuación de Fokker-Planck [66]:

$$\partial_t N(r, p, t) = \zeta_C N(r, p, t) + \zeta_D N(r, p, t) \quad (2.36)$$

Donde ζ_C es el operador de Liouville de un sistema Hamiltoniano que interactúa con fuerzas conservativas F^C .

$$\zeta_C = \left[\sum_i \frac{P_i}{m} \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{i,j} f_{ij}^C \frac{\partial}{\partial P_i} \right] \quad (2.37)$$

y el operador ζ_D considera los efectos de las fuerzas disipativas F^D y aleatorias F^R .

$$\zeta_D = \sum_{i,j} \rho_{ij} \frac{\partial}{\partial p_i} \left[\gamma \omega_D(r_{ij}) (\rho_{ij} \cdot v_{ij}) + \sigma^2 \omega_R^2(\rho_{ij}) \left(\frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \right] \quad (2.38)$$

La derivación de estas ecuaciones utiliza técnicas desarrolladas para ecuaciones diferenciales estocásticas. La importancia de arreglar las ecuaciones de DPD en la forma de Fokker-Planck es

que se puede utilizar la teoría de procesos de Markov para probar que el sistema evoluciona en una distribución al equilibrio, es decir, la solución del estado estacionario de la ecuación (2.36) corresponde a:

$$\partial_t N_{eq}(r, p; t) = 0 \quad (2.39)$$

Para hacer la conexión con la mecánica estadística, la solución de estado estacionario debe corresponder a la distribución canónica:

$$N_{eq}(r, p; t) = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp[-\beta H(r, p; t)]$$

$$N_{eq}(r, p; t) = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp\left[-\beta\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r)\right)\right] \quad (2.40)$$

donde $V(r)$ es el potencial que da lugar a las fuerzas conservativa, $H(r, p)$ es el hamiltoniano y Q_{NVT} es la función de partición del ensamble NVT. Por definición esta distribución de equilibrio se satisface:

$$\zeta_C N_{eq}(r, p; t) = 0 \quad (2.41)$$

Por lo tanto se necesita asegurar que

$$\zeta_D N_{eq}(r, p; t) = 0 \quad (2.42)$$

Esto se alcanza imponiendo

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 \quad \text{y} \quad \sigma^2 = 2\gamma\kappa_B T \quad (2.43)$$

Esto confirma la elección que se menciono anteriormente.

En escalas de tiempo y longitudes suficientemente grandes el líquido de DPD obedece la ecuación de Navier-Stokes de hidrodinámica. Esto se demuestra por una gran cantidad de estudios numéricos que sugieren que en el límite donde la integración del paso de tiempo $\delta t \rightarrow 0$, el comportamiento de la escala del fluido de DPD está descrito por la ecuación de Navier-Stokes. La teoría cinética para las propiedades de transporte de fluidos de DPD sustenta esta conclusión [67].

2.2.1.4 Esquema de integración en DPD

Para integrar las ecuaciones de movimiento en DPD se utiliza el algoritmo modificado de velocidad de Verlet. En este esquema, se emplean valores actuales de posición, velocidad y fuerza en una partícula para calcular la posición y velocidad de la próxima partícula en un paso tiempo; la nueva posición y velocidad se usa para calcular la nueva fuerza y esto corrige la velocidad.

$$\begin{aligned}
 r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 f_i(t), \\
 \bar{v}_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \lambda \Delta t f_i(t), \\
 f_i(t + \Delta t) &= f_i(r(t + \Delta t), \bar{v}_i(t + \Delta t)), \\
 v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (f_i(t) + f_i(t + \Delta t))
 \end{aligned}
 \tag{2.44}$$

2.2.1.5 Interacciones hacia la teoría de Flory-Huggins

Recientemente se ha establecido una relación de las interacciones entre las cuentas de DPD y la teoría de mezclas de polímeros [65]. Esta relación consiste en comparar la energía libre de un fluido de DPD con la teoría de Flory-Huggins de mezclas de polímeros. En la teoría de Flory-Huggins de polímeros la energía libre de mezcla en exceso puede expresarse de la forma:

$$\frac{F}{KBT} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B
 \tag{2.45}$$

En esta ecuación el parámetro χ controla las interacciones entre los polímeros: si es positivo, las dos especies prefieren la separación de fase, pero si este es negativo ellas prefieren el mezclado. El estado de equilibrio de la mezcla se establece por la minimización de energía libre que lleva a una relación implícita para la densidad:

$$\chi N_A = \frac{\ln(1 - \phi_A) / \phi_A}{(1 - 2\phi_A)}
 \tag{2.46}$$

cuando χ incrementa de un valor negativo, las fases del sistema empiezan a separarse. El valor crítico de χ en donde la separación de fases ocurre primero puede establecerse por la minimización de energía como:

$$\chi^{crit} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)
 \tag{2.47}$$

La densidad de energía libre de un solo componente en DPD cuya ecuación de estado es cuadrática en la densidad:

$$\frac{F_V}{k_B T} = \rho \ln \rho - \rho + \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} \quad (2.48)$$

y para un sistema de dos componente se tiene:

$$\frac{F_V}{k_B T} = \frac{\rho_A}{N_A} \ln \rho_A \frac{\rho_A}{N_A} + \frac{\rho_B}{N_B} \ln \rho_B - \frac{\rho_B}{N_B} + \frac{\alpha}{k_B T} (a_{AA} \rho^2 + 2a_{AB} \rho_A \rho_B + a_{BB} \rho_B^2) \quad (2.49)$$

Si $a_{AA}=a_{BB}$ y asumiendo que la densidad total es constante, se tiene:

$$\frac{f_V}{(\rho_A + \rho_B) k_B T} \approx \frac{x}{N_A} \ln x + \frac{(1-x)}{N_B} \ln(1-x) + \chi x(1-x) + \dots, \quad (2.50)$$

Escribiendo χ como $x = \frac{\rho_A}{\rho_A + \rho_B}$, e identificando:

$$\chi = \frac{2\alpha(a_{AB} - a_{AA})(\rho_A + \rho_B)}{k_B T} \quad (2.51)$$

Al comparar la energía libre de DPD con la equivalente de Flory-Huggins hay una correspondencia entre las dos teorías, si el parámetro χ es proporcional al parámetro de repulsión como se especifica en esta ecuación. Groot y Warren (1997) demostraron la correspondencia entre las dos teorías, encontraron que la presión en exceso de una mezcla binaria de monómeros y de polímeros en DPD es proporcional al término $x(1-x)$ para parámetros de repulsión específicos, sin embargo, para valores bastante grandes del parámetro χ se espera que la teoría de campo promedio presente una razonable exactitud. Para probar la correspondencia entre la teoría de Flory-Huggins y DPD Groot y Warren (1997) encontraron:

$$\frac{\chi N k_B T}{(a_{AB} - a_{AA})} = (0.306 \pm 0.003) N \quad (2.52)$$

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Modelos y parámetros de interacción para la simulación

Las estructuras moleculares de las cadenas de los copolímeros dibloque Poli(estireno)-Poli(cis-1,4-isopreno) (PS-PI) y Poli(estireno)-Poli(metil metacrilato) (PS-PMMA) fueron construidas a partir de las unidades repetitivas primarias de estireno, cis-1,4-isopreno y metil metacrilato, cada molécula dibloque contenía 100 unidades repetitivas en su cadena principal $[PS]_{n_1}-[PI]_{n_2}$ y $[PS]_{n_1}-[PMMA]_{n_2}$, donde $n_1 + n_2 = 100$. Arquitectura lineal se estableció para cada sistema. Los pesos moleculares estudiados se encuentran en un intervalo de 10040-10360 para el PS-PMMA y de 7160 -10040 para el copolímero dibloque PS-PI. Las propiedades conformacionales de las cadenas de los copolímeros dibloque fueron calculadas usando el software RIS Monte Carlo - Metrópolis (RMMC) ver Anexo A y el campo de fuerza COMPASS [58,59]. Las cadenas moleculares de cada copolímero dibloque se representaron por un conjunto de cuentas o partículas esféricas conectadas por resortes armónicos (modelo de cadena Gaussiano) [68], donde cada cuenta representa una sección de la cadena del copolímero dibloque.

La estimación cuantitativa de la interacción cuenta-cuenta para cada sistema dibloque fue calculado de las interacciones segmento-segmento usando el modelo termodinámico estadístico de la teoría de soluciones de Flory-Huggins. En esta teoría el comportamiento de la miscibilidad está gobernado por la energía libre del mezclado y se puede obtener empleando la ecuación (3.1).

$$\Delta G = \frac{\phi_1}{X_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{X_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (3.1)$$

donde ΔG = energía libre de mezclado por mol, ϕ = fracción de volumen, X = grado de polimerización (longitud de cadena). Cada unidad repetitiva ocupa un sitio en la red. El parámetro de interacción se define como:

$$\chi = \frac{Z\Delta E_{12}}{RT} \quad (3.2)$$

donde Z es el número de coordinación y E_{12} es la energía de la interacción del par que interacciona:

$$\Delta E_{12} = \frac{1}{2}(E_{12} + E_{21}) - \frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) \quad (3.3)$$

Para calcular la energía libre de mezclado y el parámetro de interacción nosotros calculamos Z y ΔE_{12} , usando el modelo de Feng F. et al. [69]. En esta extensión del modelo de Flory-Huggins las moléculas no se acomodan en un enrejado regular como en la teoría original, sino que están dispuestas fuera de la a reja. El número de coordinación Z se calculó explícitamente para cada uno de los pares moleculares posibles empleando simulación Monte Carlo. Este cálculo implica la generación de clusters en los cuales se empaquetan a los vecinos más cercanos alrededor de la molécula central. Los números de coordinación promedio calculados (ver Figuras B-1 y B-2 del Anexo B) se emplearon en la expresión para la dependencia de la temperatura del parámetro de interacción. La energía de mezclado se define de la energía de interacción configuracional y de los números de coordinación como sigue:

$$E_{MIX}(T) = \frac{[Z_{12}E_{12}(T) + Z_{21}E_{21}(T) - Z_{11}E_{11}(T) + Z_{22}E_{22}(T)]}{2} \quad (3.4)$$

Los parámetros de interacción son calculados a partir de la $E_{mix}(T)$ y Z según la ecuación (3.5).

$$\chi(T) = \frac{E_{MIX}(T)}{RT} = \frac{(Z_{12}E_{12} + Z_{21}E_{21} - Z_{11}E_{11} + Z_{22}E_{22})}{2RT} \quad (3.5)$$

3.2 Predicción de microestructuras y propiedades mecánicas

Para predecir la estructura de la microfase (morfología) de los copolímeros dibloque nosotros hemos empleado aquí el método de dinámica de partícula disipativa (DPD), ver Capítulo 2.2. Todas las simulaciones para la predicción de la morfología se realizaron en una celda de simulación DPD de $20r_c \times 20r_c \times 20r_c$ (r_c = radio de interacción) que contenía un total de 24000 cuentas o partículas, la densidad en todos los casos fue $\delta = 3$. Todas las simulaciones se llevaron acabo a una temperatura $KBT=1$, con el fin de llevar acabo el proceso con una relajación eficiente y razonable. El número de cuentas representativo para cada modelo copolímero dibloque se mantuvo constante y el intervalo de composición que se estudio fue de 0.1-0.9 (fracción en volumen).

3.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales PS-PI y PS-PMMA exhiben un comportamiento de tensión-esfuerzo característico, es decir deformaciones pequeñas (0.01%), las cuales dependen principalmente de la estructura del material. Estas propiedades mecánicas se evaluaron a partir de la composición y estructura molecular de las cadenas base de los copolímeros dibloque que generaron los modelos representativos para la simulación de las microestructuras (morfologías). Las relaciones utilizadas para la evaluación de las propiedades mecánicas se presentan a continuación:

$$B(T) \approx 8.2333 E_{\text{coh}} \left[\frac{5V(0K)^4}{V(T)^5} - \frac{3V(0K)^2}{V(T)^3} \right] \quad (3.6)$$

$$\nu(T) \approx 0.513 - 3.054 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{V_w}{l_m}} \quad (3.7)$$

donde ν es la relación de Poisson, l_m denota la longitud de la unidad repetitiva del copolímero en su conformación extendida total, V es el volumen molar, V_w es el volumen de van der Waals, E_{coh} es la energía cohesiva de Fedors y E , B , G son los módulos de Young's, volumen y corte respectivamente. La ecuación (3.6) se fundamenta en un modelo de función potencial que considera los efectos de deformación en las cadenas del polímero, mientras que la ecuación (3.7) describe el efecto de la aplicación de una deformación (tensión) en una dirección (es decir a lo largo del eje x) perpendicular a la dirección de la deformación aplicada. Las relaciones anteriores involucran a los parámetros; l_m , V , V_w y peso molecular. Los cuales han sido evaluados por medio de la relación cuantitativa estructura-propiedad (QSPR) empleando índices de conectividad a través del software de modelación molecular SYNTHIA de Accelrys Inc. Las propiedades mecánicas de los sistemas copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA se evaluaron a una temperatura de 300 K. Todas las simulaciones fueron realizadas en una estación de trabajo Silicon Graphics Origin Onyx 2 (MIPS R1 I2000, 8 procesadores 400 MHz).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Modelos y parámetros de interacción segmento-segmento

Para establecer los modelos representativos de los sistemas copolímeros dibloque PS-PI y PS-PMMA y para las simulaciones numéricas posteriores, los siguientes parámetros; arquitectura molecular, composición, grado de polimerización y parámetro de interacción segmento-segmento (χ) fueron considerados.

Las cadenas moleculares de los copolímeros dibloque PS-PI y PS-PMMA con arquitectura lineal fueron analizadas mediante simulaciones moleculares para obtener sus propiedades conformacionales (ver Anexo B de modelos e interacciones). Durante la simulación todos los enlaces sencillos en la cadena molecular para cada sistema dibloque se consideraron como rotables para tener un sistema flexible. Las cadenas moleculares de cada copolímero dibloque posteriormente se representaron por un modelo de cadena Gaussiano constituido por cuentas o esferas de tipo $[\text{bloque A}]_n - [\text{bloque B}]_m$.

El número de cuentas en cada modelo de cadena Gaussiano fue determinado usando el grado de polimerización, peso molecular y la proporción característica (C_n) de la cadena molecular del copolímero dibloque. Cada modelo se compone de N cuentas (donde cada cuenta representa una cantidad de unidades repetitivas (segmento) en la cadena molecular) de los cuales una fracción corresponde al bloque (PS) y la otra fracción al bloque (PI o PMMA) según sea el sistema. El volumen de las cuentas de los diferentes segmentos se consideran que tienen el mismo volumen, esta suposición es necesaria en la teoría de dinámica de partícula disipativa para poderla relacionar con la teoría de Flory- Huggins, la cual establece que el volumen de los diferentes componentes debe ser el mismo para ocupar un sitio en la red, esto permite predecir el comportamiento termodinámico en equilibrio de los sistemas involucrados. La elección de los parámetros apropiados para la representación de los copolímeros dibloque es un aspecto importante que se debe considerar para las simulaciones moleculares posteriores. Desde un punto de vista práctico es deseable utilizar pocas cuentas en la descripción y representación de los copolímeros dibloque (disminución de

tiempo de cálculo).

El copolímero dibloque PS-PI se representó por un modelo de cadena Gaussiano constituido por 10 cuentas mientras que el copolímero PS-PMMA por un modelo constituido por 12 cuentas como se muestra en la Figura 13.

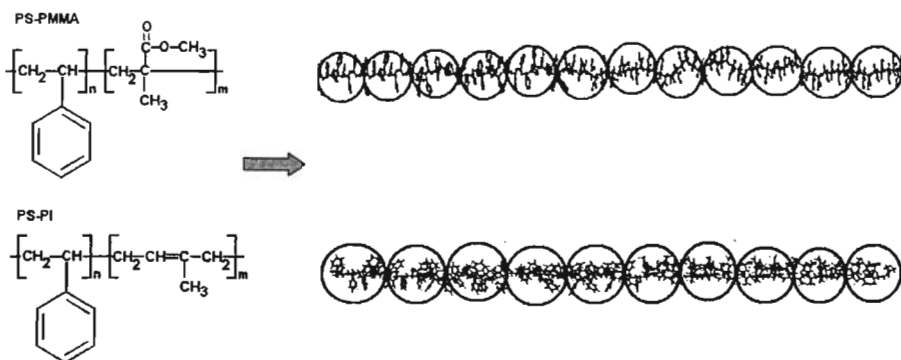


Figura 13.- Representación estadística (modelo de cadena Gaussiano) de los sistemas copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA.

En la representación estadística (modelo de cadena Gaussiano) de los copolímeros dibloque los detalles de las unidades repetitivas (configuración) no son relevantes, debido a la escala mesoscópica que representa la morfología final. La química característica de cada copolímero dibloque se imparte por las interacciones cuenta-cuenta y por la conformación lineal de la cadena molecular. Las interacciones cuenta-cuenta entre los diferentes segmentos [bloque A]_m y [bloque B]_n son expresados por la magnitud repulsiva entre las diversas unidades repetitivas (monómeros). Esta magnitud se determinó para cada sistema dibloque a partir del comportamiento termodinámico de mezclas binarias polímero/polímero mediante de la combinación de la teoría de Flory-Huggins y simulación molecular. Los fragmentos poliméricos de poli(estireno), poli(metil metacrilato) y poli(cis-1,4isopreno) que constituyen a las estructuras moleculares de cada sistema dibloque fueron construidos y optimizados antes de comenzar la simulación con el campo de fuerza COMPASS. Las configuraciones de 100000 pares y 500 clusters fueron examinados para calcular la energía configuracional de interacción y el número coordinación para cada sistema binario con el propósito de disminuir el error estadístico, ver Figuras B-1 y B-2 del Anexo B. Los resultados del parámetro de interacción dependiente de la temperatura $\chi(t)$ calculados con la ecuación 3.5, para cada fragmento polímero/polímero de los sistemas estudiados se presentan en la Figura 14.

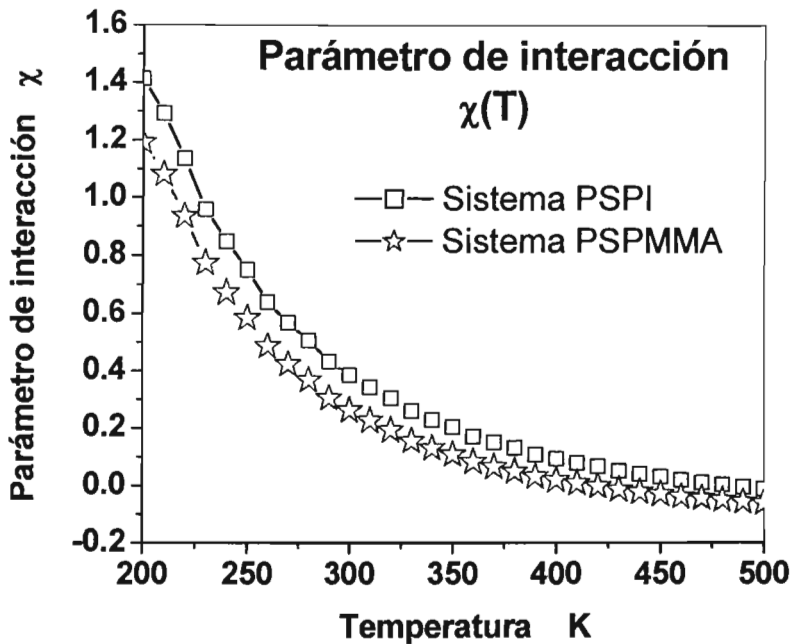


Figura 14. Parámetro de interacción $\chi(T)$ de los sistemas copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA.

Los parámetros de interacción obtenidos por la simulación fueron comparados con los parámetros de interacción calculados a partir de los parámetros de solubilidad reportados en la literatura. Por ejemplo a una temperatura de 300 K para los sistemas PS-PI y PS-PMMA se reportan los siguientes valores de $\chi = 0.3812$ y $\chi = 0.2517$ [77,78] mientras que por la simulación se obtuvo $\chi = 0.3855$ y $\chi = 0.2632$ respectivamente.

Los fragmentos de PS, PI y PMMA son incompatibles en diversos grados y la separación de la fase ocurre con la disminución de la temperatura como se muestra en la Figura 14. Una incompatibilidad pequeña entre fragmentos poliméricos diferentes se amplifica en moléculas gigantes como los copolímero en bloque y se ha considerado para las simulaciones posteriores. El parámetro (a_{ij}) de las fuerzas conservativas, ecuación (2.30), designado parámetro de la repulsión cuenta-cuenta o parámetro de interacción de DPD depende simplemente de interacciones atómica subyacentes de los segmentos poliméricos.

4.1.2 Simulación Mesoscópica: Morfología de sistemas PS-PI y PS-PMMA

Todas las simulaciones iniciaron de un estado desordenado (homogéneo), las estructuras finales se consideran dependientes de la composición y arquitectura. La descripción de cada modelo copolímero dibloque genero un sistema de grano grueso suficientemente grande para determinar la separación de la microfase y la formación de estructuras con morfologías específicas y definidas para cada sistema. Las morfologías expresan microdominios formados por un solo tipo de cadenas de homopolímero separados por interfases. Las Figuras 15 y 16 muestran las morfologías (representación de cadenas y superficies de densidad de los diferentes microdominios) obtenidas con las ecuaciones de DPD para los sistemas PS-PI y PS-PMMA.

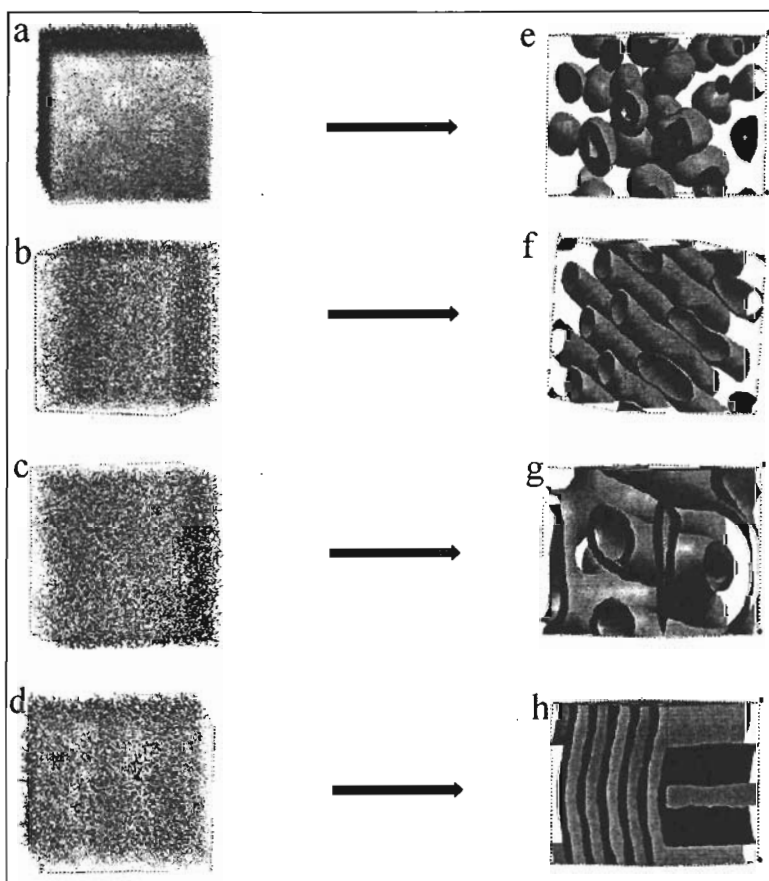


Figura 15. Morfologías del sistema copolímero del dibloque PS-PI obtenido por simulación; Representación de cadenas; a) cuerpos centrados bicontinuos (BCC), b) cilindros empacados hexagonalmente (HEX) c) Giroidal y d) laminar (LAM). Representación de superficies de densidades de microdominios; e) BCC, f) HEX, g) Giroidales y h) laminar.

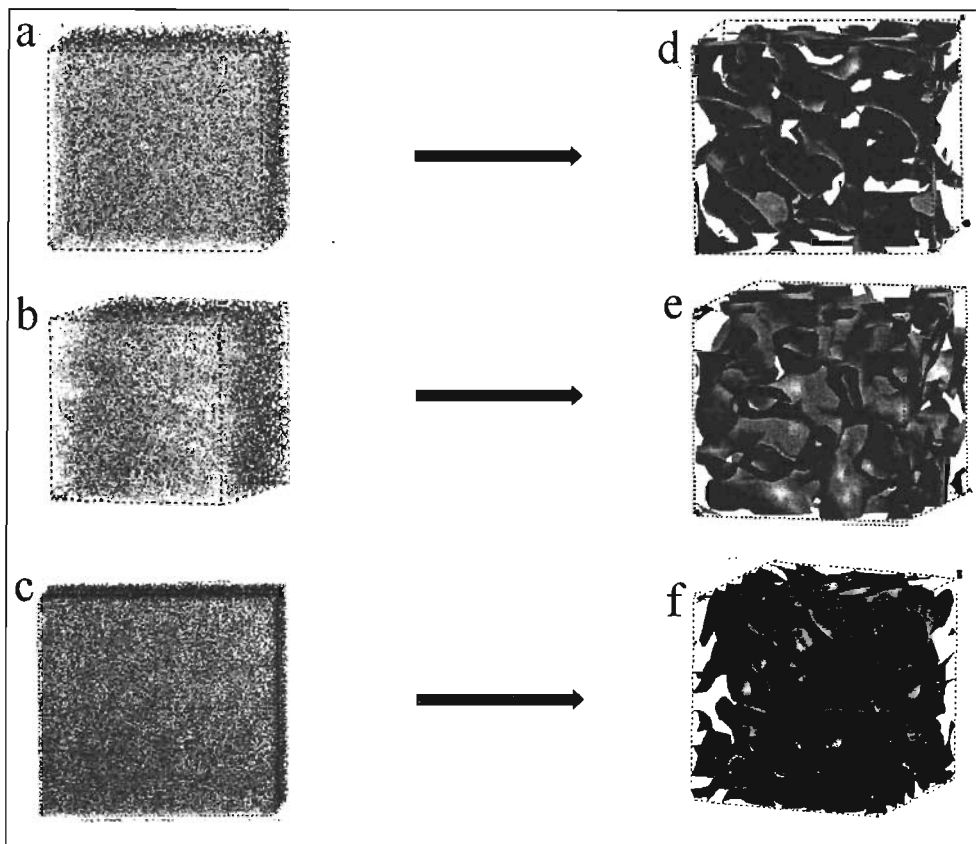


Figura 16.- Morfologías simuladas del sistema copolímero dibloque PS-PMMA; Representación de cadenas; a) micro estructuras irregulares, b) micro estructura parciales tipo isletas, c) micro estructura irregulares tipo laberinto. Representación de superficies de densidades de microdominios; d) estructuras irregulares, e) estructuras tipo islas y f) estructuras de laberinto.

Para el sistema PS-PI, cuando la fracción de volumen de un componente (en este caso PS) incrementa con respecto al otro componente (generando un copolímero dibloque asimétrico) la interfase tiende a hacerse curva, debido a que las cadenas de un componente están más extendidas, permitiendo la formación de interfases poco planas. En este caso la pérdida de entropía conformacional del componente mayoritario es demasiado grande. Por lo tanto las cadenas del componente mayoritario tienden a ampliarse a lo largo de la dirección paralela a la interfase para ganar entropía conformacional. Como resultado de esto la interfase homopolímero/homopolímero llega a ser convexa hacia el componente de composición reducida. La curvatura de la interfase es más pronunciada cuando la composición del copolímero dibloque es más asimétrica. Los

copolímeros dibloque con composición asimétrica exhiben morfologías esféricas con arreglos de tipo cuerpos-centrados cúbicamente (BCC) del componente minoritario dispersado en la matriz del componente mayoritario, como se puede observar en la Figura 15, a) y e). Cuando la fracción del volumen del componente minoritario sigue incrementando (longitud de cadena relativa del homopolímero) en la matriz del componente de mayor fracción en volumen o composición (en este caso PI), la morfología de cilindros empacados hexagonalmente (denominada también como HEX) se genera, Figura 15, b) y f). La fase bicontinua doble diamante, llamada también fase giroidal resulta de la fase hexagonal por la interconexión de microdominios del mismo componente, Figura 15, c) y g). Los copolímeros bloque simétricos (cuando la fracción del volumen de ambos componentes es igual, $PS \approx PI$) exhiben una morfología laminar (LAM) que consiste de capas alternadas de diversos componentes o microdominios, Figura 15, d) y h). Con el incremento de la fracción de PS sobre la concentración de PI, las morfologías aparecen en orden inverso y los sistemas asimétricos se desarrollan nuevamente, en la Figura 17 se muestran las morfologías del sistema PS-PI y sus intervalos de auto ensamblaje.

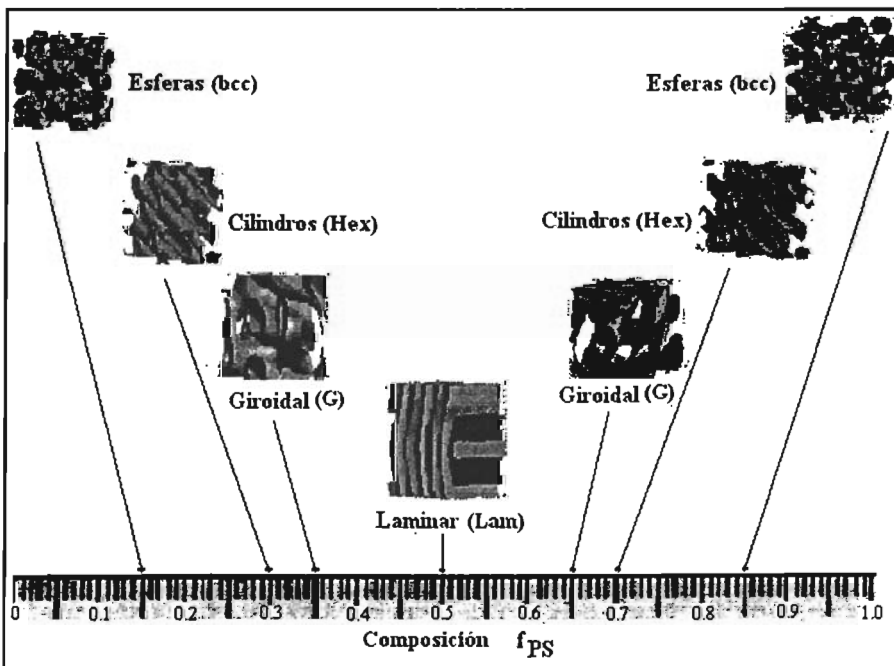


Figura 17.- Morfologías del sistema copolímero dibloque PS-PI y su dominio de composiciones.

Morfologías parciales denominadas islas o isletas y de tipo laberinto son características para el sistema PS-PMMA, como se muestra en la Figura 16, b y c respectivamente, la separación de la

microfase en función de la composición es parcial debido a que las cadenas del componente minoritario (en este caso PS) se mezclan en cierto grado en la matriz del componente principal (PMMA), esto se atribuye principalmente a la naturaleza química de los componentes es, decir, a la compatibilidad química existente entre los segmentos PS y PMMA. La evolución de morfologías para este sistema específico en función de la composición muestra un comportamiento similar al observado por el sistema PS-PI, es decir con el incremento de la fracción de PS sobre la concentración de PMMA, las morfologías de tipo irregular aparecen en orden inverso y los sistemas de morfologías de laberinto a isletas se desarrollan nuevamente, en la Figura 18 se muestran los intervalos de auto ensamble junto con sus morfologías asociadas para el sistema PS-PMMA.

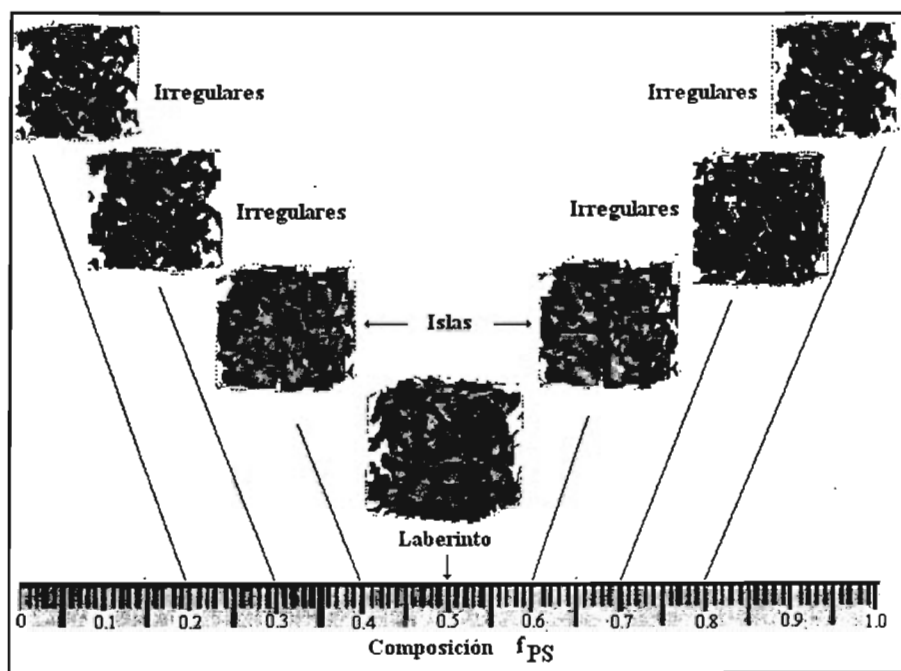


Figura 18.- Evolución de la morfología obtenida de la simulación DPD del sistema dibloque PS-PMMA y su dominio de composición.

La variedad de estructuras con morfologías específicas y parciales que pueden obtenerse para los sistemas copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA con arquitectura lineal es muy amplio, el factor más importante que controla la morfología es la composición, puesto que la forma de la interfase polímero/polímero cambia con la longitud relativa de la cadena y donde el parámetro de segregación (χN) es fundamental para la formación de microdominios clásicos y parciales.

Las morfologías obtenidas por la simulación para los sistemas copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA pueden ser comparadas cualitativamente con las morfologías reportadas por Khandpur et al

[22] y Weis et al. [70] respectivamente, véase Figura 19. Por lo tanto los modelos de cadena Gaussiano representativos para los copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA y los parámetros de interacción segmento-segmento para cada sistema son validados para predecir el despliegue de microestructuras morfológicas y por consiguiente predecir algunas propiedades relacionadas a la estructura molecular de las cadenas poliméricas de ambos sistemas dibloque.

Para sistemas copolímeros en bloque más complejos (arquitectura) y otros sistemas que exhiben el fenómeno de auto ensamble, los factores representativos de las interacciones moleculares segmento-segmento y de la estructura pueden ser extrapolados no solamente en bulto si no también en soluciones diluidas para la simulación.

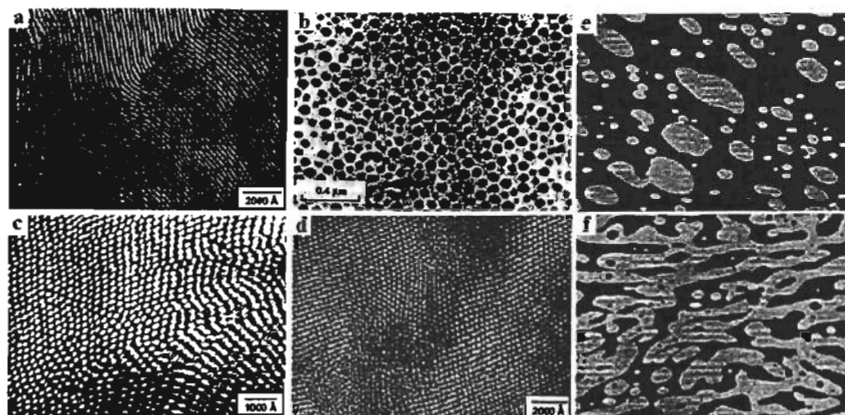


Figura 19. Fotos de TEM para el sistema PS-PI [22]; a) microestructura laminar (LAM), b) microestructura esférica (BCC), c) microestructura de cilindros hexagonal-empacados (HEX), d) microestructura giroidal. Para el sistema PS-PMMA [70]; e) microestructuras tipo isla o isletas y f) microestructura tipo laberinto.

4.1.3 Propiedades mecánicas: módulo de Young's, corte y volumen

Las propiedades mecánicas son descritas principalmente por el comportamiento que exhiben estos materiales poliméricos bajo diferentes modos de prueba de propiedades elásticas, cada una define a los módulos característicos (Young's, volumen y corte). En este trabajo las propiedades mecánicas de los copolímeros dibloque PS-PI y PS-PMMA fueron obtenidas a partir de los modelos moleculares que representan la estructura de cada sistema y que generaron los modelos Gaussiano correspondientes. Para estimar las propiedades mecánicas se utilizaron relaciones empíricas y semiempíricas, ecuación (3.6) y (3.7) donde el módulo de Young's (E) y módulo de corte (G) se relacionan con el módulo de volumen (B) en la ecuación (31.9). E y G fueron evaluados a partir del módulo de volumen usando la ecuación (3.6). Estas relaciones involucran cinco parámetros

moleculares fundamentales (peso molecular, volumen de van der Waals, longitud y número de enlaces rotatorios y temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero). Estos parámetros se determinaron por medio de las relaciones cuantitativas estructura-propiedad (QSPR) usando índices de conectividad a través del software de modelación molecular SYNTHIA disponible en el software Cerius2 (Accelrys Inc.). El empleo de índices de conectividad permite aplicar las relaciones de Zeitz [71], a sistemas copoliméricos. El incremento gradual en los módulos (E, G y B) en función de la composición se muestra en las Figuras 18 y 19 para los sistemas PS-PI y PS-PMMA respectivamente, todos los módulos se evaluaron a temperatura ambiente.

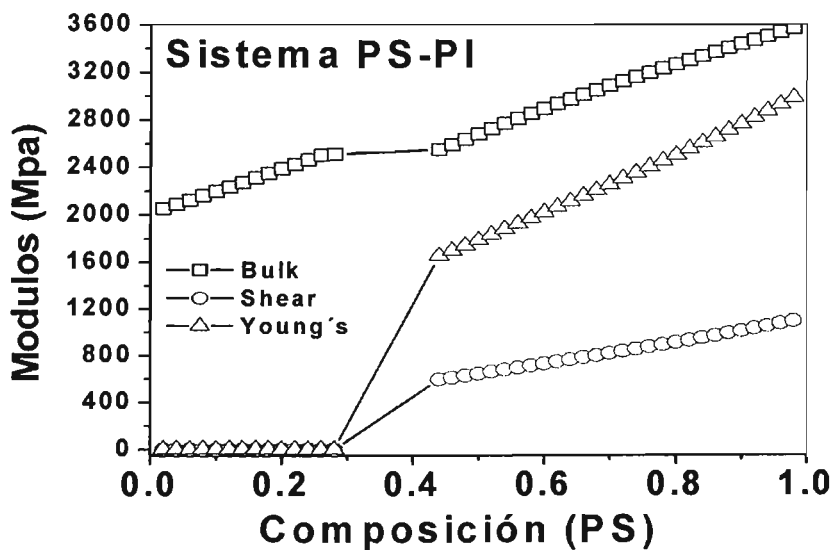


Figura 20. Comportamiento predicho de las propiedades mecánicas (Young's, volumen y corte) del copolímero dibloque PS-PI con arquitectura lineal y su dependencia de la composición (bloque PS)

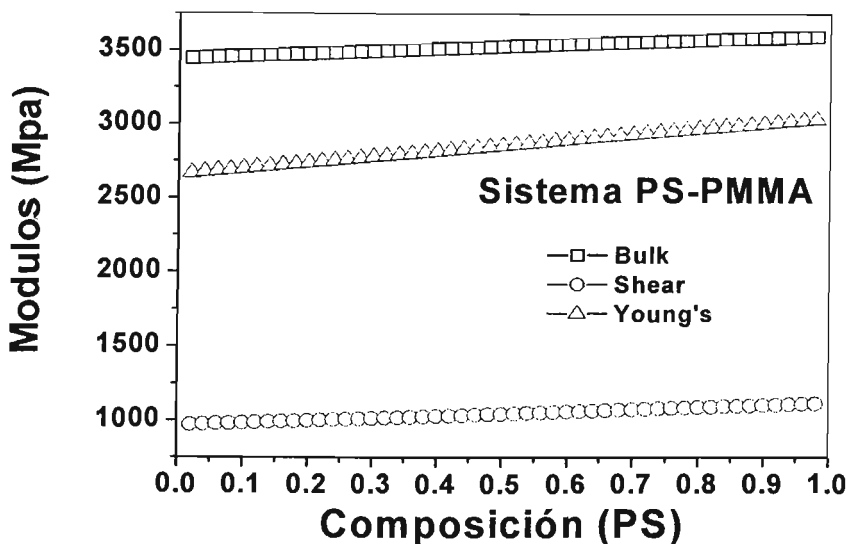


Figura 21. Representación esquemática de las propiedades mecánicas (módulos de Young's, volumen y corte) del sistema copolímero dibloque PS-PMMA con arquitectura lineal y su dependencia de composición (bloque PS).

La relación más importante entre las propiedades mecánicas y la morfología para sistemas copolímero dibloque con arquitectura lineal es la composición. Esta es directamente expresada en la longitud de las cadenas homopoliméricas de cada sistema dibloque. Las propiedades mecánicas que exhiben los copolímeros en bloque son afectadas en varios grados por la morfología. Estas propiedades se generan en la interfase donde coexisten cadenas de homopolímeros diferentes y donde las propiedades individuales de cada una de ellas se combinan. Cuando las interfases aumentan su superficie debido a la evolución de la morfología de esférica a laminar en función de la composición, las propiedades del material se maximizan, esto explica porque las propiedades de los sistemas copolímero en bloque son superiores a las mezclas clásicas.

Las temperaturas de transición vítrea de los polímeros PS, PMMA y PI son 100 C, 105 C y -73 C respectivamente. Cuando estos polímeros se encuentran en sistemas dibloque con arquitectura lineal sus temperaturas de transición vítrea se combinan al igual que su morfología y propiedades mecánicas. En el sistema PS-PI en proporciones menores de composición de PS las propiedades mecánicas (E, B y G) son gobernadas por el bloque mayoritario de PI y el comportamiento mecánico es el de un elastómero, cuando la composición de PS y PI es la misma en el copolímero dibloque los módulos se incrementan considerablemente debido a las propiedades que le confiere el bloque de PS al sistema, el comportamiento mecánico es una combinación entre elastómero y

plástico. Con el incremento de la composición del bloque de PS y disminución de PI en el sistema las propiedades mecánicas son gobernadas por el bloque mayoritario que corresponden a las del PS, ver figura 20.

En el sistema PS-PMMA sus temperaturas de transición vítrea son muy cercana, por debajo de esta ambos se comportan como sólidos semicristalinos y su comportamiento mecánico a baja composición de PS es gobernado por el bloque de PMMA con el aumento de la composición de PS las propiedades mecánicas presentan un comportamiento constante como se observa en la figura 21. Las propiedades mecánicas se han determinado para los sistemas copolímero dibloque PS-PI y PS-PMMA en general por su gran importancia en aplicaciones de ingeniería, sin embargo, decenas de propiedades (termofísicas, transporte y eléctricas) se pueden evaluar bajo diversos esquemas predictivos que sustentan su base en las relaciones cuantitativas de la estructura-propiedades. La morfología y las propiedades macroscópicas de los copolímeros dibloque obtenidos por la simulación numérica se pueden adaptar durante el proceso de síntesis controlando la arquitectura molecular, el peso molecular y principalmente la composición. Actualmente las propiedades que exhiben estos materiales copoliméricos estructurados no se han estudiado extensamente, es un campo nuevo que necesita de herramientas de modelación molecular y simulaciones numéricas modernas. Las propiedades mecánicas evaluadas para los sistemas dibloque PS-PI y PS-PMMA con arquitectura lineal y morfología específica, tienen que validarse experimentalmente, curvas de tensión-esfuerzo, módulos de corte y volumen para mezclas de polímeros y copolímeros tribloque que involucran a las monómeros empleados en este estudio presentan un comportamiento similar al reportado por Elias et al. [72], Stener M et al. [73] y Hemelrijck E.V et al. [74, 75].

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones y perspectivas

En la primera etapa de este trabajo se construyeron los modelos moleculares de las unidades repetitivas de estireno, isopreno y metil metacrilato mediante el programa Polymer Builder de Accelrys Inc., éstos modelos fueron optimizados empleando el campo de fuerza COMPASS. Las cadenas de los copolímeros dibloque de Poli(estireno)-Poli(cis-1.4-isopreno) (PS-PI) y Poli(estireno)-Poli(metil metacrilato) (PS-PMMA) se construyeron con una arquitectura lineal. Posteriormente estas cadenas de los copolímeros dibloque PS-PI y PS-PMMA se ajustaron a una representación de un modelo mecánico es decir, cuentas unidas por resortes armónicos (modelos de cadena Gaussianos) donde se mantiene la arquitectura lineal. Cada cuenta es un fragmento de la cadena principal. El número de cuentas en cada modelo Gaussiano fue determinado usando el grado de polimerización, peso molecular y la proporción característica (C_n), esta última obtenida utilizando RIS Monte Carlo - Metropolis. La química característica de cada sistema se imparte por las interacciones cuenta-cuenta y por la conformación lineal de la cadena molecular. Las interacciones cuenta-cuenta entre los diferentes segmentos [bloque A]_m y [bloque B]_n se representaron por la magnitud repulsiva entre las diversas unidades repetitivas (monómeros). Esta magnitud se determinó para cada cadena Gaussiana a partir del comportamiento termodinámico de mezclas binarias polímero/polímero mediante de la combinación de la teoría de Flory-Huggins y simulación molecular. La elección de los parámetros apropiados para la representación de los copolímeros dibloque es fundamental y se debe considerar para las simulaciones moleculares posteriores. Ningún reporte de la literatura hasta el momento referente a sistemas copolímero dibloque específica el sistema polimérico y sus interacciones y es un factor importante a considerar para la predicción de propiedades físicas y mecánicas, esto es un aspecto relevante en este trabajo.

En la segunda etapa de este trabajo se estudio el comportamiento y evolución de los modelos Gaussianos empleando Dinámica de Partícula Disipativa. Todas las simulaciones iniciaron de un estado desordenado (homogéneo), las estructuras finales se consideraron dependientes de la composición y arquitectura inicial. La descripción de cada modelo copolímero dibloque generó un sistema de grano grueso suficientemente grande para determinar la separación de la microfase y la

formación de estructuras con morfologías específicas y bien definidas para cada sistema. Las morfologías expresan microdominios formados por un solo tipo de homopolímero separados por interfases. Para el sistema Poli(estireno)-Poli(isopreno) se obtuvieron cuatro morfologías (cuerpos centrados bicontinuos (BCC), cilindros empacados hexagonalmente (HEX), laminares (LAM) y Giroidales). Y para el sistema Poli(estireno)-Poli(metil metacrilato) se obtuvieron morfologías parciales de tipo laberinto e islas. Todas las morfologías son comparables cualitativamente con las reportadas experimentalmente por TEM. Un factor importante en esta etapa que se debe tomar en cuenta es que se reprodujeron las morfologías de éstos sistemas a partir de los parámetros e interacciones obtenidos de los modelos moleculares generados al inicio del estudio y no se emplearon datos experimentales, como en muchos estudios reportados. Se pueden predecir morfologías a partir de modelos moleculares que se quieran estudiar sin necesidad de utilizar datos experimentales. La metodología empleada puede extenderse a sistemas copolímero multibloque más complejos, el conocimiento anterior abre el camino para improvisar y optimizar los diferentes procesos de síntesis hasta el momento conocido y permite el diseño de nuevos materiales poliméricos.

En la tercera etapa del proyecto se obtuvieron las propiedades mecánicas (módulos de Young's, volumen y corte) de los copolímeros dibloque PS-PI y PS-PMMA empleando el programa SYNTHIA de Accelrys Inc. Los modelos moleculares que representan la estructura de cada sistema y que generaron los modelos Gaussianos fueron utilizados para estimar dichas propiedades.

Se pudo notar que la relación más importante entre las propiedades mecánicas y la morfología para los sistemas copolímero dibloque con arquitectura lineal es la composición. Esta es directamente expresada en la longitud de las cadenas homopoliméricas de cada sistema dibloque. Las propiedades mecánicas que exhiben los copolímeros en bloque son afectadas en varios grados por la morfología. Estas propiedades se generan en la interfase donde coexisten cadenas de homopolímeros diferentes y donde las propiedades individuales de cada una de ellas se combinan. Cuando las interfases aumentan su superficie debido a la evolución de la morfología de esférica a laminar en función de la composición, las propiedades del material se maximizan, esto explica porque las propiedades de los sistemas copolímero en bloque son superiores a las mezclas clásicas. En este caso el aspecto relevante y no menos importante es que a partir de la relación cuantitativa estructura-propiedad (QSPR) se pueden predecir las propiedades mecánicas de cualquier polímero.



Molecular simulation of diblock copolymers; morphology and mechanical properties

César Soto-Figueroa^{a,b,c,*}, María-del-Rosario Rodríguez-Hidalgo^{b,c},
José-Manuel Martínez-Magadán^{b,c}

^a*Instituto de Investigaciones en Materiales, (UNAM), México 07730, Mexico*

^b*Instituto Mexicano del Petróleo, Lázaro Cárdenas 152, México 07730, Mexico*

^c*Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan (UNAM), México 07730, Mexico*

Received 19 January 2005; received in revised form 27 May 2005; accepted 27 May 2005

Available online 1 July 2005

Abstract

Molecular modeling and computer simulations were used to construct, visualize, control and predict nanostructures with specific morphologies, self-assembling regions and mechanical properties associated to poly(styrene)–poly(isoprene) and poly(styrene)–poly(methyl methacrylate) diblock copolymers. Molecular structures of each diblock copolymer were constructed and used to obtain a Gaussian chain constituted of beads. Segment–segment interactions representing the chemical nature of the systems were obtained by means of numerical simulations. The numerical simulations for the two diblock systems predict structures with classic morphologies like bcc, hex, lamellar or gyroids and also other partial structure like islands and labyrinths. Young, bulk and shear modulus were also predicted from the structure and composition of the copolymer generating these morphologies. The excellent agreement between numerical and available experimental results opens a new strategy to modify existing diblock copolymer synthetic chemical processes to obtain products with specific morphologies.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Morphology; Simulation; Gaussian chain

1. Introduction

Nowadays, polymeric materials science focuses on the synthesis of new materials with specific structures with dimensions between 1 and 100 nm. These mesoscopic scale materials are expected to have improved physical and chemical properties over the existing ones. Block copolymers comprise a particularly interesting class of materials constituted by two or more blocks of different polymer chains where each block presents sequences of 50–1000 repetitive units, linked by covalent bonds. When the blocks are miscible, these materials are homogeneous and exhibit disordered domains with properties intermediate with respect to the constituent blocks. In contrast, local

segregation is observed whenever the blocks are incompatible; this is the case of ordered phases. This segregation leads to a process known as microphase separation generating materials with highly desirable properties impossible to achieve with classical blends [1–3]. Due to their ability to self-assemble in a variety of ordered phases, block copolymers present an important number of superstructures with dimensions ranging from a few nanometers to several micrometers. The transition from the disordered to the ordered state on these materials leads to periodic structures with specific morphologies which are controlled by several factors such as composition, block copolymer architecture and the segregation between different blocks governed by temperature and polymerization degree. At the mesoscopic scale, block copolymers are composed of microdomains with a particular phase dispersed in the other. Thus mechanical and physical properties of the resulting materials are strongly affected by the sample morphology [4]. Therefore, one may think that block copolymers will play an important role on the future of new polymeric materials. They can be employed to produce

* Corresponding author. Address: Instituto de Investigaciones en Materiales, (UNAM), México 07730, Mexico. Fax: +52 559175 6239.
E-mail address: csotof@imp.mx (C. Soto-Figueroa).

a wide range of microstructured materials such as nanoporous materials, membranes, nanoparticles and drug carriers, in a controlled way. Applications in materials science, molecular biology, electronics and pharmacy are being currently investigated [5]. At present, in addition to the ionic copolymerization techniques, new polymerization techniques are employed [6–9] which allow handling even hundreds of monomers, a capability not shown by existing processes, thus opening a way for new polymeric materials.

Molecular simulations offer a particularly useful way to explore the morphology and other physical properties of these materials and to make predictions that may be of interest in improving existing synthetic processes. Recent advances in molecular dynamics methodology [10] together with the high performance of modern computers have made possible to routinely study the microscopic details of chemical processes in condensed phase. These are advances in molecular simulations which permit to study systems in the mesoscopic domain [11–13] and, in particular, make possible to describe very large polymeric systems. In this work, the nanostructures and mechanical properties that generate the poly(styrene)–poly(isoprene) and poly(styrene)–poly(methylmethacrylate) diblock copolymers are studied by means of state-of-the-art of numerical simulations and molecular modeling techniques.

In the field of nanomaterials, and particularly in polymeric materials, self-assembling processes are phenomena with an enormous potential in practical applications. This self-assembling processes are a consequence of the chemical incompatibility between different constituting blocks, are governed by dissipative intermolecular (long-range) and attractive intermolecular forces (short-range), and are a fundamental requisite to generate superstructures. The long-range repulsive interactions occur between different chemical regions, whereas the short-range attractive interactions keep the blocks bind avoiding the macrophase separation in the system. The competition between attractive and repulsive forces in the block systems leads to segregation on the microphase domains and, therefore, to the formation of a structured material with characteristic dimensions in the 10–100 nm range. In the self-organization internal processes two competing effects govern the thermodynamics of the formation of nanostructures of block copolymers melts. At high temperatures, the chains of these materials are homogeneously mixed (disordered system) and the mixing entropy governs the random process. When the temperature decreases, the tendency of the blocks to segregate is favored by the demixing enthalpic process [14,15]. The demixing enthalpy is related with the Flory–Huggins segmental interaction parameter (χ) and, together with the degree of polymerization (N) (configurational and translational entropy), represents the magnitude of segregation between the different blocks into microdomains (microphase separation). The order–disorder transition in these materials drives the formation of periodic structures of ordered phases

with specific morphologies. Experimentally it is known that the behavior of microphase separation is controlled by the following parameters: (i) Degree of polymerization; (ii) architecture (diblock, triblock, block star) and composition; (iii) segment–segment interaction parameter (χ).

In the present work, mesoscale models were used to represent the diblock copolymers molecules. Considering the self-assembling ability of these materials in the bulk, this is a logical assumption. In these models, the molecular architecture and the segment–segment interaction parameter drive the chemistry of the system. The present models are developed for the representation of macromolecular systems like polymers, but these can be easily used for other complex systems displaying the self-assemble phenomenon.

2. Methodology

The structures of poly(styrene)–poly(isoprene) (PS–PI) and poly(styrene)–poly(methylmethacrylate) (PS–PMMA) diblock copolymers were built using a polymers builder. Each diblock molecule contains 100 repetitive units in the main chain and the lineal architecture is the characteristic for each system. The molecular weights for each studied system presented an interval of 7160–10040 for the PS–PI and of 10040 at 10360 for the PS–PMMA. The conformational properties of molecular systems were calculated using the RIS Metropolis Monte Carlo software (RMMC) from Accelrys Inc. and the COMPASS (Condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) force field [16,17]. The polymeric chains are represented by a group of spherical beads or particles connected by harmonic springs (Gaussian Model) [18], where each bead represents a section of the chain of the block copolymer. The quantitative estimates of the bead–bead interaction for the systems were calculated from the segment–segment interactions using the statistical thermodynamic model of the polymer solutions Flory–Huggins theory. In this theory the miscibility behavior is governed by the mixing Gibbs free energy and can be obtained from Eq. (1):

$$\Delta G = \frac{\phi_1}{X_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{X_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (1)$$

where ΔG , mixing free Gibbs energy per mole, ϕ_1 and ϕ_2 , volume fraction for components 1 and 2, respectively, X_1 and X_2 , degree of polymerization (chain length) for components 1 and 2, respectively; and χ , Flory–Huggins interaction parameter defined as:

$$\chi = \frac{Z \Delta E_{12}}{RT} \quad (2)$$

where Z is the coordination number of the model lattice and E_{12} is the differential energy of interaction of an unlike pair, Eq. (3):

$$\Delta E_{12} = \frac{1}{2}(E_{12} + E_{21}) - \frac{1}{2}(E_{11} + E_{22}) \quad (3)$$

In this model, each repeating unit is defined as occupying a single lattice site.

To calculate the mixing Gibbs free energy and the interaction parameter Z and ΔE_{12} are calculated by means of molecular simulation techniques using the Flory–Huggins modified model by Feng and Blanco [19]. In this extension of the Flory–Huggins model, the molecules are not arranged on a regular lattice, as in the original Flory–Huggins theory, but they are arranged off-lattice. The coordination number Z is explicitly calculated for each of the possible molecular pairs using Monte Carlo molecular simulations. This numerical procedure involves generating clusters in which nearest neighbors are packed around the central molecule until no extra volume is left for additional packing. Average calculated Z values are employed in the temperature dependence expression of the interaction parameter. The mixing Gibbs free energy dependence on the temperature, $\Delta G(T)$, is obtained from the configurationally interaction energies and coordination numbers as follows:

$$\Delta G(T) = \frac{[Z_{12}E_{12}(T) + Z_{21}E_{21}(T) - Z_{11}E_{11}(T) + Z_{22}E_{22}(T)]}{2} \quad (4)$$

The corresponding temperature dependent interaction parameters, $\chi(T)$, are also calculated as a function of temperature from $\Delta G(T)$ and Z as in Eq. (5).

$$\chi(T) = \frac{\Delta G(T)}{RT} = \frac{(Z_{12}E_{12} + Z_{21}E_{21} - Z_{11}E_{11} + Z_{22}E_{22})}{2RT} \quad (5)$$

To predict the phase structure (morphology) of diblock copolymers a method known as dissipative particle dynamics (DPD) has been employed. This method, as conceived by Hoogerbrugge and Koelman [20], represents an improvement over conventional molecular dynamics MD especially well suited to describe the hydrodynamics behavior of complex systems constituted by particles with a computational efficiency similar to that obtained using the canonical ensemble. Español and Warren [21] identified the link between the DPD algorithm and an underlying stochastic differential equation for particle motion, thereby establishing DPD as a valid method for the simulation of the dynamics of mesoscopic particles. Groot et al. [22–24] have recently related the DPD method to the solutions of the Flory–Huggins theory thus allowing one to study large molecular weight systems under efficient operation conditions. Further, they have demonstrated that this approach is consistent with the mean field theory.

In the simulation, the dynamic evolution of all particles representing small regions of the diblock copolymer chain is governed by the Newton's equation of motion. The dynamic behavior of the system is followed by integration of the

equations of motion using a modified version of the Verlet algorithm. In the simulation, each particle is defined by its position r_i and momentum p_i , which are calculated at each time step. Each particle is subject to soft interactions with its neighbors via three forces within a given cutoff radius r_c . These are: a conservative force F_{ij}^C , which is lineal with respect to the particle–particle separation, a dissipative force F_{ij}^D which is proportional to the relative speed of the two particles, and a random force F_{ij}^R between the particle and its neighbors. For particles separated by a distance larger than r_c , the interaction forces are neglected. Therefore, the total force acting on a given particle is as Eq. (6)

$$F_i = \sum_{j \neq i} \left[-a_{ij}(1 - |r_{ij}|r_{ij}) \frac{\text{if } |r_{ij}| < 1}{0 \text{ if } |r_{ij}| > 1} - \gamma \omega^D(r_{ij})(v_{ij}\hat{r}_{ij})\hat{r}_{ij} + \sigma \omega^R(r_{ij})\xi_{ij}\hat{r}_{ij} \right] \quad (6)$$

The coefficients of the random and the dissipative forces are ω , ξ and γ , respectively, and the variances of the random forces is σ . Mathematical details of these forces and of the algorithm are given in Kong et al. [25], and Groot et al. [24].

The mechanical properties of PS–PMMA and PS–PI materials are assumed to exhibit a small-strain behavior (i.e., small deformations) and were calculated as a function of the chemical composition and molecular structure of each diblock copolymer system, using the relationships developed by Seitz et al. [26]:

$$B(T) \approx 8.2333E_{\text{coh}} \left[\frac{5V(0K)^4}{V(T)^5} - \frac{3V(0K)^2}{V(T)^3} \right] \quad (7)$$

$$\nu(T) \approx 0.513 - 3.054 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{V_w}{I_m}} \quad (8)$$

$$E = 2(1 + \nu)G = 3(1 - 2\nu)B \quad (9)$$

where ν is the Poisson's ratio, I_m denotes the length of a copolymer repeat unit in this fully extended conformation, V is the molar volume, V_w is the van der Waals volume, E_{coh} is the Fedors-type cohesive energy and E , B , G are the Young, Bulk and shear modulus, respectively. Eq. (7) is based on a potential function model that considers the effect in a polymer of a deformation on the non bonded interchain interaction whereas Eq. (8) is completely empirical.

3. Results and discussion

For a proper simulation of the block copolymers and for the specific case of the PS–PMMA and PS–PI systems in bulk the degree of polymerization, architecture and composition and finally, the segment–segment interaction parameter are of fundamental importance. The role of these variables was analyzed leading to representative models for

the prediction of mechanical properties. The PS–PMMA and PS–PI diblock copolymer chains with a lineal architecture were analyzed by molecular simulations to obtain their conformational properties. All single and double bonds in the diblock chain are allowed to rotate during the simulation except those involving bonds of the rings of the poly(styrene) fragment. The molecular chains of each diblock copolymer was represented by a standard Gaussian Model constituted by beads of type; [block A]_m – [block B]_n. The number of beads in each Gaussian Model was determined using the degree of polymerization and characteristic ratio (C_n) of the block copolymer. Each model is composed of N beads, each bead represents a large number of repetitive units (segment) of the molecular chain of which an f fraction forms the (PS) block and the rest forms the (PI or PMMA) block. Different segments are assumed to have equal volume; this is a necessary assumption in order to conform the Flory–Huggins theory and for the dissipative particle dynamics model [22,27]. The election of the appropriate parameters for the representation of diblock copolymers is an important aspect that must be kept in mind for the subsequent molecular simulations. From a practical numerical point of view, it is desirable to use few beads in the diblock copolymer description. Hence, the PS–PI diblock copolymer is represented by a model constituted by 10 beads whereas PS–PMMA copolymer by a model of 12 beads as is exemplified in the Fig. 1.

Because of the mesoscopic scale of the present problem, all atomistic details are ignored in the statistics representation (Gaussians Models) of the diblock systems. The chemistry of each copolymer is governed by bead–bead interactions and by the molecular architecture. The bead–bead interactions between different segments [block A]_m and [block B]_n is given by the magnitude of repulsion between different repetitive units. For each diblock system, this repulsive interaction was determined from the thermodynamic behavior of polymer/polymer binary mixtures by combining the Flory Huggins theory and molecular

simulations. Prior mesoscopic simulations, the polymeric fragments of poly(styrene), poly(*cis*-1,4 isoprene) and poly(methyl methacrylate) were constructed from molecular models and their structure optimized with the COMPASS force field. Typically 100,000 pair configurations and 500 clusters, where the statistical error is small, were examined to calculate the interaction energy and coordination number of each binary system. The resulting temperature dependent interaction parameters $\chi(T)$ of each polymer/polymer fragment are shown in Fig. 2. The parameters of interaction obtained by simulation are comparable with the obtained from experimental data (solubility parameters) [28,29] using the Flory–Huggins relation [30]. For example: At temperature of 300 K for the PS–PI and PS–PMMA systems we obtain from the simulation the following values $\chi=0.3855$, $\chi=0.2632$, where experimental values are $\chi=0.3812$, $\chi=0.2517$, respectively.

The PS, PI and PMMA fragments are incompatible in different degrees and the phase separation occurs with temperature lowering. A small incompatibility between different polymeric fragments is amplified in giant molecules as the block copolymer builds up; this fact has been exploited in the subsequent simulations. The a_{ij} parameter of the conservative force (Eq. (6)) referred to as bead–bead repulsion parameter or simply as DPD interaction parameter depends on the underlying atomistic interactions of segments polymeric.

3.1. Mesoscopic simulation: PS–PI and PS–PMMA systems

The mesoscopic simulations were carried out in a DPD simulations cell of $20r_c \times 20r_c \times 20r_c$ containing a total of 24,000 beads and a density $\rho=3$. All simulations were made at temperature $KBT=1$, this allows a reasonable and efficient relaxation for each diblock system, where the disturbance noise is diminished to the maximum. The number of beads representative for each diblock model were

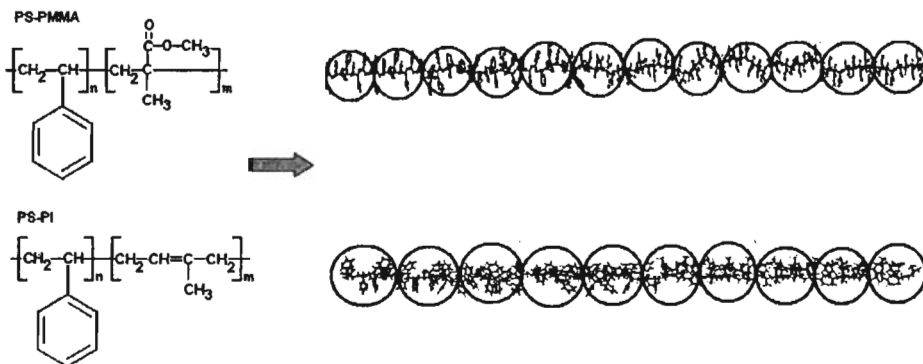


Fig. 1. Statistical representation of PS–PMMA and PS–PI diblock copolymer systems obtained by molecular simulation.

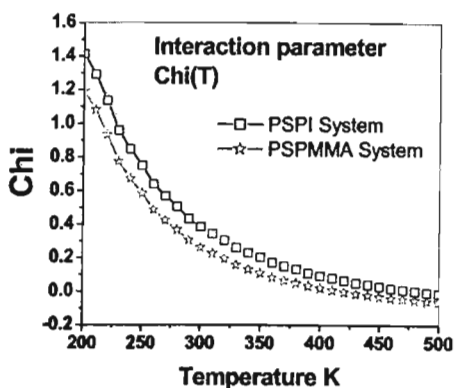


Fig. 2. Interaction parameters for the PS-PI and PS-PMMA systems.

assumed to be constant and the composition intervals analyzed were 0.1–0.9 (volume fraction).

All simulations start from a random disordered state (homogenous), hence, the final structures can be considered as dependent of the composition and initial architecture of the diblock copolymer. The description of each diblock model generates a coarse-grained system sufficiently large to determine the separation of the microphase and the formation of structures with defined morphologies. Figs. 3 and 4 shown the surfaces of density of different microdomains obtained from simulations on the PS-PI

and PS-PMMA systems. The morphologies show rich microdomains of a single type of homopolymer chains separated by interphases. For the PS-PI system, when the volume fraction of a component increases (PS) relative to the other one (asymmetric copolymer), the interphase tends to become curve. This is because the chains of a component are more extended thus allowing the formation of a few planar interfaces. In this case, the conformational entropy loss of the majority component is too high. Therefore, to gain the conformational entropy, the chains of the majority component tend to expand along the direction parallel to interface. As a result, the polymer/polymer interface becomes convex towards the minority component. This interface curvature effect is more pronounced when the composition of the diblock copolymer is more asymmetric. The asymmetric copolymers display spherical morphology formed by body-centered-cubic (bcc) packing of the less dispersed component into the matrix of the majority component. When the volume fraction of the minority component continues to increase (relative chain length of the homopolymer) in the matrix of the majority component, hexagonal packed cylinder (Hex) morphology evolves. The bicontinuous cubic phase, sometimes called gyroid phase is generated from the hexagonal phase by interconnection of microdomains of the same component. Block symmetric copolymers (when volume fraction of both components are the same) exhibits a lamellar morphology consisting of alternating layers of different components. Upon increasing the PS fraction, the morphology appears in a reversed order

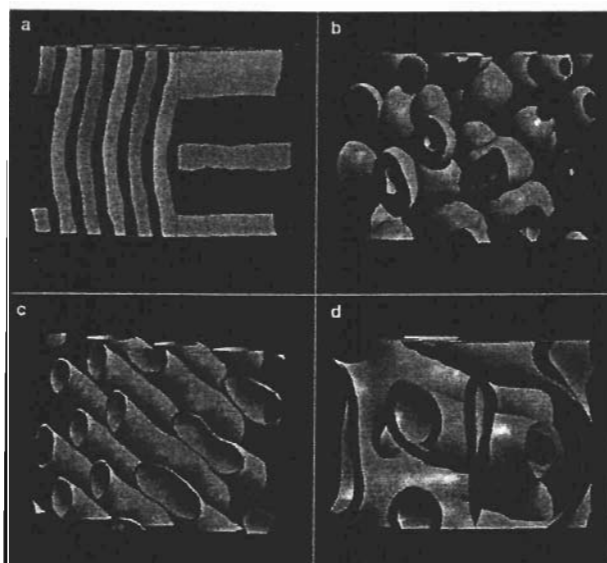


Fig. 3. Morphologies of the PS-PI diblock copolymer system obtained by simulation: (a) lamellar (Lam), (b) body-centered cubic (bcc), (c) hexagonal-packed cylinder (hex), (d) gyroids microstructure.

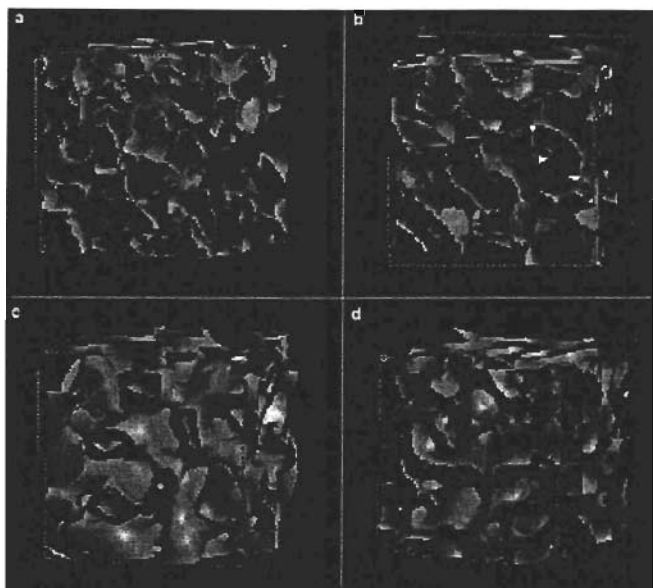


Fig. 4. Simulated morphologies of the PS-PMMA diblock copolymer system; (a) and (b) irregular microstructure, (c) Island type microstructure, (d) labyrinth microstructure.

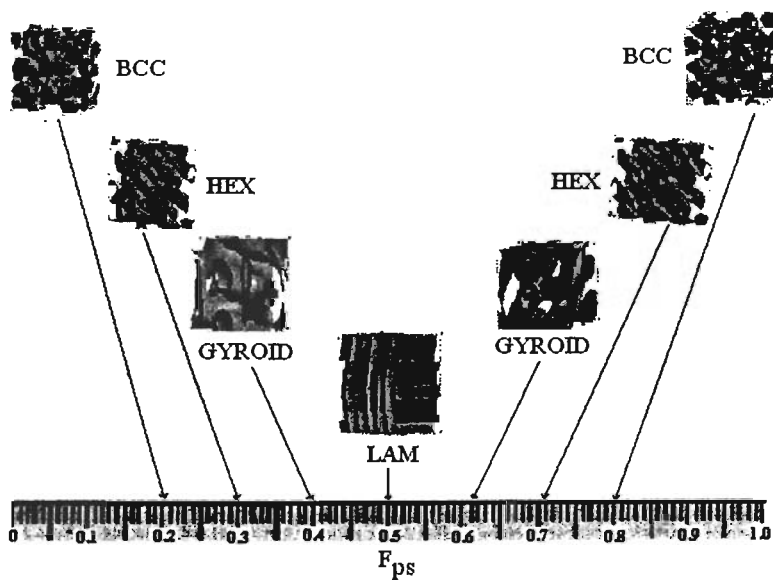


Fig. 5. Simulated morphologies of the PS-PI system and their composition domain.

and asymmetric systems evolve again; Fig. 5. These morphologies are similar with that published by Groot et al. [23], where they propose directly a model of beads, which is the base of the method used in the present work. Here, the model for the PS–PI system was obtained from the molecular structure of the copolymeric chain, where the bead–bead interaction parameter is acquired from the monomer–monomer interaction. Then, the use of a different monomer totally modifies the bead–bead interaction parameter and consequently the morphology, like is observed for PS–PMMA system.

Irregular morphologies of islands and labyrinth are characteristics for the PS–PMMA system, Fig. 4. The microphase separation as a function of the composition is partial because the minority component chains are mixed, in a certain degree, in the matrix of the majority component. This is attributed to the chemical nature of the components, see Fig. 6. The variety of self-assembled nanostructures of PS–PI and PS–PMMA diblock copolymer systems in bulk is very broad. The most important factor controlling the phase morphology is the composition. This is since the form of the polymer/polymer interphase changes with the relative chain length and because the segregation parameter (χN) is of fundamental importance for the formation and prediction of classic or partial microdomains.

The morphologies obtained by simulation for the diblock systems can be compared qualitatively with the morphologies reported by Khandpur et al. [31] and Weis et al. [32], see Fig. 7. This validates the diblock models, Gaussian chain parameters and interaction parameters used for each system. For the more complex block copolymer systems and

other natural systems exhibiting the self-assembling phenomenon, the present representative factors of the molecular structure and segment–segment interactions, necessary for the simulation, can be extrapolated not only to the bulk but also to diluted solutions.

3.2. Mechanical properties: Shear, Young and Bulk modulus parameters

The mechanical properties are mainly due to the behavior exhibited by these polymeric materials under different testing modes of elastics properties; each one defining a characteristic modulus (Young (E), shear (G) and bulk (B)). In this work, the mechanical properties of the PS–PI and PS–PMMA diblock copolymers were obtained from the molecular structure models generating the representatives Gaussians models and specific morphologies. In order to estimate the mechanical properties we employed semiempirical and empirical relationships reported by Seitz et al. [26]. These relationships involve five fundamental molecular parameters. These are the molecular weight, van der Waals volume, the length and number of rotational bonds as well as the glass transition temperature (T_g) of the copolymer. These parameters have been determined by means of quantitative structure–properties relationships (QSPR) using connectivity index through interactive molecular modeling software available in the SYNTHIA package of Cerius2 software (from Accelrys Inc.). The use connectivity indices enable apply the Zeitz relationship to copolymers statistics systems [33]. The gradual increase in each modulus (E , G and B) as a function of the composition

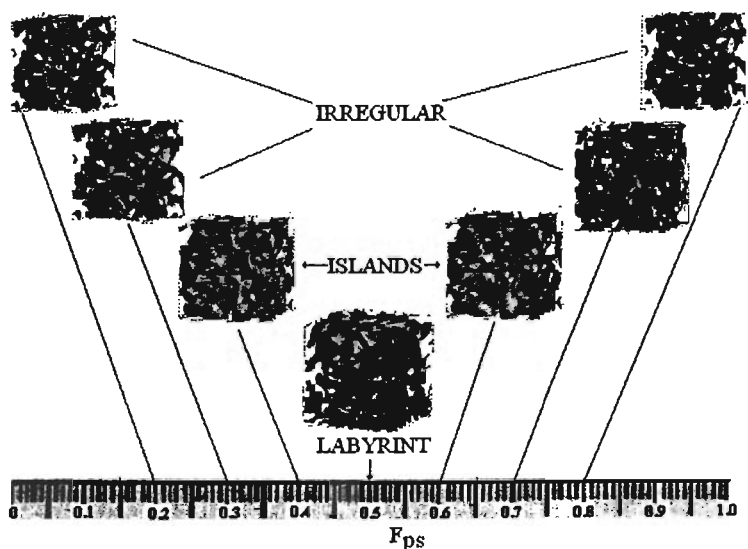


Fig. 6. Evolution of the morphology obtained from DPD simulation for the PS–PMMA diblock copolymer system and their composition domain.

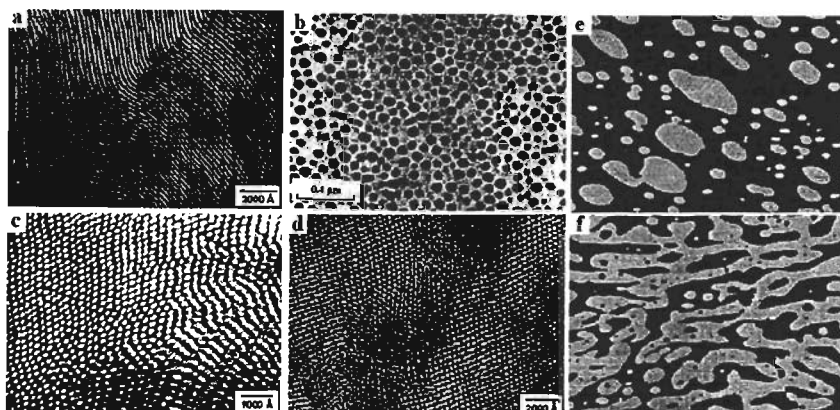


Fig. 7. TEM micrographs of the PS-PI and PS-PMMA systems taken from Refs. [31,32]; respectively: (a) lamellar (LAM) microstructure, (b) spherical (BCC) microstructure, (c) hexagonal-packed cylinder (EXH) microstructure, and (d) gyroids microstructure for the PS-PI system and; (e) island microstructure and (f) labyrinth microstructure for PS-PMMA.

is displayed in Figs. 8 and 9 for the PS-PI and PS-PMMA systems respectively; all modules were calculated at room temperature. The most important relation between the mechanical and morphology properties for diblock copolymer systems with linear architecture is the composition. This is directly expressed in the length of the homopolymer chain for each diblock system.

The mechanical properties exhibited by the block copolymers are affected by the morphology. In particular, the changes in the chain length (composition dependent) and segment-segment interactions strongly affect the final morphology. Those properties are generated in the interphase where different homopolymers chains coexist and where the individual properties are combined. When the interphase surfaces increase due to the morphology evolution of spherical to laminar and as a function of the composition, the material mechanical properties are

maximized. This explains why the diblock copolymer systems properties are superior and more stable to the classical blends. The mechanical properties have been determined for the PS-PI and PS-PMMA diblock copolymer systems. The present procedure for predicting mechanical properties can be used to predict other important features of copolymer systems like thermophysical, transport and electrical properties which are of great importance in engineering applications. These additional properties can be evaluated under different predictive schemes that are also based on the quantitative properties structure relationships. The morphology and macroscopic properties of diblock copolymers predicted by numerical simulation can be used to carefully tailor the chemical synthesis by controlling composition, molecular weight, and molecular architecture. The properties exhibited by these structured materials have not been widely studied and thus molecular modeling and

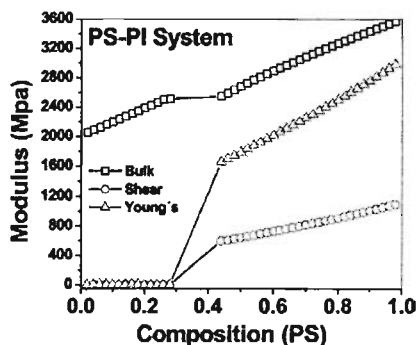


Fig. 8. Predicted behavior of composition dependence (PS block) of the mechanical properties (Young, bulk and shear modulus) for the PS-PI diblock copolymer.

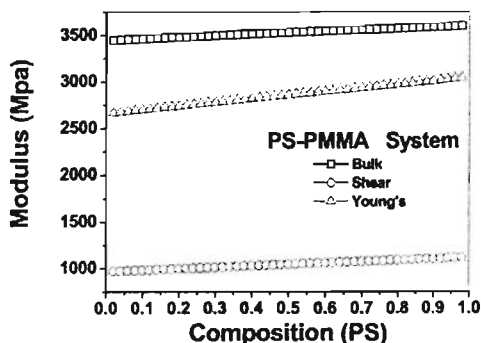


Fig. 9. Schematic representation of composition dependence (PS block) of the mechanical properties (Young, bulk and shear modulus) for the PS-PMMA diblock copolymer.

numerical simulations emerges as a new field able to provide important information to experimentalist. The simulated mechanical properties would have to be validated experimentally for the PS–PI and PS–PMMA diblock systems with linear architecture, however, up to our knowledge there are no experimental data reported for these copolymeric systems. Nevertheless, stress–strain curve, bulk and shear modules for homopolymers and copolymer blends that involve the monomers employed display a similar behavior [34–38].

4. Conclusion and outlook

Methods of molecular modeling and numerical simulation have been used to study the development and evolution of the structures with specific morphologies of the PS–PMMA and PS–PI diblock copolymer systems as well as their associated mechanical properties. The self-assembling phenomenon exhibited by these polymeric systems offers a wide variety of routes to structure materials into a mesoscopic scale. Starting from this assumption, the chains of the diblock systems were built considering the experimental parameters controlling the microphase separation. The validation of the representative models for each diblock system allowed one to predict mechanical properties by means of semi-empirical methods supported by structure–property relationships. The methodology employed in the present work can be extended to complex multi-block systems such as star, triblock, graft copolymer and random multiblock in bulk and solution. Those are more complex cases but have the common feature that the segment–segment interaction parameter controls the self-assembling process. Finally, note that the self-assembling phenomenon is not characteristic of synthetic polymers and it is also present in many natural systems and where the different main interactions are similar to those governing the self-assembling process of synthetic polymers. Therefore they can also lead to different structures at the mesoscopic scale. The present computational approach can also be used to study the morphology and mechanical properties of these natural systems.

References

- [1] Leibler L. *Macromolecules* 1980;13:1602–17.
- [2] Ruzette A-V. *Nat Mater* 2002;1:85–7.
- [3] Pernot H, Baumert M, Francois C, Leibler L. *Nat Mater* 2002;1:54–8.
- [4] Woodward AE. *Understanding polymer morphology*. New York: Hanser-Publisher; 1995.
- [5] Förster S, Konrad M. *J Mater Chem* 2003;13:2671–88.
- [6] Askadskii AA. *Physical properties of polymers: prediction and control*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers; 1996.
- [7] Matyjaszewski M. *Macromolecules* 1996;29:4167.
- [8] Matyjaszewski M. *Controlled radical polymerization*. Oxford: Oxford University Press; 1998.
- [9] Matyjaszewski M. *Controlled/living radical polymerization*. Oxford: Oxford University Press; 2000.
- [10] Tuckerman ME, Martyna GJ. *J Phys Chem B* 2000;104:159–78.
- [11] Koelman JMVA, Hoogerbrugge PJ. *Europhys Lett* 1992;19(3):155–60.
- [12] Fraaije JGEM. *J Chem Phys* 1993;99(11):9202–14.
- [13] Hamley IW. *Macromol Theory Simul* 2000;9:363–80.
- [14] Bates FS, Fredrickson GH. *Annu Rev Phys Chem* 1990;41:525–57.
- [15] Hamley IW. *The physics of block copolymers*. Oxford: Oxford University Press; 1998.
- [16] Sun H, Ren P, Fried JR. *Comput Theor Polym Sci* 1998;8(1/2):229.
- [17] Sun HJ. *Phys Chem* 1998;102:7338.
- [18] Doi M, Edwards SF. *The theory of polymer dynamics*. Oxford: Oxford University Press; 1998.
- [19] Feng FC, Olafson BD, Bianco M. *Macromolecules* 1992;25:3667–776.
- [20] Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA. *Europhys Lett* 1993;21(3):363–8.
- [21] Español P, Warren P. *Europhys Lett* 1995;30(4):191–6.
- [22] Groot RD, Warren PB. *J Chem Phys* 1997;107(11):4423–35.
- [23] Groot RD, Madden TJ, Tildesley DJ. *J Chem Phys* 1999;110(19):9739–49.
- [24] Groot RD, Madden TJ. *J Chem Phys* 1998;108(20):8713–24.
- [25] Kong Y, Manke CW, Madden WG, Schlijper AG. *J Chem Phys* 1997;107(2):592–602.
- [26] Seitz JT. *J Appl Polym Sci* 1993;49:1331–51.
- [27] Doi M. *Introduction to polymer physics*. Clarendon Press, New York: Oxford University Press; 1995.
- [28] Mark JE. *Polymer data handbook*. Oxford: Oxford University Press; 1999.
- [29] Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA. *Polymer handbook*. New York: A Wiley Interscience Publication; 1999.
- [30] Flory PJ. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1953.
- [31] Khandpur AK, Forster S, Bates FS. *Macromolecules* 1995;28:8796–806.
- [32] Weis C, Leuckel J, Borkenstein K, Maier D, Gronski W, Friedrich C, et al. *Polym Bull* 1998;40:235–41.
- [33] Bicerano J. *Prediction of polymer properties*. 3rd ed. Midland, MI: Marcel Dekker, Inc; 2002 [chapter 11].
- [34] Weishaupt K, Krbecek H, Pietralla M, Hochheimer HD, Mayr P. *Polymer* 1995;36(17):3267–71.
- [35] Weishaupt K, Pietralla M. *J Mater Sci* 1995;30(21):5457–60.
- [36] Stenert M, Döring A, Bandermann F. *e-Polymers* 2004;15:1–16.
- [37] Hemelrijck EV, Puyvelde PV, Velankar S, Macosko CW, Moldenaers P. *J Rheol* 2004;48(1):43–158.
- [38] Hemelrijck EV, Puyvelde PV, Macosko CW, Moldenaers P. *J Rheol* 2005;49(3).

A N E X O S

ANEXO A. TABLAS Y FIGURAS COMPLEMENTARIAS

ESTADOS CONDENSADOS EN LOS POLIMEROS

ESTADO	GRADO DE ORDENAMIENTO	GRADO DE COHESION	MOVILIDAD MOLECULAR	FASES
Semi-Cristalino	Alto	Muy alto	Muy baja	Cristalina y amorfa
Cristal líquido	Intermedio	De bajo a intermedio	Intermedia	Meso-mórficas
Vitreo	Muy bajo	Alto	Baja	Amorfa
Elastomérico	Ninguno	Intermedio	Alta	Amorfa
Líquido	Ninguno	Bajo	Muy alta	Amorfa

Tabla A-1- Características de los estados condensados que presentan los polímeros [11,46,49].

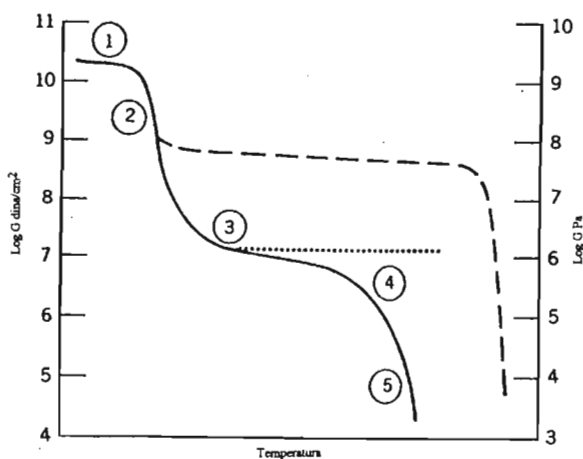


Figura A-1. Esquema de las cinco regiones de comportamiento viscoelástico encontradas en polímeros: (1) vítrea, (2) transición vítrea, (3) elastomérica, (4) de flujo elastomérico, (5) de flujo viscoso. Ver diferencias en polímeros amorfos (—), cristalinos (- · - · -) y reticulados (— — —). [46].

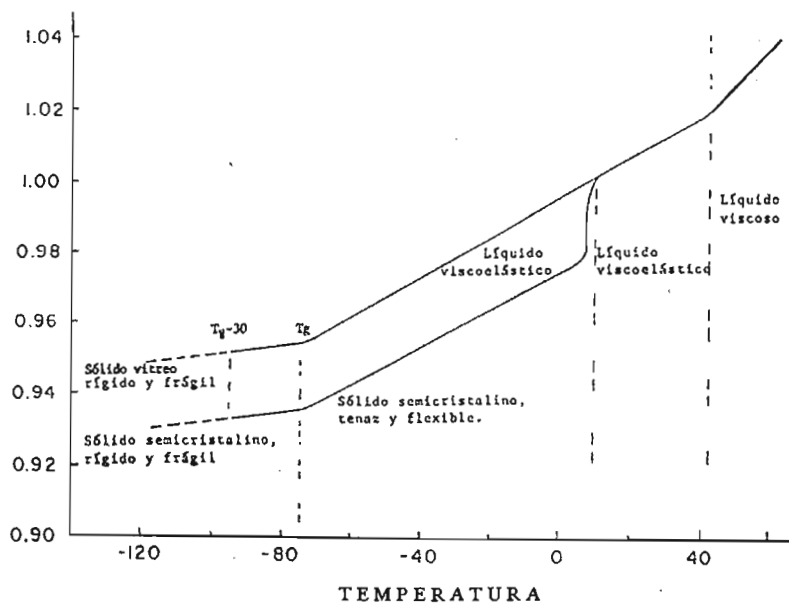


Figura A-1.2. Comportamiento de los polímeros amorfos y semicristalinos representados en una gráfica de volumen vs temperatura. Notar el cambio de propiedades en las diferentes fases.

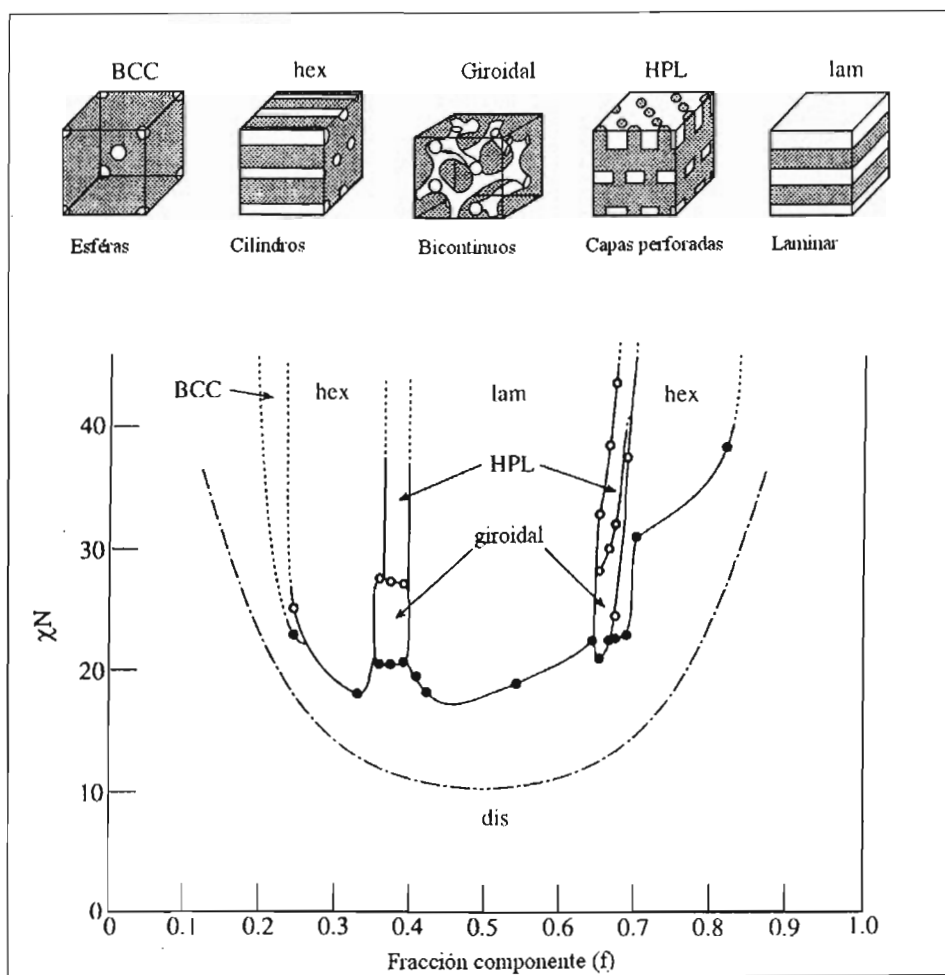


Figura A-2 Diagrama de fases determinado experimentalmente para un sistema copolímero dibloque [22].

Modo elemental de deformación	Parámetro elástico	Símbolo	Definición
<i>Compresión isotrópica (hidrostática)</i>	<i>Módulo Volumen</i>	<i>K</i>	$\frac{\text{presión hidrostática}}{\text{cambio volúmen por unidad volúmen}} = \frac{p}{\Delta V / V_0} = \frac{pV_0}{\Delta V}$
	<i>Complianza Volumen o compresibilidad</i>	<i>k</i> <i>k=1/K</i>	<i>Recíproca de la anterior</i>
<i>Corte</i>	<i>Módulo Corte o rigidez</i>	<i>G</i>	$\frac{\text{fuerza corte por unidad area}}{\text{corte por unidad distancia entre superficie corte}} = \frac{F/A}{\tan \gamma} = \frac{\tau}{\tan \gamma} = \frac{\tau}{\lambda}$
	<i>Complianza Corte</i>	<i>J</i> <i>J=1/G</i>	<i>Recíproca de la anterior</i>
<i>Extensión uniaxial</i>	<i>Módulo Young's</i> <i>Módulo tensión</i>	<i>E</i>	$\frac{\text{fuerza por unidad area sección transversal}}{\text{esfuerzo por unidad longitud}} = \frac{F/A}{\ln(L/L_0)} = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A}{\lambda \Delta L / L_0}$
	<i>Complianza Tensión</i>	<i>S</i> <i>S=1/E</i>	<i>Recíproca de la anterior</i> $\left(= \frac{\text{esfuerzo}}{\text{tensión}} \right)$
<i>Cualquiera</i>	<i>Relación Poisson</i>	<i>v</i>	$\frac{\text{Cambio en unidad anchura por unidad anchura}}{\text{Cambio en longitud por unidad longitud}} = \frac{\text{contracción lateral}}{\text{esfuerzo axial}}$

Tabla A-2. Estudio de los parámetros elásticos y sus definiciones [48].

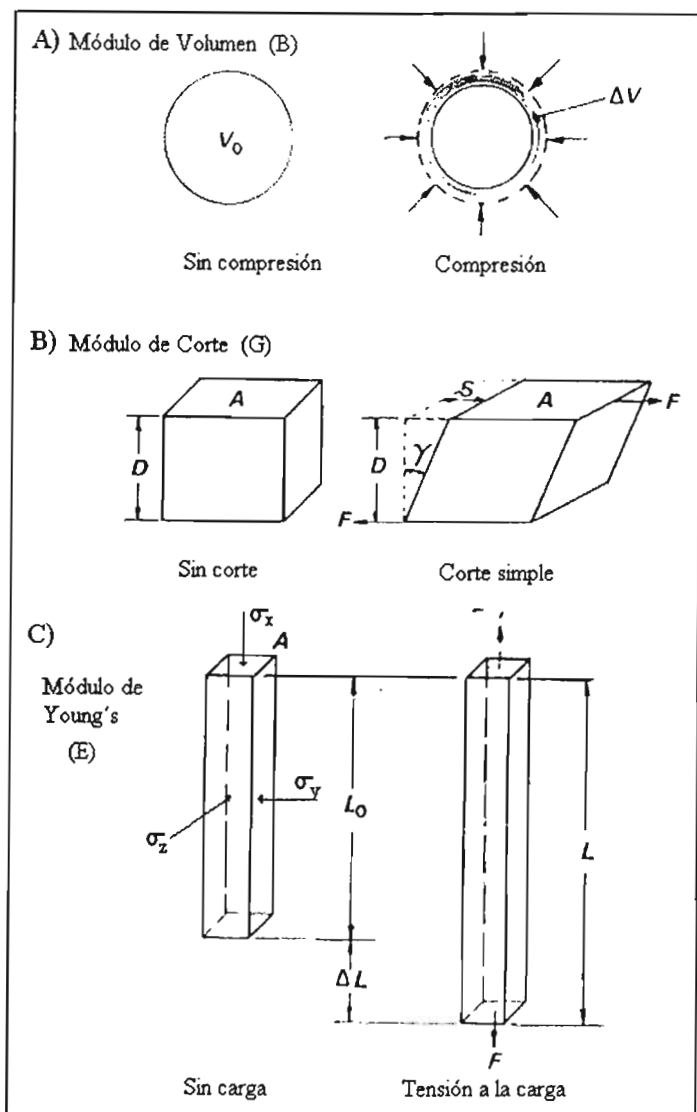


Figura A-3 Deformaciones: A) bajo presión hidrostática; B) bajo corte y C) bajo tensión [48].

Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo genera configuraciones del sistema aleatoriamente y utiliza un conjunto de criterios especiales para decidir si se acepta o no una nueva configuración. Estos criterios son tales que aseguran que la probabilidad de obtener una configuración dada es igual a su factor de Boltzmann, $e^{-V(\mathcal{F}^N)/kT}$ donde $V(\mathcal{F}^N)$ se calcula mediante la función energía potencial. De este modo los estados con baja energía se generan con probabilidad superior que las configuraciones de alta energía. Para cada configuración que se acepta se calculan los valores de las propiedades investigadas y al final del cálculo el promedio de estas propiedades se obtiene a partir de los M valores calculados de la propiedad.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\{\mathcal{F}^N\}_i) \quad (\text{A-1})$$

Es más apropiado referirse a las simulaciones de Monte Carlo en sistemas condensados como cálculos de "Monte Carlo Metropolis" ya que fueron Metropolis y colaboradores (Metropolis et al., 1953) los que propusieron el método en Los Alamos, como una de las primeras aplicaciones de cálculo. En una simulación de Monte Carlo cada nueva configuración del sistema se puede generar moviendo aleatoriamente un átomo o molécula; aunque en algunos casos puede conseguirse la nueva configuración mediante el movimiento de varios átomos o moléculas o por la rotación de una parte de la molécula entorno a un enlace. Si la energía de la nueva configuración es más alta que la energía de su predecesora entonces el factor de Boltzmann de la diferencia de energía se calcula por medio de la expresión

$$F = e^{[V_{\text{nueva}}(\mathcal{F}^N) - V_{\text{previa}}(\mathcal{F}^N)]/kT} \quad (\text{A-2})$$

Asimismo se genera un número aleatorio entre 0 y 1, N_{aleat} y se compara su valor con F . Hay dos posibilidades,

- a) $N_{\text{aleat}} \geq F$ el movimiento se rechaza, se conserva la configuración original
- b) $N_{\text{aleat}} < F$ el movimiento se acepta y la nueva configuración es el nuevo estado.

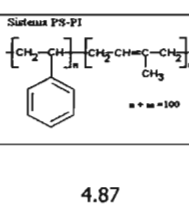
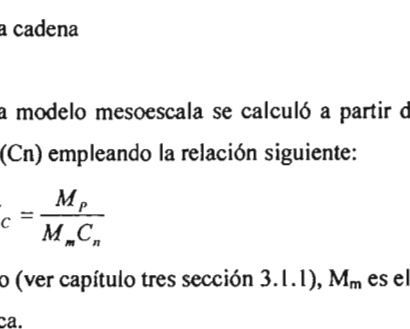
Este proceso permite movimientos hacia estados de energía más altas, es decir, no siempre el sistema evoluciona hacia estados de más baja energía. Hay que destacar que conforme más pequeña sea la diferencia de energía ($V_{nueva} - V_{previa}$) mayor será la probabilidad de que se acepte el movimiento.

Conviene señalar que la clave del método de Metrópolis es sustituir un muestreo uniforme del espacio configuracional en un proceso de Monte Carlo, donde por tanto a todos los puntos del espacio configuracional se les da el mismo peso, por otro en el cual solamente se escogen aquellas configuraciones que tienen una probabilidad alta dada por el factor de Boltzmann, y tienen en consecuencia peso (Wilde et al., 1998). Una de las claves del método es que el muestreo de Metropolis trabaja sobre probabilidades relativas de los diferentes puntos del espacio configuracional (microestados) y ello permite no requerir a priori el conocimiento de la función de partición total.

ANEXO B. MODELOS E INTERACCIONES DE SISTEMAS BINARIOS PS-PI Y PS-PMMA

Propiedades conformacionales

El número de cuentas en cada molécula mesoescala fue determinado a partir del grado de polimerización y la proporción característica (C_n) (propiedad conformacional), esta última fue obtenida por simulación numérica empleando RIS Monte Carlo Metropolis (RMMC) y QSPR para los copolímeros dibloque PS-PMMA y PS-PI. Desde un punto de vista práctico el empleo de pocas cuentas es factible para describir al polímero y disminuir la escala de tiempo en la simulación del sistema.

Propiedad conformacional	<p>Sistema PS-PI</p>  <p>$n + m = 100$</p>	<p>Sistema PS-PI-DLA-Q</p>  <p>$n + m = 100$</p>
Proporción característica (C_n)	4.87	4.24

Determinación del número de cuentas en cada cadena

El número de cuentas y/o partículas en cada modelo mesoescala se calculó a partir del grado de polimerización y la proporción característica (C_n) empleando la relación siguiente:

$$N_c = \frac{M_p}{M_m C_n}$$

donde M_p es el peso molecular del copolímero (ver capítulo tres sección 3.1.1), M_m es el peso de los monómeros y C_n es la proporción característica.

Sistema Binario Estireno-Metil metacrilato

100000 configuraciones y 500 clusters fueron examinados para calcular la energía de interacción y el número de coordinación para cada sistema binario.

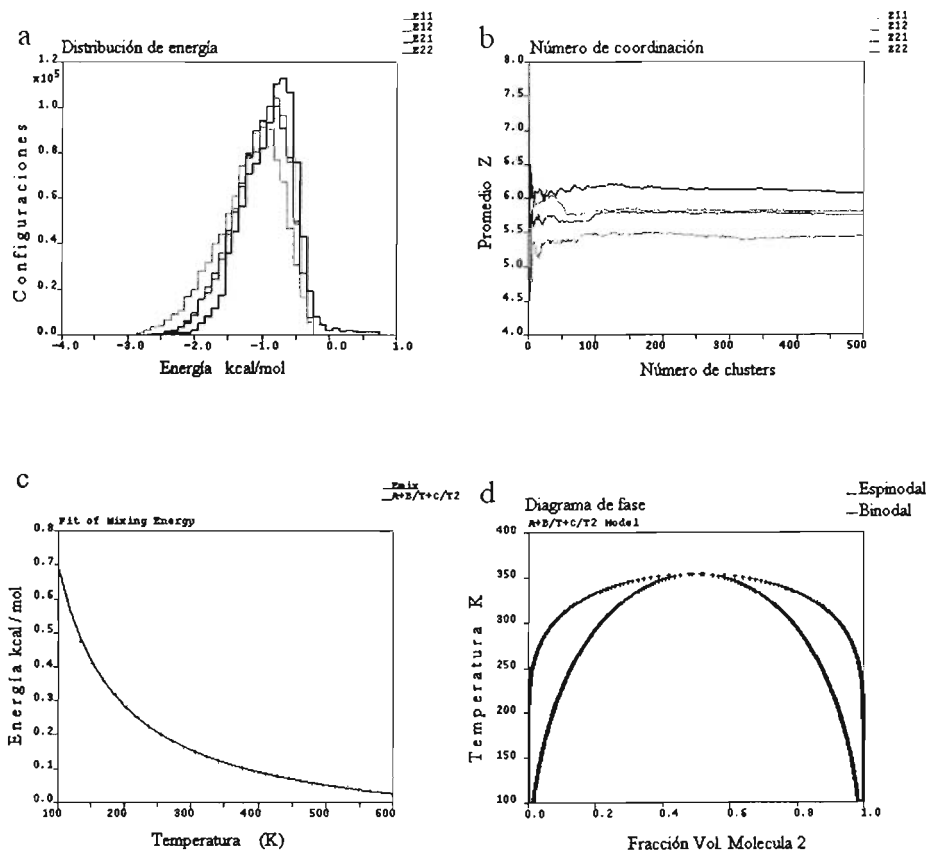


Figura B-1. Sistema binario estireno-metil metacrilato; a) Energías configuracionales de las diferentes interacciones ST- MMA, b) números de coordinación calculados para el sistema ST-MMA, c) energía de mezclado y d) diagrama de fases sistema ST-MMA..

Sistema Binario Estireno-Isopreno

100000 configuraciones y 500 clusters fueron examinados para calcular la energía de interacción y el número de coordinación para cada sistema binario.

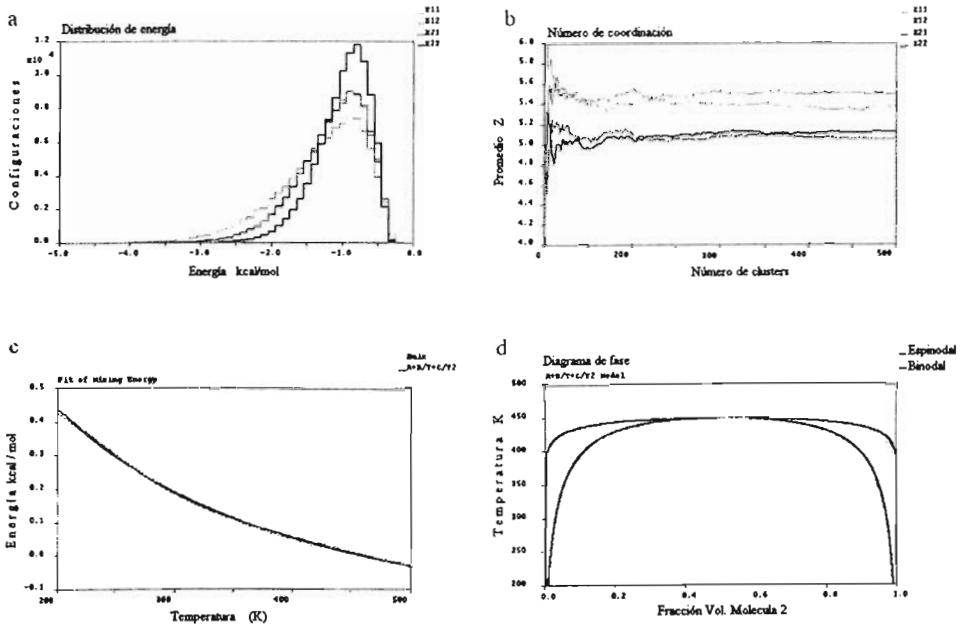


Figura B-2. Sistema binario estireno-isopreno; a) Energías configuracionales de las diferentes interacciones estireno-isopreno, b) números de coordinación calculados para el sistema estireno-isopreno, c) energía de mezclado y d) diagrama de fases sistema estireno-isopreno.

REFERENCIAS

- [1] Ruzette A-V. *Nature Materials*. 2002: 1: 85-87.
- [2] Leibler L. *Macromolecules* 1980: 13: 1602-1617.
- [3] Pernot H., Baumert M., Francois C., Leibler L. *Nature Materials* 2002: 1: 54-58.
- [4] Holden G., Legge N. *Thermoplastic Elastomer*. 2da ed. Hanser , New York; 1996.
- [5] Balta C., Roslaniec Z. *Block Copolymers*. Marcel Decker Inc., New York ; 2000.
- [6] Szwarc M., Levy M. *Journal of the American Chemical Society*.1956; 78: 2656
- [7] Aggarwal S. *Block Copolymer*. Wiley New York, 1970.
- [8] Matyjaszewski M. *Macromolecules*. 1996; 29, 4167.
- [9] Matyjaszewski M. *Controlled radical polymerization*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [10] Matyjaszewski M. *Controlled/living radical polymerization*. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [11] Hamley I.W. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [12] Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca. 1953.
- [13] Bates F.S., Fredrickson G.H. *Annu Rev Phys Chem*. 1990: 41: 525-557.
- [14] Binder K. Phase transitions in polymer blends and block copolymer melts: Some recent developments, In *Advances in Polymer Science*, Springer Verlag, Berlin. 112, p. 183-299, 1994.
- [15] Eisele U. *Introduction to Polymer Physics*, Springer, Verlag Heidelberg 1990.
- [16] Thomas R.L. Phase morphology in block copolymer systems. In A. Keller, M.Warner and A.H. Windle (Eds.), *Self-order and Form in Polymeric Materials*. Chapman & Hall, London, p.147-164, 1995.
- [17] Matshuhita Y. *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*. Marcel Dekker Inc. New York. 1998.
- [18] Hashimoto T. *Order-disorder transition in block copolymers*. 2nd Edition, Publishers, Munich, 1998.
- [19] Leibler L. *Macromolecules*. 1980: 13, 1602-1617.
- [20] Bates F.S., Fredrickson G.H. *Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment*, 1998.
- [21]Cowie J.M.G. *Carbon chains block copolymers and their relationship with solvents*, 1982.
- [22] Khandpur A.K., Forster S., Bates F.S. *Macromolecules*. 1995: 28: 8796-8806.
- [23] Woodward A.E. *Atlas of polymer Morphology*. Hanser Publishers, Munich, chapter 6, p. 189-215, 1988.
- [24] Hajduk D.A. Harper P.E., Gruner S.M. *Macromolecules*. 1995: 28, 2570-2573.

- [25] Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., *Macromolecules*. 1995: 27, 4063-4075.
- [26] Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Matsuhita Y. *Macromolecules*. 1994: 27, 6755-6760.
- [27] Hashimoto T, Shibayama M., Hasegawa H., *Macromolecules*. 1982: 15, 274-280.
- [28] Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Leibler L. *Macromolecules*. 1995:31, 3080-3097.
- [29] Drolet F., Fredrickson G. H. *Phys. Rev. Lett.* 1999: 83, 4317-4320.
- [30] Bohbot-Raviv Y., Wang Z.-G. *Rev. Lett.* 2000: 85, 3428-3431.
- [31] Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S. *Nonlinear block copolymer architectures*, Springer Verlag, 135, p. 1-137, 1998.
- [32]. Lee C., Gido S.P., Poulos Y., Hadjichristidis N. *Polymer*. 1998: 39, 4631-4638.
- [33] Hashimoto T., Koizumi S., Hasegawa H., Izumitani T. *Macromolecules*. 1992: 25, 1433-1439.
- [34] Yamaoka I., Kimura M. *Polymer*. 1995: 34, 4399-4409.
- [35] Milner S.T. *Macromolecules*. 1994: 27, 2333-2335.
- [36] Lee C., Gido S.P., Poulos Y., Hadjichristidis N. *J. Chem. Phys.* 1997: 107, 6460-6469.
- [37] Milner S.T. *Macromolecules*. 1994: 27, 2333-2335.
- [38] Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Y. *Macromolecules*. 1993: 26, 276-281.
- [39] Mayes A.M. and M. Olvera de la Cruz *J. Chem. Phys.* 1998: 91, 7228-7235.
- [40] Olvera M. and I.C. Sanchez. *Macromolecules*. 1986:19, 2501-2508.
- [41] Mayes A.M. and M. Olvera de la Cruz. *J. Chem. Phys.* 1991: 95, 4670-4677.
- [42] Annighöfer F., Gronski W. *Makromol. Chem.* 1984:185, 2213-2231.
- [43] Gronski W. Bühler F., *Makromol. Chem.* 1986: 187, 2019-2037.
- [44] Hashimoto T., Tanaka T. Hasegawa H. *Macromolecules*. 1990: 23, 4378-4386.
- [45] Hashimoto T. Hasegawa H., *Self assembly and morphology of block copolymer systems*. Pergamon, London 2; p. 497-539, 1996.
- [46] Sperling L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 2nd Edition, Wiley-Interscience, Publication, New York. 2001.
- [47] Bicerano J. *Prediction of polymer properties*. 3rd ed. Marcel Dekker, Inc. Midland, Michigan USA. 2002 .
- [48] Van Krevelen. *Properties of Polymers* . third edition , Elsevier, 1990.
- [49] Michler G.H. *Polymeric Materials Encyclopedia – Synthesis, Properties and Applications, Deformation and fracture (Micromechanical mechanisms)*. (Ed.) CRC Press New York. 1996.
- [50] Tuckerman ME, Martyna GJ. *J. Phys. Chem. B*. 2000: 104: 159-178.
- [51] Kubo R., Toda, M., Hashitsume N. *Statistical Physics II*. Springer- Verlag: Berlin, 1978.
- [52] Berne B. J., Harp G. D. *AdV. Chem. Phys.* 1970: 17, 63.
- [53] Goldstein H. *Classical Mechanics*. 2nd ed.; Addison-Wesley: Reading, MA, 1980.

- [54] Martyna G. J., Tuckerman, M.; Tobias, D.; Klein, M. *Mol. Phys.* 1996: 87, 1117.
- [55] Andersen H. C. *J. Comput. Phys.* 1983: 52, 24.
- [56] Martyna G. J. Tuckerman, M.; Tobias, D.; Klein, M. *Mol. Phys.* 1996: 87, 1117.
- [57] Tuckerman M. Martyna, G. J.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* 1992: 97, 1990.
- [58] Sun H., Ren P., Fried JR. *Computational and Theoretical Polymer Science.* 8 (1/2) 229 1998.
- [59] Sun H. *J. Phys. Chem.* 1998: 102: 7338.
- [60] Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J. *Europhysics Letters.* 1992: 19(3) 155-160.
- [61] Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA. *Europhysics Letters.* 1993: 21(3) 363-368.
- [62] Español P., Warren P. *Europhysics Letters.* 1995: 30(4): 191-196.
- [63] Groot R.D., Warren P.B. *J. Chem. Phys.* 1997: 107(11): 4423-4435.
- [64] Groot R.D., Madden T. J, Tildesley DJ. *J. Chem. Phys.* 1999: 110 (19): 9739-9749.
- [65] Groot R.D., Madden T J. *J. Chem. Phys.* 1998: 108 (20) 8713-8724.
- [66] van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry.* North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [67] Master A.J., Warren P.B. *Europhys. Lett.* 1999: 48, 1-7.
- [68] Doi M., Edwards S.F. *The Theory of Polymer Dynamics.* Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [69] Feng F.C., Olafson B.D., Blanco M. *Macromolecules.* 1992: 25, 3667-3776.
- [70] Weis C., Leuckel J., Borkenstein K., *Polymer Bulletin.* 1998: 40, 235-241.
- [71] Seitz J.T., *Journal of Applied Polymer Science.* 1993: 49, 1331-1351.
- [72] Elias H.J., *Makromoleküle-Band I Grundlagen*, 5th Edition, p. 962, Edition, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York. 1990.
- [73] Stenert M., Doring A., Bandermann F. *e-Polymers.* 2004:15, 1-16.
- [74] Hemelrijck E.V., Puyvelde P.V., Velankarb S. *J. Rheol.* 2004: 48(1), 43-158.
- [75] Hemelrijck E.V., Puyvelde P.V., Macosko C.W., Moldenaers P. *J. Rheol.* 2005: 49 (3).
- [76] Shaw D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry.* 2nd Edition. London, Butterworth & Co. 1977.
- [77] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. *Polymer handbook.* New York: A Wiley Interscience Publication; 1999.
- [78] Mark J.E. *Polymer data handbook.* Oxford: University Press; 1999.
- [79] Soto-Figueroa C., Rodríguez-Hidalgo M. R., Martínez-Magadán J.M. *Polymer.* 2005: 46, 7485-7493.