

ADSORCIÓN DE COPOLÍMEROS EN SUPERFICIES

F. Aguilera – Granja* y Ryoichi Kikuchi†

* *Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P. 78000 México* y † *Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles, CA 90024 USA.*

Se estudia la distribución de copolímeros adsorbidos sobre una superficie plana mediante una técnica de simulación basada en resultados analíticos del Método de Variación de Cúmulos (MVC). La distribución de los copolímeros en la superficie muestra una fuerte dependencia en el comportamiento de los bloques componentes. Los resultados aquí mostrados sugieren una manera de controlar el peso molecular de los polímeros adsorbidos.

I. INTRODUCCIÓN

La estabilización estérica de suspensiones coloidales se ha convertido en un tema importante tanto científico como tecnológico, motivo por el cual el estudio de las interacciones entre las partículas coloidales es de gran relevancia. Frecuentemente, una forma de controlar las interacciones entre las partículas coloidales es mediante el recubrimiento con polímeros. Se sabe que la interacción entre las partículas dependen del tipo de las configuraciones adoptadas por polímeros adsorbidos. Estas configuraciones a su vez dependen de el peso molecular, de la calidad del solvente y de las características específicas de los distintos bloques componentes de los copolímeros.

Lo que aquí se estudia mediante el uso de una simulación, es la influencia que los distintos bloques de los copolímeros tienen sobre la distribución de los polímeros adsorbidos en una superficie. Particularmente, el tipo de copolímeros aquí estudiados son los copolímeros de tres bloques (CTB) y los copolímeros estadísticos de dos componentes (CEDC).

La ventaja de las simulaciones sobre los métodos analíticos, es que se puede obtener información más detallada de las configuraciones adoptadas por los polímeros. La ventaja de nuestra simulación basada en resultados analíticos sobre las simulaciones tradicionales de Monte Carlo (SMC)

[1,2], es que las SMC requieren de procesos de relajación, los cuales las hacen terribles consumidoras de tiempo de máquina, mientras que nuestra simulación, debido a que comienza con la distribución de equilibrio, no requiere de estos procesos, razón por la cual es más rápida que las SMC.

II. MODELO Y MÉTODO

Como es frecuente en la mayoría de las estadísticas de polímeros [3,4], colocamos los segmentos poliméricos (monómeros) y del solvente en una red; la cual por sencillez es cúbica simple. Las probabilidades en cada uno de los puntos de la red están dadas por $x_{n,i}$ siendo $n(= 1, 2, 3...)$ el número del plano, donde $n = 1$ es el plano más próximo a la superficie. Las probabilidades relacionadas con los monómeros se definen de forma tal que enlaces permanentes entre polímeros están incluidos. Los polímeros estudiados son lineales, esto es, el número de enlaces en los monómeros es de dos excepto cuando se trate del primero o el último monómero de cada polímero en cuyo caso solo tendrán uno. Estos enlaces estarán conectados entre si cuando ambos monómeros pertenezcan a el mismo polímero y desconectados si pertenecen a diferentes, además de estos pares también se

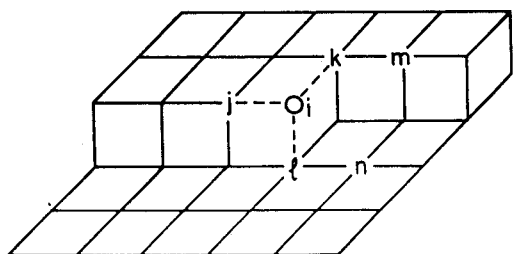


Fig. 1. Estado intermedio de construcción de la red cúbica. los puntos $j-k-l-m-n$ corresponden a puntos que ya han sido colocados, siendo i el próximo a ser colocado. Los puntos m y n no son primeros vecinos, pero es necesario tomarlos en cuenta cuando se estudian polímeros lineales como en el presente caso.

presentan pares solvente-solvente y solvente-monomero los cuales siempre son desconectados. Las probabilidades para el par con especies i y j en el mismo plano n se escriben como $y_{n;ij}^{(a)}$ donde el superíndice (a) indica que el par está enlazado químicamente, mientras que si el superíndice es (b) el par no está enlazado. Las probabilidades del par i en n y j en $n+1$ se denotan como $z_{n+\frac{1}{2};ij}^{(a)}$ para pares químicamente enlazados y con (b) para no enlazados. Las probabilidades de pares se introducen no sólo con el propósito de tomar en cuenta las correlaciones, sino con el propósito de poder construir una simulación basada en los resultados analíticos del MVC [5-7].

Antes de empezar la simulación, calculamos primero la distribución de equilibrio utilizando el MVC [8] dentro de la aproximación de pares y las interacciones adecuadas de los polímeros con la superficie. Para este modelo sólo interacciones a primeros vecinos son consideradas [9]. La simulación se hace como sigue [5,7]. Construimos el sistema empezando de la parte inferior (superficie) a la superior (volumen), de izquierda a derecha y del fondo hacia el frente, colocando las distintas especies en los puntos de la red en forma secuencial. Supongamos que la red ha sido construida hasta la arista mostrada en la Fig. 1, y que el próximo en colocarse es i en el plano n . Alrededor de el punto i , la mitad de los primeros vecinos han sido acomodados y son conocidos.

Tomando en cuenta la naturaleza de las correlaciones en la aproximación de pares y la aproximación de superposición, podemos escribir de manera aproximada la probabilidad de encontrar la esquina $i-j-k-l$ de la Fig. 1 como

$$P_n(i, j, k, l) = \frac{y_{n;j} y_{n;k} z_{n-\frac{1}{2};l} i}{(x_{n;i})^2}. \quad (1)$$

Resulta muy fácil probar que (1) satisface las relaciones correctas para la evaluación de las probabilidades de pares [5,8]. Cuando j, k y l de la Fig. 1

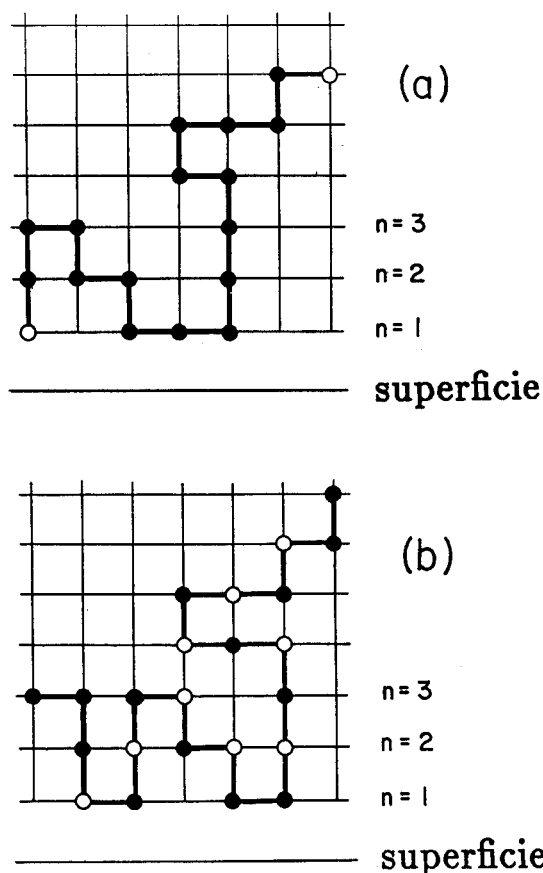


Fig. 2. Ejemplos bidimensionales de copolímeros de tres bloques (a) y copolímeros estadísticos de dos componentes (b). En (a) los monómeros blancos corresponden a los denominados del tipo A y los negros al tipo B. En (b) los monómeros negros corresponden a los denominados del tipo A y los blancos a los del tipo B.

se conocen, podemos formular la probabilidad de acomodar a la especie i en el punto marcado con el círculo. La probabilidad condicional $\rho_n(i; j, k, l)$ de encontrar i en el plano n cuando j, k y l son conocidas se define por

$$\rho_n(i; j, k, l) = \frac{P_n(i, j, k, l)}{\sum_m P_n(m, j, k, l)}. \quad (2)$$

La red se construye de forma tal que (2) se satisfice en cada punto. Para el primer plano cerca de la superficie, utilizamos relaciones similares a (1) y (2) pero para un sistema de dos dimensiones. Debido a los enlaces definidos en los monómeros, se requieren de algunas restricciones geométricas adicionales en (2), las cuales no se discutirán aquí [6].

Los CTB estudiados son del tipo ABA (donde A y B representan distintos tipos de bloques). Asumimos que los extremos (bloques A) muestran diferente comportamiento que el bloque central (B). Los bloques B sienten una interacción atractiva de van der Waals, mientras que para los bloques A hay dos posibilidades; a) los extremos son adsorbidos en la superficie más fuertemente que los B o EAS, b) los extremos son repelidos de la superficie o ERS. Además, por simplicidad consideramos que el bloque A consiste de un solo monómero.

Los CEDC que se estudian aquí consisten de dos tipos de monómeros (A y B), los cuales se encuentran distribuidos al azar en el interior de cada una de las cadenas poliméricas. Las únicas condiciones son que los dos primeros y los dos últimos monómeros del polímero son del tipo A, y que dentro de la cadena polimérica nunca hay dos monómeros B juntos, esto es, la secuencia de monómeros es casi alternante para los polímeros aquí estudiados. Para el caso de CEDC suponemos que los monómeros A son siempre adsorbidos en la superficie, mientras que los monómeros B son repelidos de la superficie. Los tres casos considerados aquí son; i) los B no sienten ninguna interacción por parte de la superficie (CEDC1), ii) los B son repelidos con la mitad de la interacción con la que se atraen los A (CEDC2), iii) los B son repelidos con la misma interacción con la que los A son atraídos (CEDC3). En la Fig. 2 se muestran ejemplos típicos de los CTB (a) y CEDC (b) para un sistema en dos dimensiones.

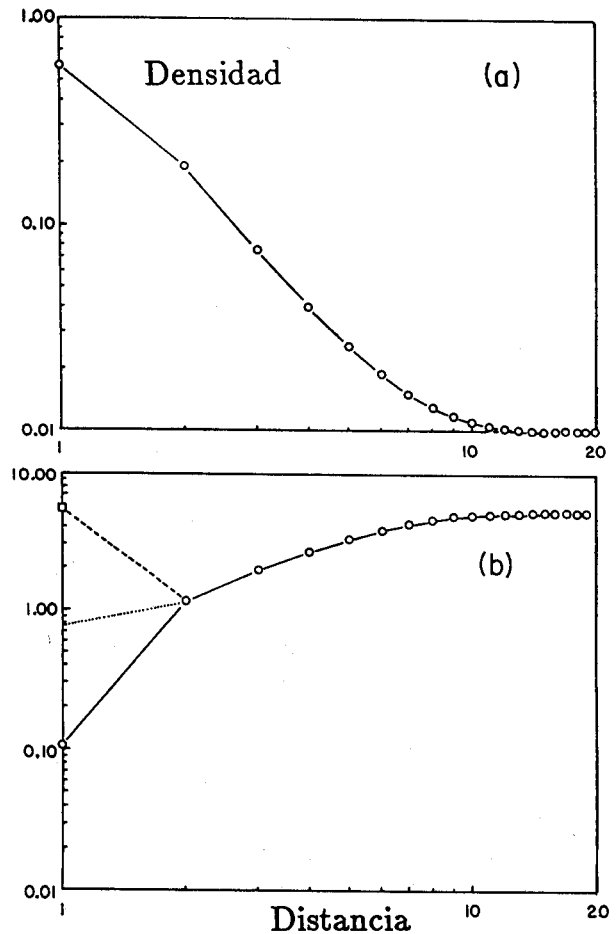


Fig. 3. Resultados analíticos en los cuales se basa la simulación de los copolímeros de tres bloques (CTB). En (a) se presentan los perfiles de densidad como función de la distancia para los casos cuando los bloques A son atraídos a la superficie (EAS) y cuando son repelidos (ERS), para el caso mostrado en la gráfica los dos perfiles se superponen. En (b) se muestra la probabilidad de encontrar los bloques A como función de la distancia, esta probabilidad sólo es diferente en la superficie, puesto en el segundo plano las probabilidades son casi iguales, los EAS se representan por cuadros y los ERS por círculos, la línea punteada corresponde al caso cuando los bloques A sienten la misma interacción que los bloques B.

Los resultados presentados aquí son para una concentración en solución (volumen) del 1%, polidispersa y con un parámetro de longitud $L=39$ [6,7]. El tamaño del sistema usado en la simulación es de $50 \times 50 \times 20$. La longitud generada durante el proceso de simulación (conteo directo) es denotada por ℓ , el valor promedio de ℓ para polímeros lejanos a la superficie (volumen o solución) es de 22 (constantes de red), esta longitud es denotada por ℓ_{sol} . La distribución en longitudes de los polímeros generados en el volumen en esta simulación es una exponencial negativa [6,7]. La unidad de energía usada aquí es $k_B T$.

III. RESULTADOS

Las Figuras 3 y 4 muestran los resultados analíticos en los cuales se basan nuestras simulaciones. La Fig. 3(a) muestra los perfiles de densidad usados para las simulaciones de los CTB en los casos EAS y ERS. La Fig. 3(a) muestra que la concentración de polímeros cerca de la superficie es mucho mayor que la concentración en el volumen debido a la adsorción. Además, muestra que el perfil no depende del comportamiento de los bloques A, pues ambos perfiles se ven como uno solo. En 3(b) se muestra la probabilidad de encontrar los bloques A como función de la distancia, el caso EAS se representa por un círculo y el caso ERS mediante un cuadro, la línea punteada corresponde al resultado cuando todos los monómeros son adsorbidos con la misma energía [7]. Lo que la gráfica nos indica es que la probabilidad de encontrar los bloques terminales sólo es distinta cerca de la superficie, ya que después del segundo plano las diferencias desaparecen. Sin embargo, aunque las diferencias en la mostradas en Fig. 3 son pequeñas, las configuraciones y distribuciones de los polímeros son completamente diferentes [9].

La Fig. 4 muestra los resultados analíticos en los cuales se basa la simulación para CEDC. La Fig. 4(a) muestra que en todos los casos la concentración de polímeros es mayor que en el volumen indicando con ello la adsorción de los polímeros en la superficie. La adsorción decrece a medida que la repulsión sentida por los bloques B aumenta. Los distintos casos están representados por círculos (CEDC1), cuadros (CEDC2) y triángulos (CEDC3). En la Fig. 4(b) se muestra la probabilidad de encontrar el primer monómero (o el último) de cada polímero como función de la distancia.

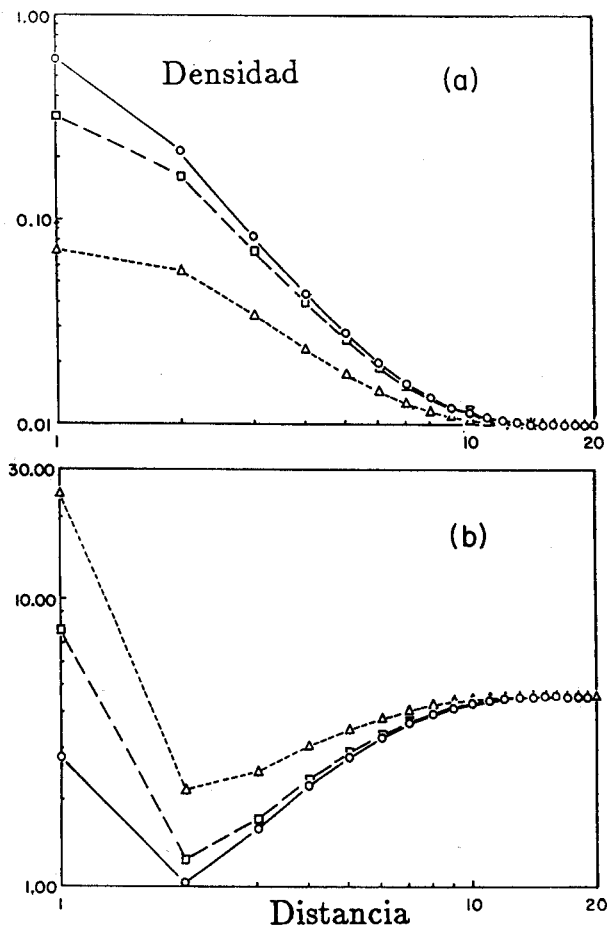


Fig. 4. Resultados analíticos en los cuales se basa la simulación de los copolímeros estadísticos de dos componentes (CEDC). En (a) se presentan los perfiles de densidad como función de la distancia, para los casos cuando la interacción (repulsión) de los monómeros B se incrementa. En (b) se muestra la probabilidad de encontrar el primer monómero (o el último) de cada polímero como función de la distancia y de la repulsión sentida por B.

tancia. Los resultados de 4(b) indican que cuanto más fuertemente se repele a B es más probable encontrar el fin de polímero cerca de la superficie.

Aunque los resultados analíticos proporcionan información de los polímeros adsorbidos, estos no dan información de la distribución de los polímeros en la superficie, es aquí donde nace la necesidad de la simulación. Los resultados de las simulaciones se muestran en las Fig. 5 y Fig. 6 para

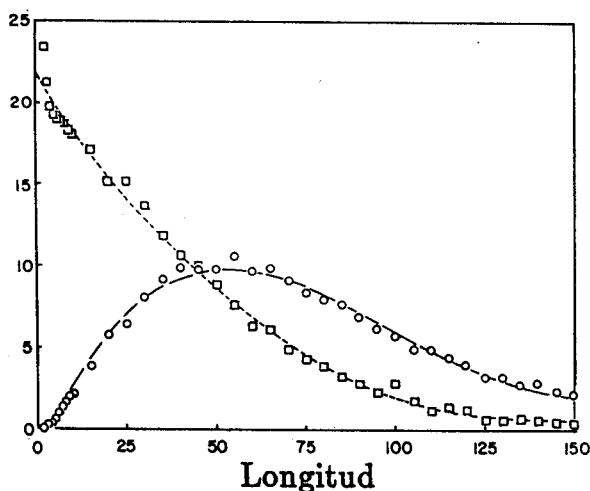


Fig. 5. Resultados de la simulación para la probabilidad de adsorción o distribución de los CTB en la superficie. Las distribuciones pueden ser controladas por el comportamiento de los bloques A. Las distribuciones están normalizadas a una muestra de mil polímeros.

CTB y CEDC, respectivamente. En Fig. 5 muestra la probabilidad de adsorción como función de la longitud de los polímeros, esta cantidad es proporcional a la distribución de polímeros adsorbidos. Considerando que para el volumen la distribución en longitud es una exponencial negativa con longitud promedio $\ell_{sol} = 22$ [7], los resultados en Fig. 5 indican que la distribución de los polímeros en la superficie es modificada. Hay dos causas que originan el cambio en la distribución, la primera es la superficie misma y la segunda es el distinto comportamiento de los bloques A. La distribución para ERS es muy similar al caso cuando todos cuando segmentos tiene la misma interacción salvo que la distribución en el caso ERS esta un poco corrida hacia longitudes mayores [7], la longitud promedio de la distribución superficial es $\ell_{ERS} = 80$. La distribución en el caso EAS es muy diferente a la de ERS, la longitud promedio en la superficie es $\ell_{EAS} = 40$. El resultado obtenido sugiere que es posible modificar la distribución de los polímeros adsorbidos cuando se modifican las propiedades de los bloques terminales, lo cual permitiría controlar la longitud de los polímeros en la superficie, pero no sólo eso, sino que también las configuraciones de los polímeros [9].

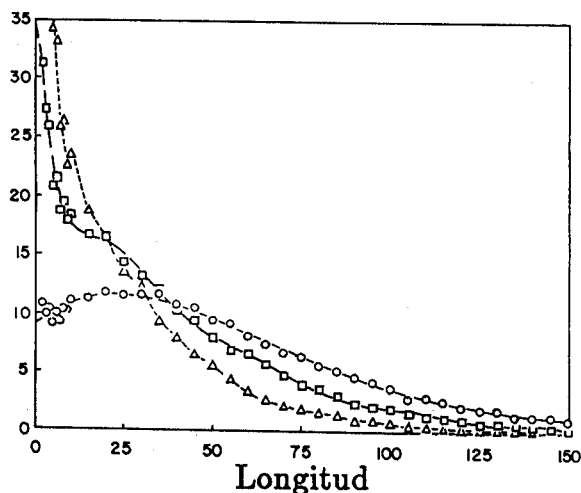


Fig. 6. Resultados de la simulación para la probabilidad de adsorción o distribución de los CEDC en la superficie. Las distribuciones se corren hacia longitudes más cortas conforme la repulsión sentida por B se incrementa. Si para una dada distribución de los polímeros en el volumen, la calidad de solvente se incrementa para uno de los componentes del copolímero y la otra no ve cambio alguno en el solvente, esto originará cambios en la distribución de los polímeros en la superficie. Lo anterior nos permitirá controlar la longitud de los polímeros adsorbidos en la superficie.

Los resultados de la simulación para CEDC se muestran en Fig. 6. Estos resultados indican que la probabilidad de adsorción se corre hacia longitudes cada vez más pequeñas cuando la repulsión del los monómeros B se incrementa. La longitud promedio de los polímeros adsorbidos es 56 para CEDC1 (círculos), 40 para CEDC2 (cuadros) y 19 para CEDC3 (triángulos). Una forma de lograr un sistema como este, experimentalmente sería cambiando la calidad de solvente de manera que los monómeros B ven cada vez un mejor solvente y los monómeros A no sientan cambio cuando se usa otro solvente. Los resultados de la simulación sugieren que mediante el cambio de solvente es posible controlar la longitud de los polímeros adsorbidos sin necesidad de cambiar la distribución de los polímeros en la solución.

IV. CONCLUSIONES

Mediante el uso de simulaciones, mostramos que las distribuciones de los copolímeros adsorbidos sobre una superficie dependen de las propiedades específicas de los bloques componentes y de la calidad del solvente. Estas propiedades pueden usarse para seleccionar las longitudes de los copolímeros adsorbidos, y así de esta manera poder controlar las interacciones de las partículas coloidales cuando estas se cubren con polímeros.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido apoyado por la Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la SEP.

REFERENCIAS

1. E. Eisenrieger, K. Kremer y K. Binder, *J. Chem. Phys.* **77**, 6296 (1982).
2. A. C. Balazs y S. Lewandowski, *Macromolecules* **23**, 839 (1990).
3. R. J. Roe, *J. Chem. Phys.* **60**, 4192 (1974).
4. J. M. H. M. Scheutjens y G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.* **83**, 1619 (1979).
5. R. Kikuchi, *Phys. Rev. B* **22**, 3784 (1980).
6. F. Aguilera-Granja y R. Kikuchi, *Bulletin of American Physical Society* **33**, 599 (1988); **34**, 951 (1989).
7. F. Aguilera-Granja y R. Kikuchi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **153**, 163 (1989).
8. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
9. F. Aguilera-Granja y R. Kikuchi, *Bulletin of American Physical Society* **35**, 391 (1990).