

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ FLORY-HUGGINS ΓΙΑ ΟΛΙΓΟΜΕΡΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ/ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ KIRKWOOD-BUFF ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

Φ. Βενετσάνος¹, Σ. Δ. Ανωγιαννάκης¹, Π. Τσάτσος¹, Δ. Ν. Θεοδώρου^{1,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*doros@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μείγματα πολυμερών βρίσκουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στην επιστήμη και τεχνική των υλικών. Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τμήματα διαφορετικών πολυμερών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους είναι ένας εγγενής στόχος για την ανάπτυξη νέων υλικών. Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες, που εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των χημικά ανομοίων τμημάτων πολυμερικών αλυσίδων και παίζει σημαντικό ρόλο στον χαρακτηρισμό πολυμερικών μειγμάτων και συμπολυμερών, είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ . Η ακριβής εκτίμηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins και, γενικότερα, η ικανότητα πρόβλεψης διαγραμμάτων φάσεων για μείγματα πολυμερών παρέχουν κρίσιμες πληροφορίες για το σχεδιασμό νέων πολυμερικών υλικών. Η θερμοδυναμική ανάλυση μειγμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της θεωρίας Kirkwood-Buff. Θεμέλιο αυτής της θεωρίας αποτελούν τα ολοκληρώματα Kirkwood-Buff, επάνω στα οποία έχει αναπτυχθεί μία ολοκληρωμένη μεθοδολογία με συνεισφορά και της επιστημονικής ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Πρόσφατα, η μεθοδολογία αυτή επεκτάθηκε σε ολιγομερικά συστήματα, επιτρέποντας την εκτίμηση της παραμέτρου χ απευθείας από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μεγάλης κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται μια πλήρης θερμοδυναμική ανάλυση ολιγομερικών μειγμάτων πολυαιθυλενοξειδίου/ πολυαιθυλενίου. Οι συντελεστές ενεργότητας, η ενέργεια ανάμειξης Gibbs, η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης εξάγονται ως συναρτήσεις της σύστασης των μειγμάτων. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , εκτιμάται ερμηνεύοντας την ενέργεια ανάμειξης Gibbs μέσω της θεωρίας Flory-Huggins και διερευνάται η εξάρτησή της από τη σύσταση και τη θερμοκρασία. Όλα τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις και προηγούμενες προσομοιώσεις, όπου υπάρχουν, και η συμφωνία μεταξύ τους βρίσκεται πολύ καλή, επικυρώνοντας την προτεινόμενη μεθοδολογία μας.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μοριακές Προσομοιώσεις Πολυμερών, Μοριακή Δυναμική, Μείγματα Πολυμερών, Θεωρία Flory-Huggins, Θεωρία Kirkwood-Buff

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη διαρκή αναζήτηση νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, η γνώση του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα διαφορετικά τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ τους και ειδικότερα του τρόπου με τον οποίο αναμειγνύονται συνιστώντας τα διάφορα πολυμερικά μείγματα αποτελεί ένα κρίσιμο παράγοντα στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη αυτών των υλικών. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες που εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ διαφορετικών τμημάτων πολυμερών και διαδραματίζει βασικό ρόλο στον χαρακτηρισμό μειγμάτων πολυμερών και συμπολυμερών είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , η οποία ορίζεται μέσω της

εξίσωσης^[1,2]:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{k_B TV} = \frac{1}{\nu^*} \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \varphi_1 \varphi_2 \chi \right) \quad (1)$$

όπου $\Delta_{\text{mix}}G$ είναι η ενέργεια ανάμειξης Gibbs, k_B και T είναι η σταθερά Boltzmann και η απόλυτη θερμοκρασία, αντίστοιχα, V είναι ο συνολικός όγκος του μείγματος πολυμερών, φ_1 και φ_2 είναι τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου, N_1 και N_2 είναι ο αριθμός των τμημάτων ανά αλυσίδα που αντιστοιχούν στα συστατικά 1 και 2, αντίστοιχα, και ν^* είναι ο όγκος αναφοράς. Υψηλές τιμές του χ (συνήθως > 0.5) υποδηλώνουν μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ χημικά ανόμοιων τμημάτων, με την ανάμειξη να αποτρέπεται, ενώ οι χαμηλές τιμές του χ εκφράζουν ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών τμημάτων, με την ανάμειξη να ευνοείται. Η τιμή $\chi = 0$ αντιστοιχεί στην αθερμική περίπτωση όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ όμοιων και μη όμοιων τμημάτων είναι ίδιες.

Η παράμετρος Flory-Huggins βρίσκει διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στις διεργασίες εγχάραξης μικρο-ηλεκτρονικών κυκλωμάτων μέσω κατευθυνόμενης αυτο-συναρμογής αδρομερών συμπολυμερών^[3,4], ή στην ανάπτυξη φαρμάκων σε διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιείται μια πολυμερική μήτρα ως μέσο διασποράς για ένα άμορφο φάρμακο, εξασφαλίζοντας σταθερότητα του φαρμάκου κατά την αποθήκευση ή/και τη διάλυση^[5,6].

Η εκτίμηση της παραμέτρου Flory-Huggins μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας από τη σχέση (1) αν γνωρίζουμε την ενέργεια ανάμειξης Gibbs του υπό μελέτη συστήματος, κάτι που παραδοσιακά είναι εξαιρετικά δύσκολο να εξαχθεί απευθείας μέσω ατομιστικών προσομοιώσεων. Η εν λόγω δυσκολία μπορεί να υπερκεραστεί με την εφαρμογή της θεωρίας Kirkwood-Buff, δομικό κομμάτι της οποίας είναι τα ολοκληρώματα Kirkwood-Buff^[7]:

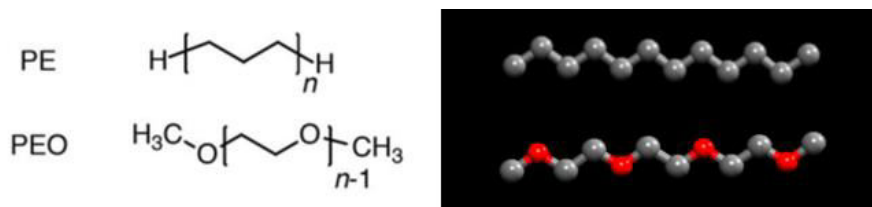
$$G_{ij} = \int_0^{\infty} [g_{ij}^{MVT}(R) - 1] 4\pi R^2 dR \quad (2)$$

όπου g_{ij}^{MVT} η συνάρτηση κατανομής μοριακών ζευγών όπως ορίζεται στο μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο για δύο είδη μορίων i και j . Η θεωρία Kirkwood-Buff θεμελιώνει ένα τρόπο σύνδεσης των ολοκληρωμάτων της με τις διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως η ενέργεια Gibbs και οι παράγωγοι του χημικού δυναμικού ως προς τη σύσταση και έχει προσελκύσει ευρύ ερευνητικό ενδιαφέρον για την περιγραφή μειγμάτων μέσα από συνεχείς θεωρητικές επεκτάσεις^[8-12], όπως και για την άμεση μελέτη μειγμάτων Lennard-Jones^[11], υδατικών διαλυμάτων^[13-16] και δυαδικών μειγμάτων, π.χ. αιθανόλης/κανονικού εξανίου^[12] και ολιγομερικών μειγμάτων^[17,18].

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μια πλήρης θερμοδυναμική ανάλυση ολιγομερικών μειγμάτων πολυαιθυλενοξειδίου/πολυαιθυλενίου (PEO/PE), μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής συστημάτων μεγάλης κλίμακας, αρχικά εξαγοντας ως συναρτήσεις της σύστασης τους συντελεστές ενεργότητας, στη συνέχεια την ενέργεια ανάμειξης Gibbs και τελικά την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, ενώ γίνεται και μια πρώτη προσέγγιση θερμοκρασιακής εξάρτησης της παραμέτρου χ .

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Μελετήθηκαν συστήματα ολιγομερικών μειγμάτων PEO/PE, μεγέθους $N = 10,000$ ολιγομερών, η μοριακή δομή των οποίων αναπαρίσταται στο Σχήμα 1. Τα παραπάνω συστήματα υποβλήθηκαν σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μέσω του λογισμικού Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPT). Χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων TraPPE-UA^[19,20].



Σχήμα 1. Χημική δομή των ολιγομερών PE και PEO που μελετήθηκαν.

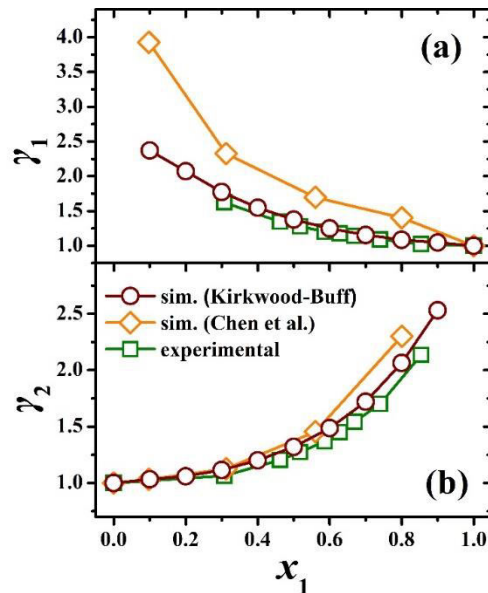
Για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων Kirkwood-Buff βασιστήκαμε στη μεθοδολογία που προτάθηκε από τους Cortes-Huerto et al.^[9], επεκτείνοντας τη θεωρία KB από το μVT στο NpT στατιστικό σύνολο ακολουθώντας τους Galata et al.^[11] και Petris et al.^[12] Η παραπάνω μέθοδος υλοποιήθηκε από τους Petris et al. σε μείγματα κανονικού εξανίου και αιθανόλης. Οι ερευνητές αυτοί εισήγαγαν μία νέα μέθοδο για την εκτίμηση των ολοκληρωμάτων Kirkwood-Buff στηριζόμενοι στα δομικά χαρακτηριστικά των μορίων. Θεώρησαν πως κάθε μόριο αποτελείται από μια αλυσίδα τμημάτων (συγκροτημάτων συνδεδεμένων ατόμων) σε σειρά, με κάθε τμήμα να αντιπροσωπεύει ένα συγκεκριμένο κλάσμα του μορίου, ανάλογο της μοριακής μάζας του. Η μεθοδολογία εφαρμόστηκε επιτυχώς και στις θερμοδυναμικές αναλύσεις ολιγομερών των Venetsanos et al.^[17,18]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι συντελεστές ενεργότητας είναι θερμοδυναμικοί παράγοντες που εκφράζουν την απόκλιση ενός μείγματος από την ιδανική συμπεριφορά. Μία πολύ χρήσιμη σχέση για τον υπολογισμό τους είναι η σχέση 3,

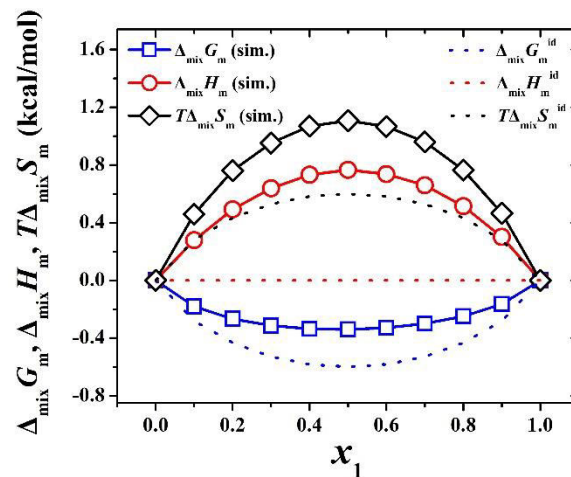
$$x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,p} = \frac{x_i}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T,p} - 1 \quad (3)$$

στην οποία η παράγωγος του χημικού δυναμικού προσδιορίζεται άμεσα από τα ολοκληρώματα Kirkwood-Buff που υπολογίζουμε. Επιλύοντας ως προς γ_i , προχωρήσαμε στην εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας^[18] οι οποίοι αναπαρίστανται στο Σχήμα 2. Παρατηρούμε θετικές αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, ενώ οι εκτιμήσεις των συντελεστών ενεργότητας με βάση τη μεθοδολογία μας είναι σε αρκετά καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα διαθέσιμα υπολογιστικά και πειραματικά δεδομένα των Chen et al.^[20] και Treszczanowicz et al.^[21], αντίστοιχα.



Σχήμα 2. Εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας, συναρτήσεσι του γραμμομοριακού κλάσματος του PEO, x_1 , και σύγκριση με υπολογιστικά και πειραματικά δεδομένα, σε θερμοκρασία $T = 435.26\text{K}$.

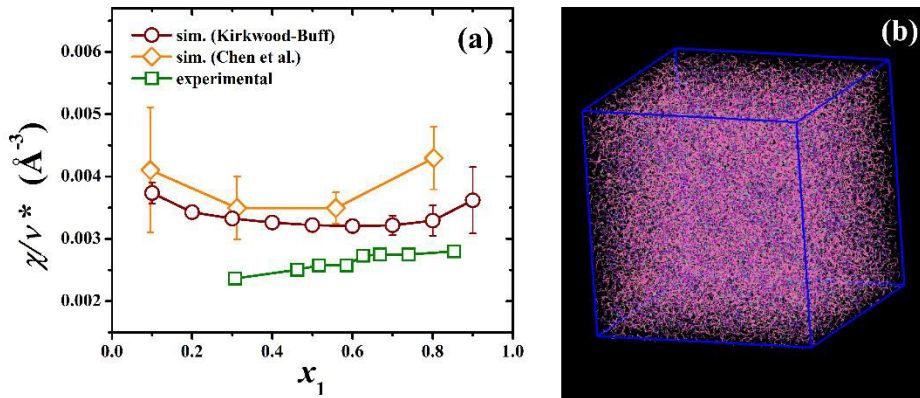
Έχοντας υπολογίσει τους συντελεστές ενεργότητας των δύο συστατικών και την εξάρτησή τους από τη σύσταση, παρουσιάζουμε την εξάρτηση της γραμμομοριακής ενθαλπίας ανάμειξης, γραμμομοριακής ενέργειας Gibbs ανάμειξης και γραμμομοριακής εντροπίας ανάμειξης από το γραμμομοριακό κλάσμα του PEO^[18], x_1 . Στο Σχήμα 3 παρατηρούμε την έντονα θετική γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμειξης, γεγονός που αποκαλύπτει την ενδόθερμη ανάμειξη των PE και PEO, ενώ από τις αποκλίσεις με τις αντίστοιχες ιδανικές ενέργειες ανάμειξης συμπεραίνουμε αμέσως το μη ιδανικό χαρακτήρα του μείγματος.



Σχήμα 3. Εκτίμηση της γραμμομοριακής ενέργειας ανάμειξης Gibbs, της γραμμομοριακής ενθαλπίας ανάμειξης και της γραμμομοριακής εντροπίας ανάμειξης, συναρτήσεσι του γραμμομοριακού κλάσματος του PEO, x_1 , και σύγκριση με τις αντίστοιχες ιδανικές, σε θερμοκρασία $T = 435.26\text{K}$.

Έχοντας εκτιμήσει την ενέργεια Gibbs ανάμειξης όπως περιγράψαμε στην προηγούμενη ενότητα, μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του PEO, x_1 , μέσω της σχέσης 1. Στους υπολογισμούς μας έχουμε χρησιμοποιήσει ως όγκο αναφοράς $v^* = 100 \text{ \AA}^3$. Στο Σχ. 4α συγκρίνουμε τις εκτιμήσεις μας^[18] με τα αντίστοιχα υπολογιστικά και πειραματικά αποτελέσματα, των Chen et al.^[20] και Treszczanowicz et al.^[21] αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι οι εκτιμήσεις μας είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα δεδομένα των Chen et al.^[20] από προσομοιώσεις Monte Carlo έως και

για $x_1 = 0.5$. Για μεγαλύτερες τιμές του x_{PEO} , δηλαδή για μείγματα πλουσιότερα σε PEO, οι εκτιμήσεις αποκλίνουν από αυτές των προσομοιώσεων των Chen et al.^[20] αλλά έως περίπου $x_1 = 0.8$ είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα των Tszczapanowicz et al.^[21] Οι χαμηλές τιμές του χ υποδηλώνουν ανάμειξη, η οποία είναι εμφανής στην 3D αναπαράσταση του Σχήματος 4b.

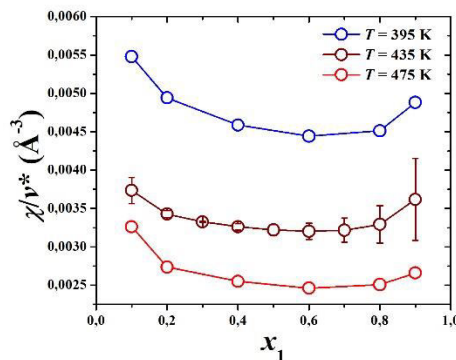


Σχήμα 4. (α) Εκτίμηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του PEO, x_1 , και σύγκριση με υπολογιστικά και πειραματικά δεδομένα και (β) 3D αναπαράσταση ισομοριακού μείγματος, σε θερμοκρασία $T = 435.26K$.

Έχοντας μια στέρεη μεθοδολογία για τον υπολογισμό του χ , προχωρήσαμε στη διερεύνηση της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία, η οποία δίνεται από μία γενικότερη έκφραση ως:

$$\chi(T) = \frac{\chi_H}{T} + \chi_S = \frac{A}{T} + B, \quad (4)$$

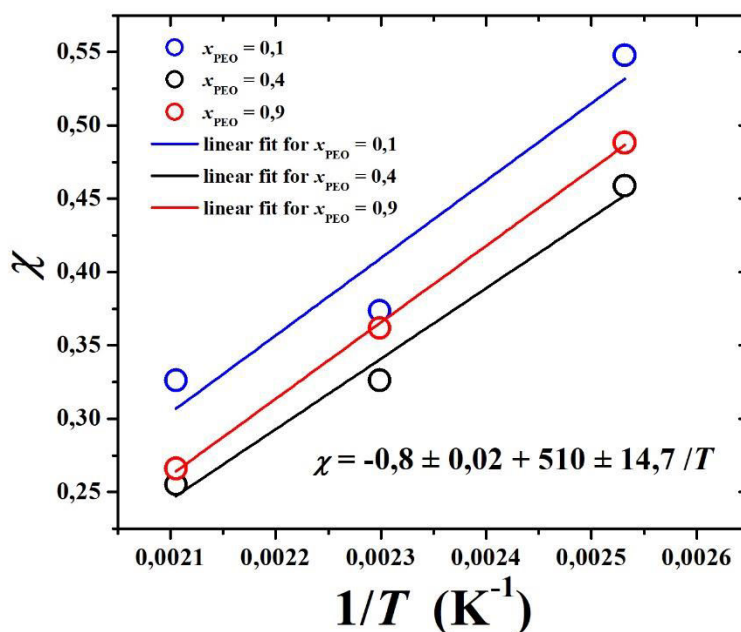
με τον πρώτο όρο της σχέσης, που είναι αντιστρόφως ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας, να εκφράζει την ενθαλπική συνεισφορά στο χ , ενώ ο δεύτερος εκφράζει την εντροπική συνεισφορά^[22]. Δηλαδή η παράμετρος χ είναι στην πραγματικότητα μια ελεύθερη ενθαλπία ανηγμένη με τη θερμική ενέργεια $k_B T$ και όχι απλώς μια ενθαλπία. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η εξάρτηση του χ από τη σύσταση του ολιγομερικού μείγματος PEO/PE, για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως είναι αναμενόμενο, για αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται μείωση του χ , κάτι που υποδεικνύει καλύτερη ανάμειξη μεταξύ των ανόμιων συστατικών.



Σχήμα 5. Εκτίμηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του PEO, x_1 , σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 6, παρουσιάζεται η προσαρμογή της σχέσης 4 για τρεις ενδεικτικές συστάσεις, $x_1 = 0.1$, $x_1 = 0.4$ και $x_1 = 0.9$. Επιτυγχάνεται σχετικά καλή προσαρμογή, παρά τα περιορισμένα δεδομένα

και είναι δυνατή η εξαγωγή της εντροπικής και της ενθαλπικής συνεισφοράς. Συγκεκριμένα, λαμβάνουμε $\chi_S = -0.8 \pm 0.02$ και $\chi_H = 510 \pm 14.7$ K, δηλαδή υπερτερεί η ενθαλπική συνεισφορά.



Σχήμα 6. Παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, για τρεις διαφορετικές συστάσεις, συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας και προσαρμογή της σχέσης 4 στα δεδομένα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Flory P J. (1942). *J. Chem. Phys.*, 10, 51-61.
- [2] Huggins M L. (1941). *J. Chem. Phys.*, 9, 440.
- [3] Darling S B. (2007). *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1152-1204.
- [4] Li W, Müller M. (2016). *Prog. Polym. Sci.*, 54-55, 47-75.
- [5] Tian Y, Booth J, Meehan E, Jones D S, Li S, Andrews G P. (2013). *Mol. Pharmaceutics*, 10, 236-248.
- [6] Potter C B, Davis M T, Aldabarin A B, Walker G M. (2018). *Mol. Pharmaceutics*, 15, 5327-5335.
- [7] Kirkwood J G, Buff F P. (1951). *J. Chem. Phys.*, 19, 774-7.
- [8] Ganguly P, van der Vegt N F A. (2013). *J. Chem. Theory Comput.*, 9, 1347-55.
- [9] Potestio R, Cortes-Huerto R, Kremer K. (2016). *J. Chem. Phys.*, 141103, 145.
- [10] Dawass N, Krüger P, Schnell S K, Bedeaux D, Kjelstrup S, Simon J M, Vlugt T J. (2018). *Mol. Simul.*, 44, 599-612.
- [11] Galata A A, Anogiannakis S D, Theodorou D N. (2018). *Fluid Phase Equilib.*, 116, 25-37.
- [12] Petris P C, Anogiannakis S D, Theodorou D N. (2019). *J. Phys. Chem. B*, 123, 247-57.
- [13] Weerasinghe S, Smith P E. (2003). *J. Chem. Phys.*, 118, 10663-70.
- [14] Weerasinghe S, Smith P E. (2003). *J. Chem. Phys. B*, 107 3891-8.
- [15] Weerasinghe S, Smith P E. (2005). *J. Chem. Phys. B*, 109 15080-6.
- [16] Kang M, Smith P E. (2006). *J. Comput. Chem.*, 27, 1477-85.
- [17] Venetsanos F, Anogiannakis S D, Theodorou D N. (2021). *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2090, 012079.
- [18] Venetsanos F, Anogiannakis S D, Theodorou D N. (2022) *Macromolecules*, 55, 11, 4852-4862.
- [19] Martin M G, Siepmann J I. (1998) *J. Phys. Chem. B*, 102, 14, 2569-2577.
- [20] Chen Q P, Shuyi X, Foudazi R, Lodge T P, Siepmann J I. (2018) *Macromolecules*, 51, 3774-3787.
- [21] Treszczanowicz T, Cieślak D. (1993). *J. Chem. Thermodyn.*, 25, 661-665.
- [22] Russell T P, Hjelm R P Jr, Seeger P A. (1990). *Macromolecules*, 23, 890-893.