

Summary

Motivation

The subject of phase behavior of polymer melts, polymer mixtures (or blends) and polymer interfaces [1, 4] has attracted a great deal of attention because of intriguing physical properties and an essential role in polymer technology. Polymers do not mix at a molecular level at equilibrium, under a wide variety of circumstances because any slight incompatibility of monomers in enthalpic interactions and/or entropic packing effect is amplified by the number of monomers in the macromolecule and cannot be balanced by the entropy of mixing. If such a pair of polymers are dispersed mechanically, there will be domains of one polymer in the other. In such a situation, one is interested to know the nature of the interface between the two coexisting phases and determination of the interfacial energy. The morphology of the mixture will be greatly influenced by the interfacial energy, which will control the domain size, while the microscopic structure of this interface will determine the degree of adhesion between the phases. Thus the mechanical properties of the whole mixture will be largely controlled by properties of these interfaces. Therefore, key to applications of polymeric materials is the ability to control surface or interfacial properties.

Polymer blends are generally “structurally asymmetric” corresponding to species-dependent local intramolecular features such as monomer shape, branch content, and persistence length or aspect ratio. Therefore, a systematic study of unsymmetric polymer-polymer interface is highly demanding. Helfand and Sapse [20] extended the self-consistent field theory to infinitely long Gaussian chains with different statistical segment lengths. In the strong segregation limit, they have obtained an analytical expressions for interfacial width w and the interfacial tension σ .

Computer simulation has become a major tool in polymer science, complementing both analytical theory and experiment. Comparing to experiment, simulation provide a test of the microscopic model which has been used and comparing to theories, they serve as a test of the theory within a well-defined microscopic model. Moreover, they may provide structural information which may not yet be accessible experimentally or theoretically. For example, the Flory-Huggins theory [12] is not free of crude approximations. To test the reliability of the theory, one needs to compare theory and experiments. However, comparing theory with experiments is not sufficient because in most cases, the agreement is not good, but one cannot tell whether the discrepancies are due to inadequa-

cies of the model used in the theory or due to inaccuracies of the approximations. Since the simulation can be performed on exactly the same model which the analytical theory considers (but avoiding the uncontrolled mathematical approximations of the later), the simulations provide “benchmarks” against which these theories can be reliably tested.

Keeping these views in mind we have carried out an extensive Monte Carlo simulations of unsymmetric polymer-polymer interfaces.

Systems and Model

As mentioned above, the main goal of this thesis is to test mean field theories for two kinds of dispair systems, namely ‘stiffness disparity’ in which two types of chains have different stiffnesses and ‘monomer size disparity’ in which two types of chains have different sizes of monomers. The phase behavior in the case of low stiffness disparity systems has been also studied. The stiffness disparity in our systems covers the whole range of semiflexible polymers that is, from flexible to stiff rod. In the monomer size disparity systems the diameter of type B monomers is double than that of type A.

To do this we use a continuous space (CS) coarse-grained model. In the flexible polymers there are only three interactions, viz; excluded volume, chain connectivity and repulsion between two different types of monomers. In the semiflexible polymers another interaction which restricts the flexibility of the polymers also acts. In our model all the interactions are modeled by step potentials. The semiflexible polymers are generated by the restriction on the angle between two consecutive bond vectors of a chain. After the generation of chains and removing the overlapping between any two monomers, the system is equilibrated using Monte Carlo techniques (standard Metropolis algorithm is used). For the strong segregation limit we believe that the systems attained the equilibrium when the mean squared displacement of center of mass of polymers is comparable to square of radius of gyration. For the weak segregation limit we believe that the systems attained the equilibrium when the mean squared displacement of center of mass of polymers is comparable to square of interfacial width. The interfacial tension is measured by virial theorem and capillary wave spectrum method. The virial theorem method which was used to measure interfacial tension for symmetric systems is developed further for the unsymmetric systems and it is tested by capillary wave spectrum method for the stiffness disparity systems.

Conclusions and Outlook

Our results reveal that the interfacial tension increases with the stiffnesses of the semiflexible components and there is strong tendency towards saturation. It levels off well below the stiffness of semiflexible polymers which changes phase from isotropic to nematic. For the really semiflexible region our results agree very well with that of Helfand-Sapse and of Liu-Fredrickson too by taking finite length effects. For the system with flexible-highly stiff polymers they do not agree as these theories do not take into

account the ordering of polymers near the interface (chains orient parallel to the interface plane and the effect is stronger for the stiff chains). The intrinsic interfacial width increases with the stiffness of the semiflexible chains and it agrees with the mean field results. The monomer density profiles become steeper in the semiflexible side and the depth in the dip of profile increases with stiffness of the semiflexible components. The bonds orient parallel to the interface and the effect becomes stronger with the increase of stiffness of the semiflexible component. The profiles of chain ends and chain center of mass show that chain ends have peak at the interface whereas center of mass has minima. By studying interfacial properties at the weak segregation limit the critical value of χ has been estimated for low stiffness disparity systems. It is found that χ_c decreases (hence T_c increases) with the increase in the stiffness of the semiflexible polymers.

The interfacial tension decreases with the monomer size disparity and agrees within errorbars to the mean field results. The interfacial width is higher for the monomer size disparity systems. The chains stretch parallel to the interface and the effect is stronger for the monomer size disparity system in comparison to the symmetric system. The profiles of chain ends and chain center of mass show that chain ends have maxima whereas chain center of mass has minima at the interface. This effect is stronger for the disparity system in comparison to the symmetrical system.

Thus our results show that the mean-field theories can describe a system of monomer size disparity (up to really semiflexible region). For highly stiff chains a more sophisticated theory which takes into account of orientation of chains needs. In principle Liu-Fredrickson theory should work but in the contribution which we cited, they assume that semiflexible chains are far from nematic phase. In addition, this theory does not produce correct limiting values for flexible chains. The polymer blends are always asymmetric and it is due to stiffness disparity or size disparity or combination of both. Therefore, our work can be extended to model any polymer blends in the coarse-grained level with a suitable choice in stiffness and size of respective components.

The open questions from the present work could be the following. One can further develop the CS model to study flexible-semiflexible diblock copolymer on the flexible-semiflexible homopolymer interfaces. Further one can study polydispersity effect on both types of systems.

Zusammenfassung

Motivation

Das Phasenverhalten von Polymergemischen und die Eigenschaften von Polymer-Polymer-Grenzflächen [1, 4] haben sowohl wegen der interessanten physikalischen Probleme als auch wegen ihrer technischen Bedeutung beträchtliches Interesse erlangt. Polymergemische können in vielen Fällen keinen einphasigen Zustand einnehmen. Bereits geringe Unterschiede der Wechselwirkung oder auch Packungseffekte wachsen linear mit der Zahl der Monomere und können deshalb durch die Mischungsentropie nicht kompensiert werden. Werden solche Systeme mechanisch dispergiert, bilden sie Domänen der nahezu reinen Phasen. In diesen Fällen sind die Struktur der Grenzfläche zwischen den koexistierenden Phasen und die Grenzflächenenergie von besonderem Interesse. Die Morphologie der Mischung wird dabei stark von der Grenzflächenenergie beeinflusst, weil diese die Domänengröße bestimmt. Die mikroskopische Struktur der Grenzfläche bestimmt dagegen den Grad der Adhäsion zwischen den Phasen. Die mechanischen Eigenschaften eines Polymergemischs werden damit wesentlich von den Eigenschaften der Grenzflächen bestimmt. Für viele Anwendungen ist die Steuerung der Grenzflächeneigenschaften deshalb von Bedeutung.

Polymergemische sind generell "strukturell unsymmetrisch", d.h. die Komponenten unterscheiden sich z.B. durch Größe und Form der Monomere, den Verzweigungsgrad oder die Persistenzlänge und das Aspektverhältnis. Systematische Untersuchungen unsymmetrischer Polymer-Polymer-Grenzflächen sind deshalb notwendig. Helfand und Sapse [20] erweiterten die SCF-Theorie auf den Fall langer Gaußketten mit unterschiedlichen statistischen Segmenten und konnten für den Grenzfall starker Inkompatibilität geschlossene Ausdrücke für die Grenzflächendicke w und die Grenzflächenspannung σ erhalten.

Computersimulationen sind zu wichtigen Werkzeugen der Polymerwissenschaft geworden, die analytische Theorien und Experimente ergänzen. Ein Vergleich mit Experimenten liefert einen Test der verwendeten mikroskopischen Modelle und Vergleiche mit analytischen Ergebnisse erlauben einen Test der Theorie im Rahmen eines wohldefinierten mikroskopischen Modells. Außerdem werden strukturelle Informationen erhalten, die weder experimentell noch analytisch zugänglich sind. Die Flory-Huggins-Theorie [12] enthält z.B. starke Näherungen, um diese zu testen, wäre ein Vergleich von Theorie und Experiment notwendig. Eine mangelnde Übereinstimmung der Ergebnisse kann dabei aber sowohl durch ein ungeeignetes Modell wie durch Näherungen im Verlauf der Auswertung verursacht sein. Um eine Theorie zuverlässig zu testen, ist es deshalb

notwendig, für das von der analytischen Theorie untersuchte Modell sichere Ergebnisse zu gewinnen.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen wurden umfangreiche Monte-Carlo-Simulationen unsymmetrischer Polymer-Polymer Grenzflächen durchgeführt.

Systeme und Modell

Das Hauptziel der Arbeit ist der Test von "mean-field"-Theorien für unsymmetrische Systeme. Diese sind einmal Polymere mit Ketten unterschiedlicher Steifigkeit und weiterhin Polymere unterschiedlicher Segmentgröße. Außerdem wird das Phasenverhalten im Fall nicht zu großer Unterschiede der Kettensteifigkeit untersucht. Die Grenzflächeneigenschaften werden für Unterschiede der Steifigkeit von völliger Flexibilität bis zum steifen Stab betrachtet. Als Unterschied der Segmentgröße wird der Faktor 2 verwendet.

Als Modell wird ein gitterfreies Kugel-Stab-Modell verwendet. Im Falle flexibler Ketten werden dabei nur drei Arten von Wechselwirkungen betrachtet: "Excluded volume", Zusammenhalt der Kette und eine abstoßende Wechselwirkung ungleichartiger Monomere. Bei semiflexiblen Ketten wird weiterhin eine eingeschränkte Biegsamkeit durch Einschränkungen für aufeinanderfolgende Bindungsvektoren berücksichtigt. Alle diese Wechselwirkungen werden durch Stufenpotentiale beschrieben. Nach der Erzeugung der Ketten und der Beseitigung von Überlappungen der Hartkugel-Bereiche der Wechselwirkungen werden die Systeme durch Monte-Carlo-Techniken äquilibriert (Standard Metropolis Algorithmus). Als Kriterium für die Einstellung des Gleichgewichts wurde dabei im Falle starker Wechselwirkung eine mittlere quadratische Verschiebung der Schwerpunkte der Ketten von der Größenordnung des Gyrationradius angenommen. Für Systeme in der Nähe des kritischen Punktes wurde als Kriterium eine mittlere quadratische Verschiebung von der Größe der Grenzflächendicke verwendet. Die Grenzflächenspannung wurde durch Anwendung des Virialsatzes und aus einer Analyse des Kapillarwellenspektrums bestimmt. Die Anwendung des Virialsatzes wurde dabei auf den Fall semiflexibler Ketten erweitert und mittels der Kapillarwellenanalyse getestet.

Schlußfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, daß die Grenzflächenspannung mit der Steifigkeit der semiflexiblen Komponente anwächst und mit wachsender Steifigkeit schnell in einen konstanten Wert einmündet. Dieser konstante Wert wird bereits deutlich unterhalb der Steifigkeit erreicht, bei der die semiflexiblen Polymere einen Übergang vom isotropen zum nematischen Zustand erfahren. Im tatsächlich semiflexiblen Bereich ergibt sich bei Berücksichtigung der Effekte endlicher Kettenlänge eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Helfand-Sapse und Liu-Fredrickson. Bei größerer Steifigkeit ergeben sich zunehmende Abweichungen, die auf die stark anwachsende Ordnung der Ketten parallel zur Grenzfläche zurückgeführt werden. Die intrinsische Grenzflächendicke im semiflexiblen Bereich wächst mit der Steifigkeit und ist in Übereinstimmung mit "mean-field" Resultaten. Das Dichteprofil ist auf der Seite der semiflexiblen Ketten steiler und die Dichtereduktion in der Grenzflächenmitte nimmt mit der Steifigkeit der semiflexiblen

Ketten ebenfalls zu. Die Bindungen der Ketten orientieren sich parallel zur Grenzfläche mit zunehmender Tendenz mit wachsender Steifigkeit. Die Profile der Kettenenden und der Kettenschwerpunkte zeigen Maxima bzw. Minima an der Grenzflächenmitte. Aus Untersuchungen der Grenzflächenspannung in der Nähe des kritischen Bereichs wurde χ_c für den semiflexiblen Bereich bestimmt. χ_c wächst mit zunehmender Steifigkeit der semiflexiblen Komponente an.

Die Grenzflächenspannung verringert sich bei ungleichen Segmentgrößen und stimmt innerhalb der Fehler mit "mean-field" Resultaten überein. Die Grenzflächendicke wächst dabei an. Die Ketten orientieren sich parallel zur Grenzfläche bei stärkerer Orientierung als im symmetrischen System. Die Profile der Kettenenden und der Kettenschwerpunkte zeigen Maxima bzw. Minima an der Grenzflächenmitte mit ebenfalls verstärkten Effekten im Vergleich zu symmetrischen Systemen.

Die Resultate zeigen, daß "mean-field" Theorien das Verhalten im semiflexiblen Bereich richtig wiedergeben. Für größere Steifigkeiten erscheinen Theorien notwendig, die die Orientierung in der Nähe der Grenzfläche berücksichtigen. Die Theorie von Liu-Fredrickson ist dafür vorgesehen, kann die Orientierung aber nur in ausreichendem Abstand von der nematischen Phase beschreiben und außerdem den flexiblen Grenzfall nicht korrekt reproduzieren.

Gemische realer Polymere können im Rahmen einer vergrößerten Beschreibung durch eine Kombination von unterschiedlicher Steifigkeit und unterschiedlicher Segmentgröße beschrieben werden, die verwendete Methode ist dafür geeignet. Weitere mögliche Fragestellungen sind die Untersuchung von Grenzflächen mit Blockcopolymeren unterschiedlicher Steifigkeit und Effekte der Polydispersität.