

Nanoestruturas em sistemas poliméricos: estudo e simulação de copolímeros dibloco

Marcos Alexandre Brito Nolasco¹;
Dr. José Rafael Bordin²

¹UFPel – mksalex08@gmail.com

²UFPel – jrbordin@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas constituídos de polímeros tem sido crescente nos últimos anos. A variedade de estruturas e propriedades presentes em materiais poliméricos motiva e justifica os contínuos esforços numa melhor compreensão das correlações existentes entre as características micro e macroscópicas destes sistemas. Tal entendimento possibilita modificações específicas destes materiais, e isto já propiciou diversas aplicações na sociedade.

Polímeros são estruturas moleculares formadas por sequências de pequenos monômeros. As diversas estruturas possíveis estão diretamente ligadas com as propriedades físico-químicas destes materiais. A estrutura estudada nesta pesquisa foi do tipo copolímero dibloco. Este tipo é constituídos de dois polímeros (blocos) ligados entre si em uma de suas extremidades, e cada bloco é formado por uma sequência de um tipo específico de monômero, ligados covalentemente.

Uma das técnicas de pesquisa utilizadas crescentemente é a simulação computacional de soluções poliméricas, em especial o método de Dinâmica Molecular, utilizado neste trabalho. A partir da trajetória das partículas constituintes de um modelo, é possível calcular informações sobre propriedades termodinâmicas de interesse e relacioná-las com as configurações do sistema estudado.

2. METODOLOGIA

Utilizando o pacote de simulações do software ESPResSO, foi construído um modelo polimérico computacional, do tipo copolímero dibloco anfifílico. Um dos blocos são de monômeros puramente repulsivos, representando uma característica fóbica, interagindo via o Potencial Weeks-Chandler-Andersen; e no outro bloco os monômeros interagiam repulsivamente a curtas distâncias e atrativamente a médias distâncias, via Potencial Lennard-Jones. Os monômeros de uma mesma cadeia polimérica estão conectados em sequência por uma interação harmônica, e não possuem interações a distância entre si, ou seja, cada monômero interage apenas com os monômeros vizinhos de sua própria cadeia, representando ligações covalentes.

Fixado a quantidade de polímeros no sistema ($N = 1000$), foram realizadas diversas simulações, cada uma possuindo um conjunto único de valores para a densidade e o tamanho do polímero, e para a fração de monômeros fóbicos. Os valores da densidade de polímeros alternam entre 5% e 80% do volume da caixa de simulação; a quantidade de monômeros em cada polímero alternam entre 10 e 50; e foram escolhidas as frações de 1/5, 1/2, e 7/10 para alterar a quantidade de monômeros fóbicos em cada polímero.

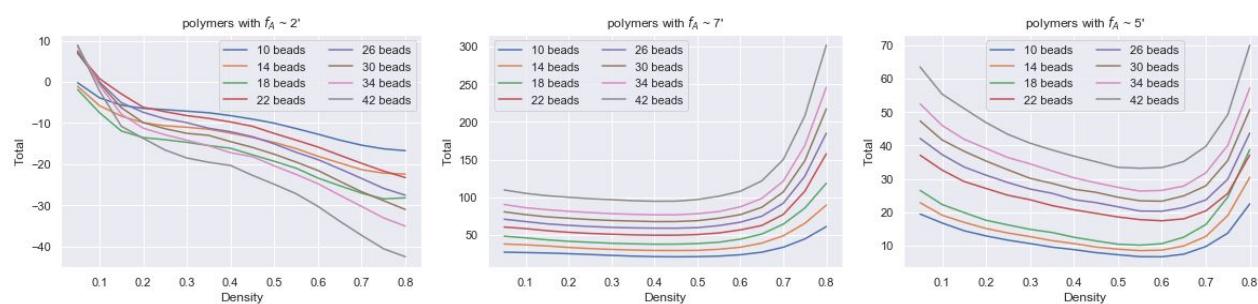
Ao final de cada simulação, foi calculado e salvo em arquivos os valores das seguintes grandezas: Raio de Giro médio dos polímeros, Distância Média entre os

extremos dos polímeros, Pressão, e as Energias Total, de Ligação, e à Distância, além das posições finais dos monômeros.

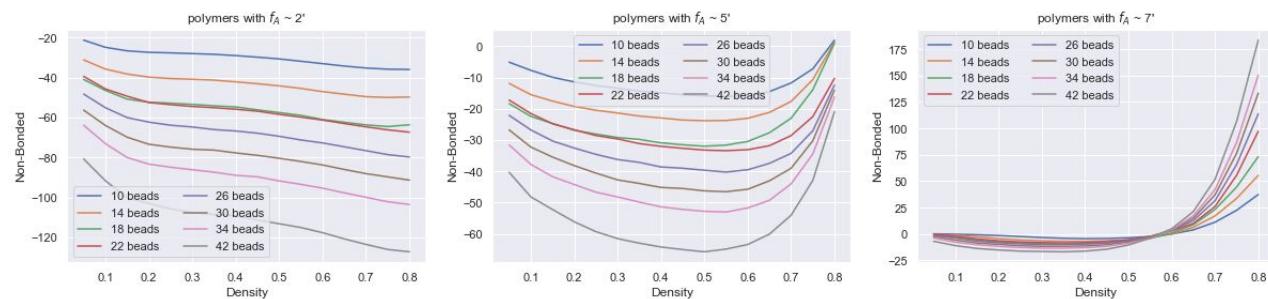
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Energia

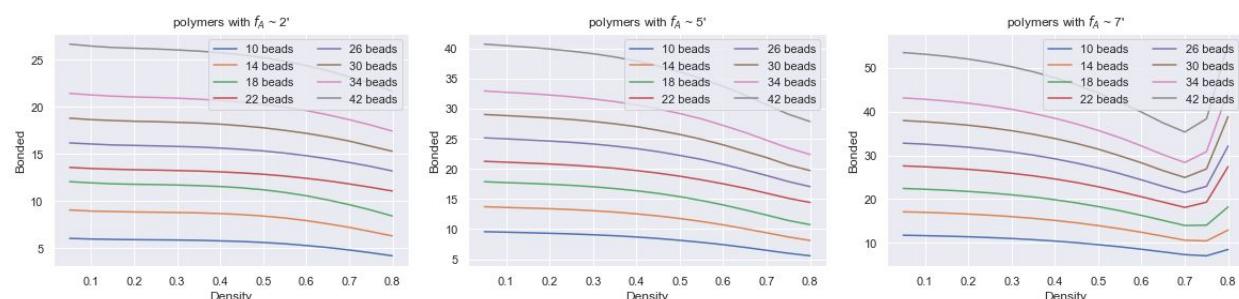
A energia total do sistema aumenta conforme a densidade e a fração (fa) de monômeros fóbicos crescam, conforme podemos observar nos gráficos. Quando $fa=0.5$, a energia do sistema diminui conforme a densidade aumentava, porém volta a crescer a partir da densidade 0.5, independente do tamanho da cadeia polimérica.



Podemos observar que os gráficos da energia total do sistema segue a tendência das energias não ligadas. Observa-se dois comportamentos interessantes: quando $fa=0.5$, as energias convergem para um valor quando a densidade se aproxima de 0.8; quando $fa=0.7$, as energias convergem à zero quando a densidade é 0.55, e então crescem abruptamente para maiores ocupações.

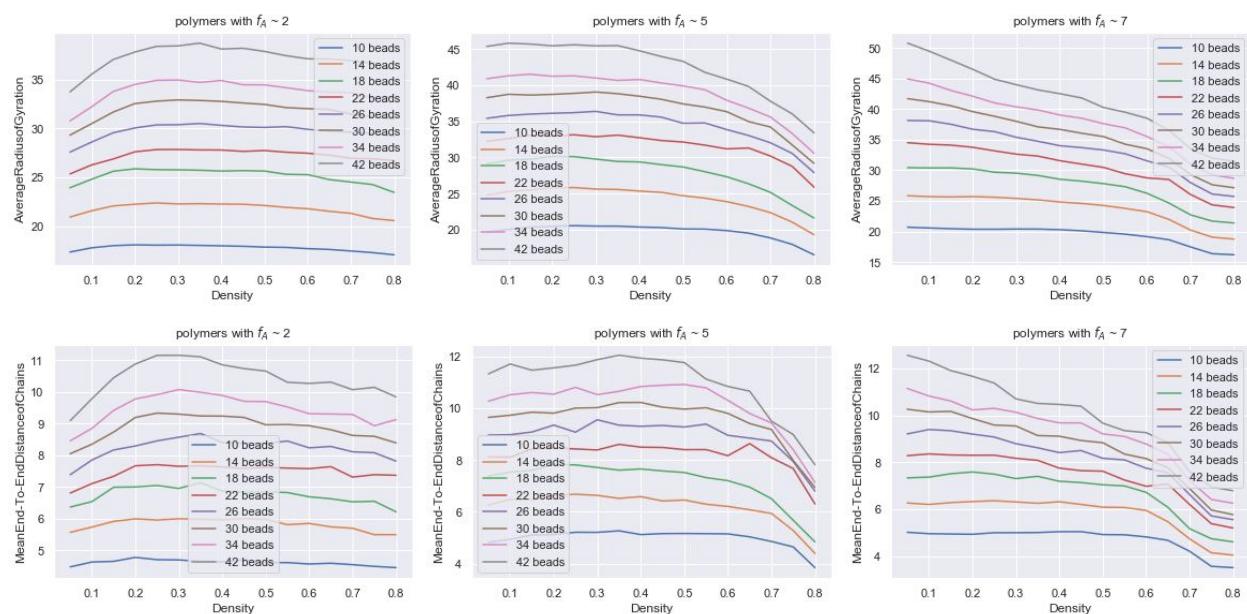


As energias de ligação tendem a diminuir conforme a densidade aumenta, independente do tamanho do polímero. Porém, quando $fa=0.7$, a partir da densidade 0.7, este tipo de energia cresce abruptamente. Tais mudanças no comportamento energético estão relacionadas com mudanças nas estruturas formadas pelos copolímeros e com a própria conformação de cada cadeia polimérica.

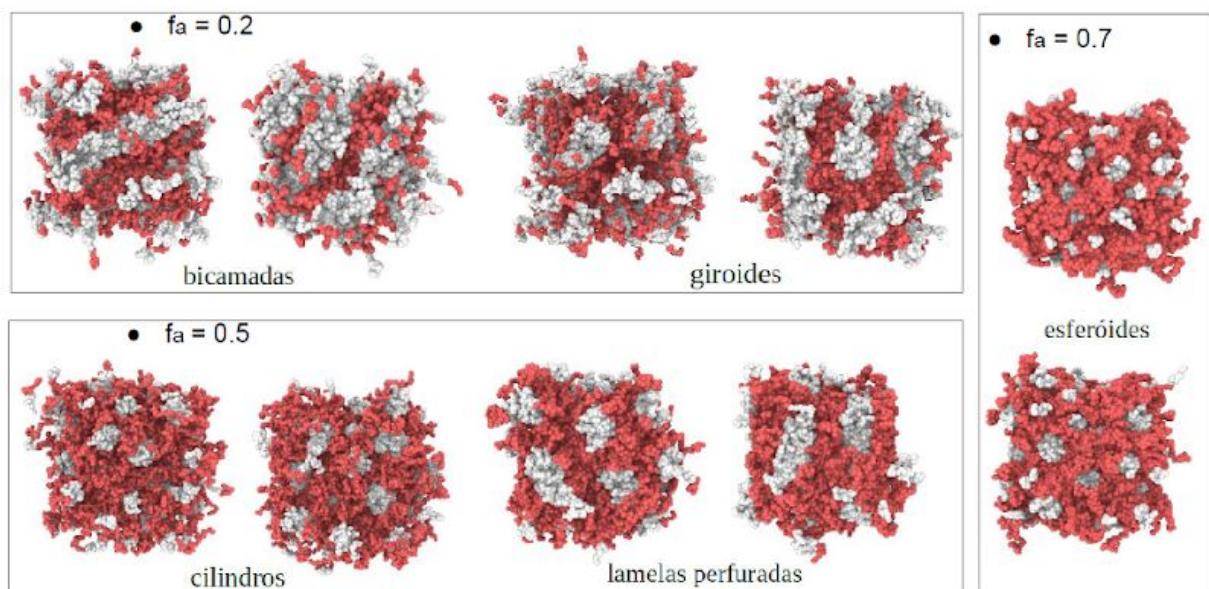


B. Raio de Giro e Distância Média Fim-Fim

Ambas grandezas estão relacionadas com a disposição espacial dos polímeros. Um raio de giro pequeno indica, assim como uma distância média pequena, que os polímeros estão enrolados entre si. Quanto menor esses valores, menos solvante é o fluido constituído por estes polímeros. Estes fatos são corroborados pelos gráficos das grandezas calculadas nas simulações, e observa-se que quanto mais fóbico são os polímeros, menores são seus valores de raio de giro e distância entre extremos.



Essas mudanças conformacionais leva a várias mesoestruturas observadas para as diferentes frações de polímero. As figuras a seguir representam apenas alguns dos padrões visíveis, similares com descrições presentes na literatura. Uma análise matemática mais detalhada será realizada em breve.



4. CONCLUSÕES

Utilizando simulações moleculares foi possível observar como a fração de diferentes espécies de beads em copolímeros anfifílicos afeta as mesoestruturas resultantes do self-assembly dos blocos químicos de construção. Bicamadas, lamelas, cilindros e esferas foram observadas a partir da mudança da fração de monômeros fóbicos no polímero. Essas diferentes estruturas podem ser relacionadas com propriedades físicas do sistema, como a energia, e com propriedades estruturais dos copolímeros, como raio de giro médio. Mais simulações e análises estão em andamento para concluir o trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap. Thomas E. Gartner, and Arthi Jayaraman. *Macromolecules* 2019, 52, 755–786

Amphiphilic Block Copolymers, Editor(s): Paschalis Alexandridis, Björn Lindman, Elsevier Science B.V., 2000.

Theory Study of Amphiphilic Block Copolymer Solutions with Varying Copolymer Sequence and Composition. Ivan Lyubimov, Daniel J. Beltran-Villegas, and Arthi Jayaraman. *Macromolecules* 2017, 50, 18, 7419–7431

Self-assembly of block copolymers. Yiyong Mai and Adi Eisenber. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5969-5985 (2012)

Supramolecular Materials via Block Copolymer Self-Assembly. Klok, H.-A. and Lecommandoux, S. *Adv. Mater.*, 13: 1217-1229 (2001)

“ESPResSo 4.0 – an extensible software package for simulating soft matter systems”. F. Weik, R. Weeber, K. Szuttor, K Breitsprecher, J. de Graaf, M. Kuron, J. Landsgesell, H. Menke, D. Sean and C. Holm. *The European Physical Journal Special Topics* 227(14), (1789–1816), 2019