

Diss. ETH No. 14142

# Monte Carlo Simulation Study of Polyelectrolyte-like Worm-like Micelles

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
LUIGI CANNAVACCIUOLO  
Laurea di Dottore in Fisica Università degli Studi di Napoli  
born July 03, 1961  
citizen of Italy

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. H. C. Öttinger, examiner  
Prof. Dr. P. Schurtenberger, co-examiner  
Prof. Dr. J. S. Pedersen, co-examiner

2002

# Summary

The aim of the present work is the study of static properties of charged wormlike micelles by Monte Carlo simulations and scattering experiments.

In contrast to the well developed theory of uncharged polymers, the understanding of polyelectrolyte solutions is presently, still unsatisfactory, from both an experimental and a theoretical point of view. Scattering experiments under very controlled conditions are for polyelectrolytes particularly challenging because of the specific preparation problem and because of the weak scattering power of the solutions. In this connection, recently the study of charged wormlike micelles has attracted interest as they show features very similar to polyelectrolytes. In contrast to classical polymers, charged wormlike micelles have a much higher scattering power. For this reason, they have been proposed and employed as an ideal model for polyelectrolytes. Theoretically the long range nature of the Coulomb interactions pose severe difficulties, and analytical treatments can be only carried out in a mean field manner. Due to the presence of additional length scales, also scaling theories, so successfully applied in polymer theory, are now much more complicated and speculative. In fact, the universality in polyelectrolyte solutions remains an open question.

In this context, computer simulations turn out to be a very powerful tool, since, at least in principle, they allow to reproduce systems under very controlled and idealized conditions. However, simulations of polyelectrolytes are much more complicated and time consuming compared to uncharged polymers.

For a single long molecule (charged or uncharged) the relevant information on the structural properties are contained in the scattering function, which is directly measurable by means of scattering experiments (SLS, SANS, SAXS). This function plays a central role in polymer theory and therefore, in the present work much effort is devoted to the study of its properties, with the intent of obtaining more insight, also for the analysis and the interpretation of experimental data.

The work is organized as follows. Chapter one contains a brief introduction to uncharged and charged polymers, wormlike micelles, scattering methods, and Monte Carlo simulations techniques. In chapter two the results of a systematic extensive simulation study of a single charged wormlike chain with excluded volume effects are presented. Electrostatic interactions are taken into account by the Debye-Hückel potential. The model has been tailored in order to mimic well

known features of wormlike micelles. Simulations are performed at different ionic strengths and chains lengths. Chain size and flexibility are studied in detail. Interesting scaling law of the radius of gyration and of the binary cluster integral are presented. The scattering function is analyzed and the total Kuhn length is determined. The values found are compared with the theoretical predictions of the OSF theory, and with our experimental data. In chapter three interchains effects are studied. Monte Carlo simulations have been performed on a large range of volume fractions, ionic strengths and charge density. The simple model used allows us to reproduce the characteristic structural peak observed in the experiments, and to compare the results with experiments. The forward scattering is found to exhibit universal behavior if the concentration is properly rescaled. This result, together with the knowledge of the dependence of the Kuhn length on the various parameters, which is also an important achievement of this work, could be used to determine the growth law of wormlike micelles from light scattering data, which is still a controversial matter.

# Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die statischen Eigenschaften von geladenen wurmartigen (worm-like) Mizellen mit Monte Carlo Simulationen und Streuexperimenten zu untersuchen.

Im Unterschied zur gut entwickelten Theorie ungeladener Polymere ist das gegenwärtige Verständnis von Lösungen von Polyelektrolyten immer noch unbefriedigend, sowohl vom experimentellen als auch vom theoretischen Standpunkt aus. Streuexperimente unter gut kontrollierten Bedingungen sind für Polyelektrolyte eine besondere Herausforderung, da die Präparation spezifische Probleme bereitet und das Streuvermögen der Lösung schwach ist. In diesem Zusammenhang haben die Untersuchungen an geladenen wurmartigen Mizellen an Interesse gewonnen, da diese sehr ähnliche Eigenschaften wie die Polyelektrolyte zeigen. Im Gegensatz zu klassischen Polymeren besitzen geladene wurmartige Mizellen ein viel höheres Streuvermögen. Aus diesem Grund wurden sie als ideales Modell für Polyelektrolyte vorgeschlagen und benutzt. Die langreichweitige Coulomb Wechselwirkung stellt ein schweres Hindernis für eine theoretische Behandlung dar, weshalb letztere nur im Rahmen einer Mean-Field Theorie möglich ist. Das Auftreten einer zusätzlichen Längenskala macht Skalentheorien schwieriger, die so erfolgreich in der Theorie der Polymere etabliert sind. Tatsächlich ist die Universalität in Polyelektrolytlösungen bis heute ungeklärt.

In diesem Zusammenhang stellen Computersimulationen ein wichtiges Hilfsmittel dar, weil sie es im Prinzip ermöglichen, das System unter präzisen und idealisierten Bedingungen zu reproduzieren. Jedoch sind die Simulationen von Polyelektrolyten viel schwieriger und zeitaufwändiger als die von neutralen Polymeren.

Für ein einzelnes langes Molekül (geladen oder ungeladen) sind die relevanten Informationen über die strukturellen Eigenschaften in der Streufunktion enthalten, die direkt in Streuexperimenten (statische Lichtstreuung, kleinwinkel-Neutronenstreuung, kleinwinkel-Röntgenstreuung) messbar ist. Deshalb wird in dieser Arbeit viel Wert auf die Untersuchung der Eigenschaften dieser Funktion gelegt, auch in der Absicht, ein besseres Verständnis für die Analyse und Interpretation experimenteller Daten zu gewinnen.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Kapitel 1 enthält eine kurze Einführung über neutrale und geladene Polymere, wurmartige Mizellen, Streumethoden und

Techniken der Monte Carlo Simulation. In Kapitel 2 werden die Resultate der systematischen, umfangreichen Simulation einer einzelnen geladenen wurmartigen Kette mit ausgeschlossenen Volumen vorgestellt. Elektrostatische Wechselwirkungen werden durch das Debye-Hückel Potential berücksichtigt. Das Modell wurde weiterentwickelt, um bekannte Eigenschaften der wurmartigen Mizellen zu imitieren. Die Simulationen wurden bei verschiedener Ionenstärke und unterschiedlicher Länge der Ketten durchgeführt. Die Grösse und Flexibilität der Ketten wurden im Detail studiert. Ein interessantes Skalenverhalten des Gyrationradius und des binären Clusterintegrals wird vorgestellt. Die Streufunktion wird analysiert und die gesamte Kuhnlänge wird bestimmt. Die gefundenen Werte werden mit den theoretischen Vorausagen der OSF-Theorie und mit eigenen experimentellen Daten verglichen. In Kapitel 3 werden Wechselwirkungen zwischen den Ketten studiert. Monte Carlo Simulationen wurden durchgeführt über einen weiten Bereich des relativen Volumens, der Ionenstärke und Ladungsdichte. Das einfache Modell erlaubt uns, das charakteristische Strukturmaximum zu reproduzieren, das in Experimenten beobachtet wird. Die Vorwärtsstreuung zeigt universales Verhalten, wenn die Konzentration entsprechend skaliert wird. Dieses Resultat könnte, zusammen mit der Kenntnis der Kuhnlänge als Funktion verschiedener Parameter, die ebenfalls ein wichtiges Resultat dieser Arbeit ist, benutzt werden, um das Wachstumsgesetz der wurmartigen Mizellen aus Lichtstreuexperimenten zu bestimmen, was immer noch ein kontroverses Thema ist.