

NEMD-Computersimulation zur Rheologie von Polymerschmelzen

NEMD Computer Simulation of Polymer Melt Rheology

Martin Kröger,
Berlin,
Germany

Zur Analyse mikroskopischer Modelle für Polymerschmelzen wird die Methode der Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik(NEMD)-Computersimulation eingesetzt. An Beispielen wird demonstriert, daß rheologische und strukturelle Eigenschaften in Übereinstimmung mit Experimenten gefunden werden. Auf dieser Basis gewährt die Simulation einen Einblick in die molekularen Ursachen des viskoelastischen Verhaltens realer Polymerschmelzen. Erstmals werden hier rheologische Ergebnisse aus NEMD-Computersimulationen für hochmolekulare Polymerschmelzen vorgestellt.

1 Einleitung

In der jüngsten Vergangenheit konnte gezeigt werden, daß sich das rheologische Verhalten realer Polymerschmelzen in Simulationen von Modell-Polymerschmelzen wiederfinden läßt, auch wenn die Modelle von chemischen Details abstrahieren [1], [2]. Der Befund überrascht nicht, denn spätestens seit den Arbeiten von Pierre Gilles de Gennes, die 1992 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden, ist bekannt, daß Polymerschmelzen einige „universelle“ Eigenschaften besitzen [3]. Für Polymere von unterschiedlicher Flexibilität und Länge gibt es jeweils einen Maßstab, auf denen die Polymere eine ähnliche Gestalt besitzen. Da zusätzlich zwischen Rheologie und Gestalt der Polymere ein Zusammenhang besteht, sind qualitative rheologische Eigenschaften realer Polymerschmelzen aus linearen und flexiblen Polymeren weitgehend unabhängig von dem chemischen Aufbau der kleinsten sich wiederholenden Einheiten im Polymer, den Monomeren.

Im vorliegenden Beitrag wird eine Modell-Polymerschmelze betrachtet, die man sich am einfachsten als Topf voller offener „Perlenketten“ aus jeweils N Perlen vorstellen mag (vgl. Abb. 5). Das Modell flexibler Perlenketten bringt mit sich, daß eine einzige Perle in der Regel mehrere chemische Monomere repräsentiert. Die mikroskopische

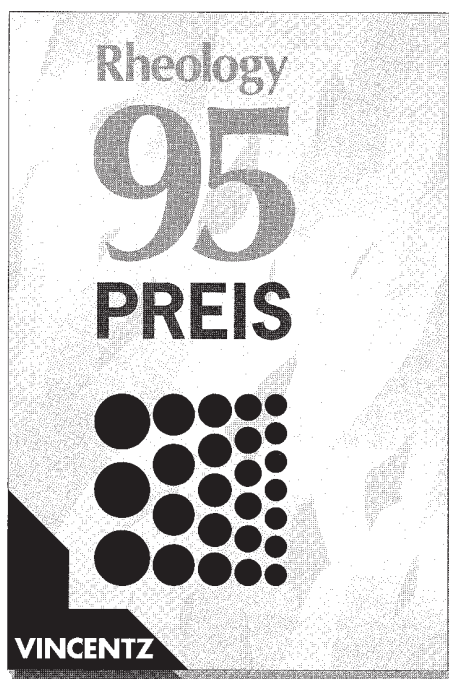
Nonequilibrium molecular dynamics (NEMD) computer simulation methods are used for analyzing microscopic models of polymer melts. Examples are presented showing that rheological and structural properties calculated in simulations agree with experimental data. Thus, such simulations provide insight into the molecular origins of viscoelastic behavior of real polymer melts. This work presents results of the first NEMD computer simulation conducted on high molecular weight polymers.

1 Introduction

Recent results have shown that simulations can be used to predict rheological behavior of real polymer melts, even when the simulation model does not contain specific chemical details [1], [2]. This finding is not surprising in view of the work of Pierre Gilles de Gennes (winner of the 1992 Nobel Prize in Physics), who showed that polymer melts possess certain “universal” properties [3]. Although polymers may differ in flexibility or length, an appropriate reference parameter exists in each case that indicates the polymers are indeed similar in their inherent form. Because rheological behavior is related to the polymer's inherent structure, qualitative rheological properties of polymer melts (for linear, flexible polymers) are largely

independent of the chemical structure of the monomer repeat units.

In this paper a polymer melt is modeled in simple form as a mixture of chains of beads, with N beads per chain (see Fig. 5). In this flexible chain model a bead represents any type of monomer, without regard to its chemical structure. The microscopic dynamics of such a model fluid can be calculated using molecular dynamic (MD) computer simulations. Macroscopic properties are obtained from the time averaged values of the microscopic quantities [4]. In NEMD simulations, polymer melts subjected to flow are modeled; the system is



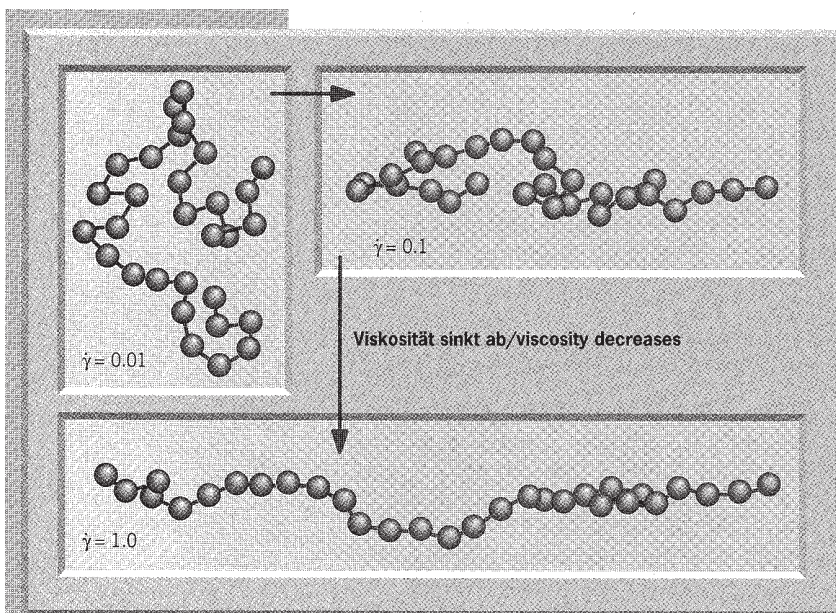


Abb. 5:
Konformationen einer
einzelnen Polymerkette
($N = 30$) in strömender
Schmelze mit insgesamt
1000 Ketten pro System

Fig. 5:
Conformations of individual
polymer chains ($N = 30$) in a
flowing melt with a total of
1000 chains per system

viskosität $\eta \equiv -p_{xy} \dot{\gamma}^{-1}$ und die viskometrischen Funktionen Ψ_1 und Ψ_2 als Funktionen der Scherrate $\dot{\gamma}$ [1], [11]. In Abb. 3 wird am Beispiel der Scherviskosität das Maß der Scherverdünnung für Ketten verschiedener Länge dargestellt. Das Maß der Scherverdünnung läßt sich für hohe Scherraten durch ein Potenzgesetzverhalten beschreiben. Die extrapolierten Werte für sehr kleine Scherraten sind in Abb. 4 dargestellt. In dieser Darstellung wird der qualitative Übergang des rheologischen Verhaltens offenbar. Für $N > 100$ werden hochmolekulare Polymerschmelzen simuliert. Bis ca. $N \approx 100$ steigt die Nullscherraten-Viskosität linear an, in Übereinstimmung mit der Vorhersage des Rouse-Modells. Die Steigung bei hohen Kettenlängen liegt ebenfalls im experimentell gefundenen Bereich [15], [16]. Die NEMD ermöglicht die Interpretation des Verhaltens auf der Basis molekularer Mechanismen.

4 Gestalt der Polymere

Die Simulation liefert gleichzeitig auch Informationen zur Gestalt der Polymere. Ein qualitatives Bild kann schon die Visualisierung von Konformationen liefern (s. Abb. 5). Die Schmelzen befinden sich im stationären Fließbereich einer Scherströmung mit Scherrate $\dot{\gamma}$. Quantitativ wird die Gestalt über die simulierte Streuintensität und abgeleitete Größen, beispielsweise den Gyrationstensor [11], untersucht. Vergleichbare Größen sind auch experimentell bestimmbar. Aus der Neutronen-Kleinwinkelstreuung an teilweise deuterierten Polymersystemen ermittelt man den statischen Strukturfaktor der Einzelkette S_{sc} [17]. In Abb. 6 sind entsprechende Ergebnisse der NEMD dargestellt. Sie zeigen die bevorzugte Orientierung von Polymersegmenten, und auch des gesamten Polymerknäuels, gegen die Strömungsrichtung. Differenzen zwischen lokaler und globaler Anisotropie in Polymeren werden quantitativ erfaßt. Solche Messungen ermöglichen es, die lokale Anisotropie des Systems zu analysieren.

lengths. The shear thinning behavior at high shear rates obeys a power law equation. Extrapolated values of the viscosity at low shear rates are shown in Fig. 4. Here in the qualitative transition in the rheological behavior can clearly be seen. High molecular weight corresponds to a chain length larger than $N \approx 100$. Up to $N \approx 100$, the limiting viscosity at zero shear rate increases linearly, as predicted by the Rouse model. The viscosity increase for long chain lengths is also in agreement with experimental data [15], [16]. The NEMD simulation thus allows the rheological response to be interpreted based on molecular mechanisms.

4 Polymer Conformations

The simulation also provides information about polymer conformations. A qualitative picture can be obtained in the conformations shown in Fig. 5. The melts are subjected to stationary shear flow with the shear rate $\dot{\gamma}$ designated in the Figure. The conformations were investigated quantitatively based on the simulated scattering intensity and other derived quantities, such as the gyration tensor [11]. Comparable quantities can also be determined experimentally. From small angle neutron scattering (SANS) on partially deuterated polymers, one can determine the static structure factor of a single chain S_{sc} [17]. Corresponding results obtained in the NEMD simulation are shown in Fig. 6. The preferred orientation of the polymer segments is shown, as well as the entire polymer coil, as a function of flow direction. Such measurements allow one to analyze the local anisotropy of the system.

5 Outlook

Because of the growing interest in rheological and rheo-optical measurements [17], [18], NEMD computer simulations are expected to become more widespread as a tool for determining rheological behavior. In several years, models with additional chemical details will likely be developed for simulating bulk properties of polymer melts undergoing stationary, non-equilibrium flows. The simulation of long chains (ca. $N > 200$) will provide a better understanding of the microscopic phenomena of high molecular weight polymers; efforts are currently devoted to this problem using the most advanced high-speed computers and parallelization algorithms. One of the most important needs is the extraction and definition of dynamic quantities that describe intermolecular coupling or local, topological restraints between polymers. The goal of these efforts is to develop an improved microscopic understanding of the relation-

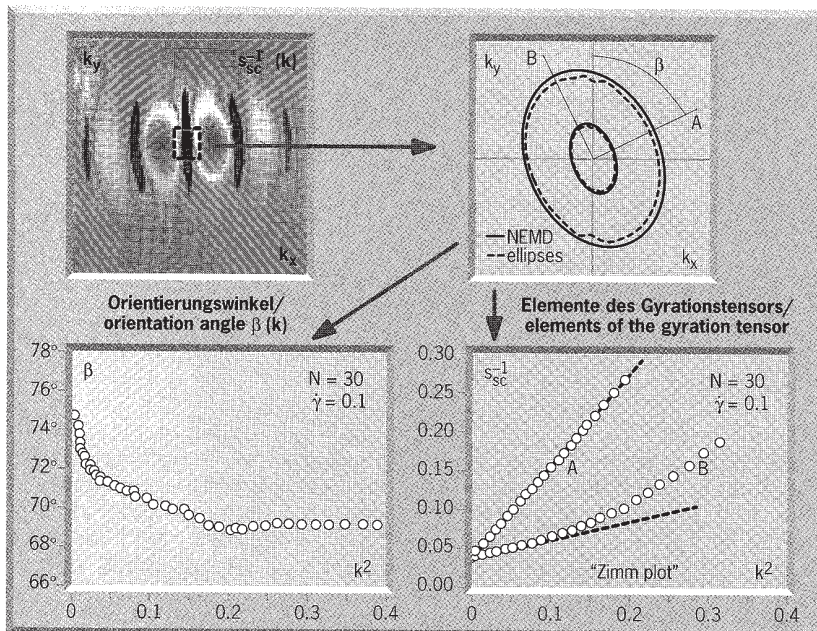


Abb. 6:
NEMD-Daten
Die Anisotropie des Streubildes eines repräsentativen Polymers gibt Aufschluß über das Maß der Ausrichtung und die Gestalt von strömenden Polymeren

Fig. 6:
NEMD data
The anisotropy of the scattering diagram of a representative polymer provides details about the degree of orientation and the conformation of the flowing polymer

ship between a polymer's structure and its rheology. As shown by the examples in this paper, NEMD computer simulation is a fundamental method for addressing these problems.

5 Ausblick

Aufgrund des wachsenden Interesses an rheologischen und rheoptischen Messungen [17], [18] ist zu erwarten, daß NEMD „Computer-Experimente“ sich als begleitendes Instrument für den Rheologen durchsetzen werden. Es wird dabei wohl noch einige Jahre Standard sein, die Modelle weitestgehend in Abstraktion chemischer Details zu entwickeln, um „bulk“-Eigenschaften von Polymerschmelzen im stationären Nichtgleichgewichtszustand zu erhalten. Die Simulation langer Ketten (ca. $N > 200$) zur mikroskopischen Analyse der Phänomenologie hochmolekularer Polymere ist eine Herausforderung, die unter Einsatz der heutzutage schnellsten Rechner und Parallelisierung der Algorithmen, angegangen wird. Zu den wichtigen Aufgaben zählen die Extraktion und Definition von dynamischen Größen, die intermolekulare Kopplungen oder lokale topologische Behinderungen zwischen Polymeren beschreiben. Das Ziel sollte sein, ein verbessertes mikroskopisches Verständnis für den Zusammenhang zwischen Struktur und Rheologie zu erlangen. Wie an Beispielen demonstriert wurde, kann die NEMD-Computersimulation hierfür die methodischen Grundlagen bieten.

Der Autor dankt dem Sonderforschungsbereich SFB 335 „Anisotrope Fluide“ und dem Graduiertenkolleg „Polymerwerkstoffe“ (Berlin) für finanzielle Unterstützung, dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik (Berlin) und dem Höchstleistungsrechenzentrum der Kfa Jülich GmbH für die großzügige Gewährung von Rechenzeiten und ganz besonders Prof. S. Hess für wertvolle Anregungen.



The author thanks the Special Research Area SFB 335 “Anisotropic Fluids” and the graduate college “Polymerwerkstoffe” (Berlin) for financial support, as well as the Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik (Berlin) and the Höchstleistungsrechenzentrum der Kfa Jülich GmbH for their generous donation of computer time. Special thanks are extended to Prof. S. Hess for his valuable remarks.



- [1] S. Hess: J. Non-Newtonian Fluid Mech. 23 (1987) 305–319
- [2] M. Kröger, W. Loose, S. Hess: J. Rheology 37 (1993) 1057–1079
- [3] P.G. de Gennes: “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1979
- [4] M.P. Allen, D.J. Tildesley: “Computer simulation of liquids”, Clarendon, Oxford, 1987
- [5] J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen: J. Chem. Phys. 54 (1971) 5237–5247
- [6] K. Kremer, G.S. Grest: J. Chem. Phys. 92 (1990) 5057–5086
- [7] L. Verlet: Phys. Rev. 159 (1957) 98
- [8] H.R. Warner: Ind. Eng. Chem. Fundamentals 11 (1972) 379–387
- [9] W.G. Hoover: Physica A194 (1993) 450–461
- [10] M. Kröger: in “Polymer Theory” (ed. Vilgis) Makromol. Chem. – Macromol. Symp. 81 (1994) 83–90
- [11] R.B. Bird et al.: “Dynamics of polymeric liquids”, Vol. 1+2, Wiley & Sons, NY, 1987
- [12] M. Kröger: “Rheologie und Struktur von Polymerschmelzen”, ISBN 3-928943-19-7, W&T Verlag Berlin, 1995
- [13] M. Kröger, H. Voigt: Macromol. Theory Simul. 3 (1994) 639–647
- [14] J.H. Irving, J.G. Kirkwood: J. Chem. Phys. 18 (1960) 8117–829
- [15] H.J. Janeschitz-Kriegl: “Polymer melt rheology and flow birefringence”, Springer, Berlin, 1983
- [16] J.D. Ferry: “Viscoelastic Properties of Polymers”, 3. ed., J. Wiley & Sons, NY, 1980
- [17] R. Müller, J.J. Pesce, C. Picot: Macromol. 26 (1993) 4356–4362
- [18] H.M. Laun et al.: J. Rheology 36 (1992) 743–787