

# Untersuchung von Verschlaufungsnetzwerken in Polymerschmelzen

## Investigation of the Entanglement Network in Polymer Melts

Der Einfluß temporärer Netzwerkstrukturen, gebildet aus gegenseitigen Verschlaufungen der Kettenmoleküle, auf das rheologische Verhalten von Polymerschmelzen wird seit langem diskutiert. In Molekulardynamik-Computersimulationen können Struktur und Dynamik der Verschlaufungsnetzwerke analysiert und der Zusammenhang mit rheologischen Eigenschaften für Scher- und Dehnströmungen untersucht werden.

### 1 Einleitung

Verschlaufungen (Entanglements) oder Verknotungen von Polymerketten werden seit langem als wichtiges Strukturmerkmal polymerer Schmelzen angesehen [1], [2], [3]. Oberhalb eines kritischen Molekulargewichtes bestimmen sie maßgeblich die rheologischen Eigenschaften. Als Verknüpfungspunkte von Ketten wirken Entanglements beim Aufbau temporärer Netzwerke, die als qualitative Erklärung für das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen dienen können. In die Theorie finden Entanglements Eingang als Motivation kritischer Molekulargewichte und Relaxationszeiten bzw. als konstituierendes Element im Reptationsmodell bei der Konstruktion der Röhren (tube) [4]. Eine direkte Beobachtung dieser Verschlaufungen im Experiment ist bislang nicht möglich. Dagegen erlaubt eine Untersuchung des Verhaltens von Polymerschmelzen mittels Molekulardynamik-Computersimulation auch die Berechnung statischer und dynamischer Größen zur Beschreibung von Verschlaufungsstrukturen [5], [6].

### 2 Molekulardynamik-Computersimulation

Grundprinzip dieser Methode ist die Berechnung der mikroskopischen Dynamik für die, je nach Modell verschieden realistisch modellierten, Ketten der Polymerschmelze durch numerische Lösung der newtonschen Bewegungsgleichungen [7]. Das hier verwendete Polymermodell ist aufgebaut aus durch ein stark repulsives Potential definierten Kugeln „Monomeren“. Die einzelnen Ketten werden durch starke anharmonische Federpotentiale zwischen benachbarten Kugeln gebildet. Aus den Parametern der verwendeten Potentiale läßt sich ein System dimensionsloser Einheiten ableiten, welches im folgenden verwendet wird [8]. In Simulationen von Scherströmungen im newtonschen Fließbereich konnte der Übergang ins Entanglement-Regime bei Kettenlängen von  $N=100-150$  Monomeren nachgewiesen werden [9]. Zeitskalen makroskopisch relevanter Phänomene sind also in der

The influence on a polymer melt's rheological properties of temporary network structures formed from polymer chain entanglements has been discussed for many years. Molecular dynamic computer simulations can be used to analyze entanglement network structure and dynamics and investigate the relationship between such networks and the polymer's rheological properties in shear and extensional flows.

### 1 Introduction

Entanglements of polymer chains have long been recognized for their importance to the structural properties of polymer melts [1], [2], [3]. Above a critical molecular weight, they have a decisive influence on the polymer's rheological properties. As temporary crosslinks between chains, entanglements serve to create temporary networks, which qualitatively account for the viscoelastic behavior of polymer melts. In polymer theories, entanglements are the basis for parameters such as the critical molecular weight and relaxation time, and they are a constitutive element of the reptation model, serving as a basis for defining the "tube", within which polymer chain motion is restricted [4]. Direct experimental observation of entanglements has not yet been achieved. However, polymer melt rheology can be examined through molecular dynamic computer simulations, which allow one to calculate static and dynamic material properties related to entanglement structures [5], [6].

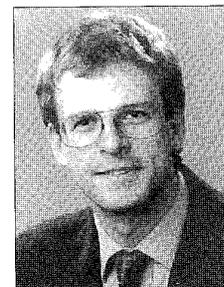
Harald Voigt,  
Berlin,  
Germany



#### Dr. Harald Voigt

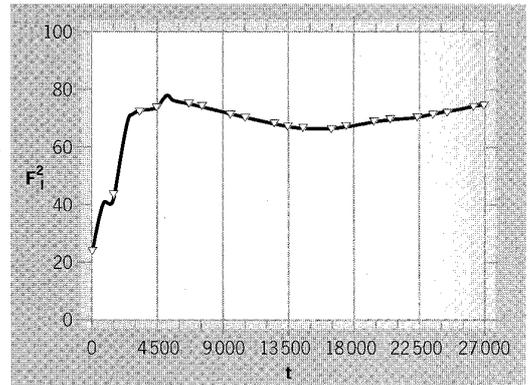
geboren am 20.6.66 in Berlin, studierte Physik an der TU Berlin und promovierte 1996 mit dem Thema: „Struktur und Dynamik von Kettenverschlaufungen in Polymerschmelzen“. Zur Zeit ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik. Sein Arbeitsgebiet umfaßt Molekulardynamik-Computersimulationen von einfachen Fluiden und Polymeren im Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht.

born on July 20, 1966 in Berlin, studied physics at the Technical University Berlin. He received his doctorate there in 1996 with a dissertation on the structure and dynamics of chain entanglements in polymer melts. Currently, he is a research scientist at the Institute of Theoretical Physics, where his work includes molecular dynamic computer simulation of simple fluids and polymers in equilibrium and non-equilibrium.



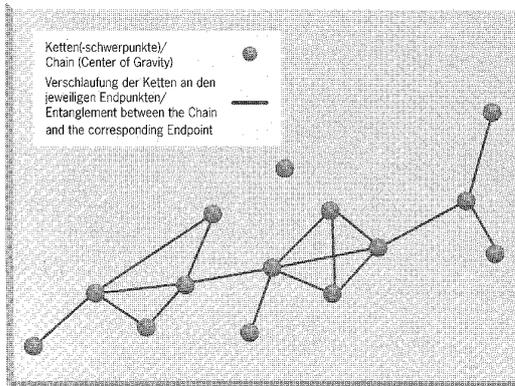
**Abb. 5:**  
**Quadierte intermolekulare Kräfte; Differenz zwischen den Mittelwerten für verschlaufte Kettenabschnitte und das Gesamtsystem,  $\langle F^2 \rangle_E - \langle F^2 \rangle$**

**Fig. 5:**  
**Squared intermolecular forces; difference between the mean value of entangled sections of the polymer chain and the system as a whole,  $\langle F^2 \rangle_E - \langle F^2 \rangle$**



**Abb. 6:**  
**Ausschnitt aus dem temporären Verschlaufungsnetzwerk einer Polymerschmelze.**

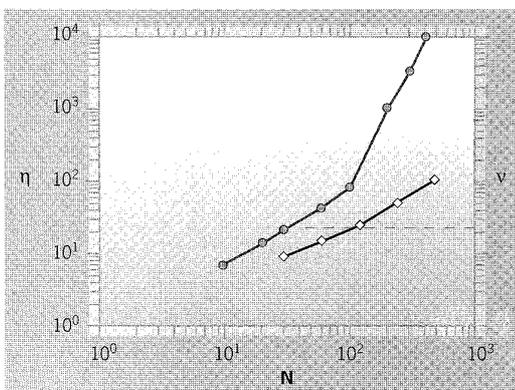
**Fig. 6:**  
**Cross-section of a temporary entangled network of a polymer melt**



wird deutlich, daß die Bildung des durchgehenden Verschlaufungsnetzwerkes tatsächlich mit dem Übergang ins Entanglement-Regime zusammenfällt, in Abb. 7 bei  $v \approx 23$  (gestrichelte Linie) zu sehen. Durch eine Analyse experimenteller Daten (Plateau-Modul für verschiedene Polymere) kommt Rault zum gleichen (materialunabhängigen) Ergebnis, ohne allerdings die Verschlaufungsstruktur direkt untersuchen zu können [10], [11]. Eine genauere Beschreibung der Netzwerkstruktur erhält man mittels Korrelationen verschlaufter Kettenpaare, die im folgenden n-Maschen genannt werden; eine n-Masche ist eine Anzahl von n Polymerketten, von denen jede mit jeder der anderen n-1 Ketten verschlauft ist. In Abb. 6 entspricht also eine 2-Masche einer Geraden, eine 3-Masche einem Dreieck, eine 4-Masche einem Tetraeder und eine n-Masche einem n-Eder. Die Struktur des Verschlaufungsnetzwerkes kann durch die relativen Häufigkeiten der verschiedenen n-Maschen quantitativ charakterisiert werden.

**Abb. 7:**  
**Auftragung von Simulationsdaten zur Nullscherratenviskosität  $\eta$  und der Vernetzungszahl  $v$  über der Kettenlänge**

**Fig. 7:**  
**Simulation results for the limiting viscosity at zero shear rate  $\eta$  and crosslink number  $v$  as a function of chain length**



## 6 Zerfall des temporären Verschlaufungsnetzwerkes

Die Netzwerkdynamik läßt sich durch die Bildung von Zeitkorrelationsfunktionen für die verschiedenen n-Maschen beschreiben, d. h. man zählt, wieviele n-Maschen innerhalb einer gewissen Zeit zerfallen sind. Für das schon oben untersuchte Anfahren einer Scherströmung kann der langsame Abbau der ursprünglichen Verschlaufungsstruktur an Simulationsdaten gezeigt werden. Der Abbau der anfänglichen 2-, 3- und 4-Maschen ist in Abb. 8 gezeigt. Aus kombinatorischen Gründen zerfallen

the two corresponding points. The temporary entanglement network can be characterized very simply by the crosslink number  $v$ , which is the mean number of line segments proceeding from each of the points in Fig. 6. If each polymer coil is entangled with its neighbor, the network crosslink number is  $v \approx 23$ . From simulations of the limiting viscosity at zero shear rate of polymer melts reported by Kröger [9], and the relationship between the crosslink number and chain length, it is clear that formation of a complete entanglement network coincides with transition to the entanglement regime, visible in Fig. 7 for  $v \approx 23$  (hashed lines). By analyzing experimental data (analyzing the plateau modulus of different polymers) Rault reached the same conclusion. Of course, the entanglement structure could not be examined directly experimentally [10], [11]. A more exact description of the network structure is obtained by correlating entangled chain pairs, described below as n-meshes. An n-mesh is a number of entangled chains n in which each of the chains in the mesh is entangled with the other n-1 chains. In Fig. 6 a 2-mesh corresponds to a straight line, a 3-mesh to a triangle, a 4-mesh to a tetrahedron, and an n-mesh to an n-hedron. The structure of the entanglement network can be quantitatively characterized by the relative frequency of the various n-meshes.

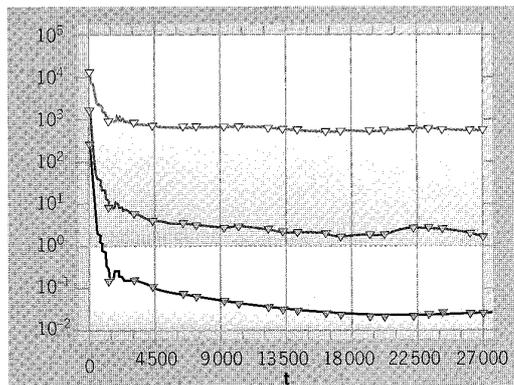
## 6 Breakdown of the temporary entanglement network

Network dynamics can be described via time correlation functions for the various n-meshes; i. e., one counts how many n-meshes break apart over a given time. For the shear flow case discussed above, the gradual break down of the original entanglement structure can be seen in the simulation data. The break down of 2-, 3-, and 4-meshes is shown in Fig. 8. Simple combinatorics indicates that higher order meshes will break down faster than lower order meshes. For instance, 4-meshes break down six times faster than 2-meshes, because 4-meshes are formed from the combination of six entanglements.

After transition to steady shear flow, the simulation calculations show that entanglements "imbedded" within meshes of high order survive longer. The relative break down of 2- and 4-meshes can be depicted with the functional log # (4-meshes) - 6 log # (2-meshes) (see Fig. 9). If the break down of entanglements were independent of mesh order,

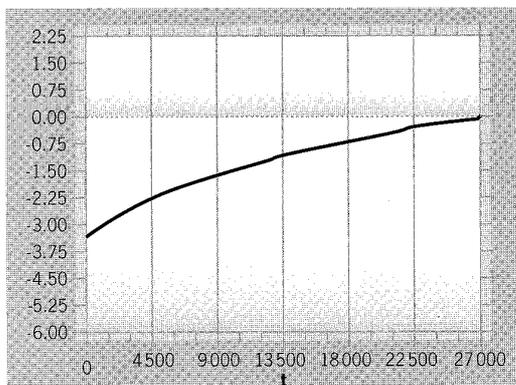
**Abb. 8:**  
Zerfall des Verschlaufungsnetzwerkes. Zahl der anfangs vorhandenen 2- (Offset x 100), 3- (Offset x 10) und 4-Maschen pro Kette (Kurven von oben) während des Anfahrens der Scherströmung

**Fig. 8:**  
Break down of the entanglement network. Number of original 2- (offset by 100), 3- (offset by 10), and 4-meshes per chain (curve from above) during the course of shear flow



**Abb. 9:**  
Relativer Zerfall von 2- und 4-Maschen in einer stationären Scherströmung anhand der Funktion  $\log \# \{4\text{-Maschen}\} - 6 \log \# \{2\text{-Maschen}\}$ .

**Fig. 9:**  
Relative break down of 2- and 4-meshes in steady shear flow showing the function  $\log \# \{4\text{-meshes}\} - 6 \log \# \{2\text{-meshes}\}$



Maschen höherer Ordnung mit größerer Wahrscheinlichkeit als die niedriger Ordnung, 4-Maschen beispielsweise 6mal schneller als 2-Maschen, da sie ja aus sechs Verschlaufungen aufgebaut sind.

Nach Übergang in die stationäre Scherströmung zeigt die Auswertung der Simulationsdaten, daß Entanglements, die in Maschen höherer Ordnung „eingebaut“ sind, langsamer zerfallen. Der relative Zerfall von 2- und 4-Maschen läßt sich anhand der Funktion  $\log \# \{4\text{-Maschen}\} - 6 \log \# \{2\text{-Maschen}\}$  darstellen (Abb. 9); wäre der Zerfall von Entanglements unabhängig von der Ordnung der übergeordneten Maschen, so müßte sich aus kombinatorischen Gründen ein konstanter Wert ergeben. Der Anstieg der Kurve zeigt aber, daß die in den 4-Maschen enthaltenen Verschlaufungen stabiler als die Entanglements in niedrigeren Maschenordnungen sind. Mit zunehmendem Molekulargewicht können offenbar immer stabilere Verknotungen von Ketten gebildet werden. Dieses Resultat läßt sich als eine Erhöhung des effektiven Molekulargewichtes aufgrund der Bildung „metastabiler“ Kettenkomplexe interpretieren, die das rheologische Verhalten beeinflusst. Entsprechende Mehr-Ketten-Effekte gehen dabei über das Reptationsmodell – als effektiver Ein-Ketten-Theorie – hinaus. Von den Ergebnissen weitergehender Simulationen können somit Impulse zur Weiterentwicklung der Theorie erwartet werden.

Mein Dank gilt der DFG für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs „Polymerwerkstoffe“ und des Sonderforschungsbereiches „Anisotrope Fluide“ sowie dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (ZIB) für Beratung und großzügige Zuteilung von Rechenzeit auf Vektor- und Parallelrechnern.

Rh

a constant value would be expected, based on combinatorics. However, the slope of the curves shows that entanglements in a 4-mesh combination are more stable than entanglements in lower order meshes. With increasing molecular weight, crosslinks between chains apparently become more stable. This result can be interpreted as an increase in the effective molecular weight due to formation of a “metastable” chain network; this network significantly influences the rheological behavior. Corresponding multiple chain effects are not accounted for by the reptation model, which is effectively a single chain theory. Results of future simulations are expected to yield new improvements to polymer dynamics molecular models.

Thanks are expressed to the DFG for financial support as part of their Polymer Materials/Anisotropic Fluids program. We also thank the Konrad-Zuse-Center for Information Technology in Berlin (ZIB) for advice and generous allocation of computation time on both vector and parallel computers.

Rh



- [1] F. Bueche; J. Chem. Phys. 25 (1956) p. 599–60
- [2] W. W. Graessley; J. Chem. Phys. 47 (1967) p. 1942–1953
- [3] J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley & Sons, New York, 1980
- [4] M. Doi, S.F. Edwards; The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, New York, 1986
- [5] M. Kröger, H. Voigt; Macromol. Theory Simul. 3 (1994) p. 639–647
- [6] H. Voigt; Struktur und Dynamik von Kettenverschlaufungen in Polymerschmelzen, W&T Verlag, Berlin, 1996
- [7] M. P. Allen, D. J. Tildesley; Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1987
- [8] M. Kröger, W. Loose, S. Hess; J. Rheol. 37 (1993) p. 1057–1079
- [9] M. Kröger; Rheology (1995) p. 66–71
- [10] J. Rault; C.R. Acad. Sc. Paris, t. 300 II (1985) p. 433–436
- [11] J. Rault; J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics 23 (1987) p. 229–247

