

Computersimulationen zu energetischen und topologischen Effekten bei polymeren Netzwerken

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Wolfgang Michalke

aus

Altötting

Regensburg 2002

Promotionsgesuch eingereicht am: 22. Mai 2002
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2002

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. D. Göritz.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. K. Richter
Erstgutacher:	Prof. Dr. D. Göritz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. U. Krey
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Chr. Strunk

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Beschreibung	6
1.1	Das Phantom-Netzwerk-Modell	8
1.2	Die Theorie der affinen Netzwerk-Deformation	9
1.3	Das Constraint-Junction-Modell	9
1.4	Das topologische Modell von Graessley und Pearson	11
1.5	Röhrenmodelle	13
1.6	Vergleich	14
2	Simulationsalgorithmus	17
2.1	Modellierung von polymeren Systemen	17
2.2	Der Bond-Fluktuations-Algorithmus	20
2.2.1	Grundlegendes Modell	20
2.2.2	Simulationsablauf	21
2.3	Simulierte Systeme	23
2.4	Parallelisierung des Algorithmus	24
2.4.1	Distributed-Memory-Parallelisierung	25
2.4.2	Shared-Memory-Parallelisierung	29
3	Zerlegung des Netzwerks in Maschen	30
3.1	Bestimmung des optimalen spannenden Baumes	32
3.2	Reihenfolge des Anfügens der Kanten zum Baum	33
3.3	Ergebnisse	34
4	Mathematischer Algorithmus	39
4.1	Darstellung des Algorithmus	39

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
4.2 Erweiterungen des Algorithmus	46
4.3 Resultate	47
4.3.1 Vergleich mit Simulationsdaten	47
4.3.2 Voraussagen des Modells	48
5 Knotentheorie und Knotenpolynome	52
5.1 Knotentheorie und Knotenpolynome	54
5.2 Knoten und Gruppen	57
5.3 Das Homfly-Polynom	61
6 Ergebnisse zur Topologie der Netzwerke	64
6.1 Knoten	66
6.2 Verschlingungen	68
7 Simulationen zur Quellung	77
7.1 Theoretische Modelle	77
7.2 Implementation	79
7.3 Ergebnisse	80
8 Simulationen zur Deformation	86
8.1 Implementation der Wechselwirkung	86
8.2 Bestimmung der inversen Temperatur β	89
8.3 Theorien zum elastischen Beitrag bei der Deformation	90
8.4 Modellierung der Deformation	94
8.5 Ergebnisse	95
9 Zusammenfassung	100
Literaturverzeichnis	101

Einleitung

Die Beschreibung des Deformationsverhaltens eines polymeren Netzwerks gehört zu den fundamentalen Problemstellungen der Polymerphysik. Seit den dreißiger Jahren wurden Theorien entwickelt, um die ungewöhnliche Fähigkeit eines Polymers zu verstehen, reversible Deformationen auf das Mehrfache der Ausgangslänge zu erlauben.

Diese Theorien berechnen den Verlauf der Deformation aus der Änderung der Entropie einer Einzelkette und versuchen, diesen auf die Änderung des Gesamtsystems hochzurechnen. Sie vernachlässigen dabei im Wesentlichen zwei Gruppen von Einflüssen. Zum einen werden topologische Effekte nicht berücksichtigt. Die Präsenz anderer Ketten behindert die Beweglichkeit der Ketten und ändert somit deren Entropie. Desweiteren bilden sich Verschlaufungen zwischen den Ketten aus, die zusätzliche Netzpunkte bilden und wie die chemischen Vernetzungspunkte zur Rückstellkraft des Netzwerks beitragen. Zum anderen wirken energetische Effekte wie die van-der-Waals-Wechselwirkung als attraktive intermolekulare Kraft zwischen den Ketten und tragen so zum Deformationsverhalten bei. Ein dehnungsabhängiger Beitrag der van-der-Waals-Wechselwirkung wird bis heute von den Theorien nicht berücksichtigt, obwohl dehnungskalorimetrische Messungen auf einen solchen Anteil hindeuten.

Hinsichtlich des entropischen Beitrags wurde eine differenziertere Betrachtung erst mit Modellen erreicht, die durch empirische Parameter Behinderungen und Verschlaufungen der Ketten einrechneten. Mit diesen Modellen gelang es zwar, das Verhalten des Netzwerks bei Dehnung und Kompression qualitativ zu beschreiben, eine quantitative Anpassung ist aber bis heute nicht geglückt. Insbesondere zeigt es sich, dass völlig unterschiedliche Modelle die Deformation mit vergleichbarer Güte beschreiben können.

Aus diesem Grund wurden seit den siebziger Jahren Computersimulationen an polymeren Systemen durchgeführt, die Aufschluss über Zahl und Art der Verschlaufungen (*Entanglements*) geben sollen. Mit Hilfe von mathematischen Techniken kann deren Topologie sehr genau bestimmt werden. Nachdem bisher in der Literatur lediglich Systeme aus polymeren Einzelketten sowie einfache Modellnetzwerke analysiert wurden, sollen im Rahmen dieser Arbeit endgruppenvernetzte sowie statistisch vernetzte Systeme mit bis zu einer Million Monomeren im Computer generiert werden. Diese Netzwerke werden in einen Satz von geschlossenen Wegen, sogenannten Maschen, zerlegt und die Entanglements der Maschen untereinander mit Hilfe der Knotentheorie eingehend charakterisiert. Aus der Zahl der Entanglements kann der Einfluss der Topologie auf das Quellungs- und Deformations-

verhalten abgeschätzt werden. Simulationen zur Quellung der Netzwerke, bei denen eine Selbstdurchdringung der Ketten ermöglicht bzw. verhindert werden kann, erlauben eine Abschätzung des Verhältnisses zwischen der absoluten Zahl der Entanglements und denen, die die Quellung der Ketten aktiv behindern.

In einem weiteren Schritt werden Deformationsexperimente an diesen Netzwerken im Computer realisiert. In diesem Fall werden die Simulationen mit und ohne Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung durchgeführt. Deren Stärke wird anhand von Simulationen zur Beweglichkeit der Ketten in einen Bereich gelegt, der Experimenten an einem Gummi oberhalb des Glaspunktes entspricht.

Der Vergleich sollte es ermöglichen, den energetischen vom entropischen Anteil der rücktreibenden Kraft zu separieren, um so das Flory'sche Postulat der Unabhängigkeit des Einflusses der van-der-Waals-Wechselwirkung vom Dehngrad zu testen.

Kapitel 1

Theorien zur Beschreibung polymerer Netzwerke

Die theoretische Beschreibung des Deformationsverhaltens polymerer Netzwerke gehört seit mehr als 50 Jahren zu den wichtigen Themen der Polymerphysik. Die große Komplexität der Systeme hat zu unterschiedlichen Ansätzen zur Beschreibung geführt. Zu den klassischen Theorien der Deformation gehören die Phantom-Netzwerk-Theorie von James und Guth [1]-[5] sowie die Theorie der affinen Netzwerkdeformation von Wall und Flory [6]-[10]. Eine vermittelnde Rolle zwischen diesen wird von neueren Theorien, beispielsweise dem Constraint-Junction-Modell [11]-[15] oder den Röhrenmodellen [16]-[18] eingenommen. All diesen Modellen ist gemeinsam, dass sie topologische Effekte wie Verschlaufungen nur durch empirische Parameter berücksichtigen, die die Behinderungen der Ketten beschreiben sollen.

Ein anderer Ansatz wird von den topologischen Modellen von Graessley und Pearson [19] sowie Vologodskii [20, 21] verfolgt, die die Topologie der Verschlaufungen aufzuklären versuchen und aus den sich dadurch ergebenden Änderungen der Entropie der Ketten Rückschlüsse auf den Modul ziehen. Detaillierte Darstellungen dieser Theorien finden sich in [22]-[24]. Bevor die Grundzüge dieser Theorien kurz skizziert werden, werden einige Begriffe für die nachfolgende Diskussion definiert.

Betrachtet man ein endgruppenvernetztes Netzwerk aus N Ketten und V Vernetzern der Funktionalität ϕ , so benötigt man

$$V = 2N/\phi \tag{1.1}$$

Vernetzer, um ein ideales Netzwerk zu erhalten. In dem in dieser Arbeit meistens behandelten Fall eines tetrafunktionalen Netzwerks sind $V = N/2$ Vernetzer notwendig.

Man geht im Folgenden von einem aufspannenden Baum des Netzwerks aus, also der größten Untereinheit des Netzwerks, die keine geschlossenen Wege enthält, jedoch in sich zusammenhängt. Jede Verbindung, die dem Baum hinzugefügt wird, schließt eine so-

nannte Masche im Netzwerk. Wie in Kapitel 3 näher ausgeführt wird, erhält man für den Zyklenrang ξ der größten Komponente des Netzwerks, der die Anzahl der unabhängigen geschlossenen Wege angibt, die Gleichung

$$\xi = N - V + 1 \cong N - V, \quad (1.2)$$

Löst man (1.2) nach V auf und setzt den Ausdruck in (1.1) ein, so ergibt sich

$$\xi = (1 - 2/\phi)N. \quad (1.3)$$

Gemeinsam ist allen Modellen, dass die Subketten des polymeren Netzwerks als *Gaußketten* beschrieben werden, d.h. die Verteilungsfunktion des Kettenendenabstandes r ist gegeben durch

$$W(r) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3r^2}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right), \quad (1.4)$$

wobei $\langle r^2 \rangle_0 = \sum_{\nu=1}^N r_{\nu,0}^2 / N$ den mittleren quadratischen Kettenendenabstand und $r_{\nu,0}^2$ den quadratischen Kettenendenabstand der Kette ν im undeformierten Zustand bezeichnen soll. Für kleinere Dehngrade, die im Zusammenhang dieser Arbeit von Interesse sind, hat sich diese Art der Beschreibung als sehr erfolgreich erwiesen. Korrekturen, die aufgrund der endlichen Länge der Subketten erforderlich sind, sind bekannt und werden in Kapitel 8 dargestellt.

Die entropische freie Energie einer Kette mit Kettenendenabstand r erhält man aus der Beziehung

$$F = -k_B T \ln W(r). \quad (1.5)$$

Setzt man (1.4) in (1.5) ein, so ergibt sich für die freie Energie einer Gaußkette

$$F = \left(\frac{3k_B T}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right) r^2. \quad (1.6)$$

Die Änderung der freien Energie eines Netzwerks aus N Subketten, bezogen auf den undeformierten Zustand, ist also gegeben durch die Summe der Beiträge der einzelnen Subketten:

$$\Delta F = \frac{3k_B T}{2 \langle r^2 \rangle_0} \sum_{\nu=1}^N (r_{\nu}^2 - \langle r_{\nu}^2 \rangle_0) = \frac{3}{2} N k_B T \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad (1.7)$$

Zu bestimmen bleibt also ein Zusammenhang, der den Kettenendenabstand $\langle r^2 \rangle$ im deformierten mit dem Abstand $\langle r^2 \rangle_0$ im undeformierten Zustand verknüpft.

1.1 Das Phantom-Netzwerk-Modell

Die Phantom-Netzwerk-Theorie geht davon aus, dass die Subketten, wie oben dargestellt, Gauß'sches Verhalten aufweisen. Eine bestimmte Anzahl von Ketten seien an der Oberfläche des Netzwerks fixiert und deformieren sich affin mit der von außen angelegten Spannung. Die entscheidende Annahme ist, dass die Verschlaufungen und Vernetzungsstellen eines Netzwerks die Fluktuationmöglichkeiten der Subketten nicht beeinflussen. Die Verschlaufungen werden von dieser Theorie also einfach vernachlässigt.

Betrachtet man den Kettenendenvektor \vec{r}_i einer Subkette i im deformierten Zustand, so kann man diesen in einen mittleren Vektor $\bar{\vec{r}}_i$ und dessen Fluktuationen $\Delta\vec{r}_i$ zerlegen:

$$\vec{r}_i = \bar{\vec{r}}_i + \Delta\vec{r}_i. \quad (1.8)$$

Bildet man das Skalarprodukt beider Seiten mit sich selbst, so erhält man

$$(r_i)^2 = \bar{r}_i^2 + 2\bar{\vec{r}}_i \cdot \Delta\vec{r}_i + (\Delta r_i)^2. \quad (1.9)$$

Geht man zu den Mittelwerten über, so verschwindet der mittlere Ausdruck, da die Richtungen der beiden Vektoren voneinander unabhängig sind:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_0 &= \langle \bar{r}^2 \rangle_0 + \langle (\Delta r)^2 \rangle_0 \\ \langle r^2 \rangle &= \langle \bar{r}^2 \rangle + \langle (\Delta r)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Für ein Phantom-Netzwerk der Vernetzerfunktionalität ϕ gelten für die Fluktuationen der Subketten die Beziehungen [22]

$$\begin{aligned} \langle \bar{r}^2 \rangle &= \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \langle r^2 \rangle_0 \\ \langle (\Delta r)^2 \rangle &= \frac{2}{\phi} \langle r^2 \rangle_0. \end{aligned} \quad (1.11)$$

In diesem Modell deformieren sich die mittleren Positionen \bar{r} affin mit der angelegten Spannung, während die Fluktuationen von dieser nicht beeinflusst werden:

$$\begin{aligned} \langle \bar{x}^2 \rangle &= \lambda_x^2 \langle \bar{x}^2 \rangle_0, & \langle \bar{y}^2 \rangle &= \lambda_y^2 \langle \bar{y}^2 \rangle_0, & \langle \bar{z}^2 \rangle &= \lambda_z^2 \langle \bar{z}^2 \rangle_0, \\ \langle (\Delta x)^2 \rangle &= \langle (\Delta x)^2 \rangle_0, & \langle (\Delta y)^2 \rangle &= \langle (\Delta y)^2 \rangle_0, & \langle (\Delta z)^2 \rangle &= \langle (\Delta z)^2 \rangle_0 \end{aligned} \quad (1.12)$$

Setzt man die Gleichungen (1.11) und (1.12) in Gleichung (1.10) ein und geht man von einem Netzwerk aus, das im undeforinierten Zustand isotrop ist, so erhält man

$$\langle r^2 \rangle = \left[\left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \frac{\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2}{3} + \frac{2}{\phi} \right] \langle r^2 \rangle_0. \quad (1.13)$$

Setzt man (1.13) sowie (1.3) in (1.7) ein, so findet man schließlich den gesuchten Ausdruck für die freie Energie eines polymeren Netzwerks im Phantom-Netzwerk-Modell zu

$$\Delta F_{phantom} = \frac{1}{2} \xi k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3). \quad (1.14)$$

1.2 Die Theorie der affinen Netzwerk-Deformation

Diese Theorie nimmt die Gegenposition zum Phantom-Netzwerk-Modell ein. In jenem wurde angenommen, dass die Behinderungen, die durch Entanglements im Netzwerk auftreten, so gering sind, dass man die Ketten als frei durchdringbar ansehen kann. Hier wird angenommen, dass die Wirkung der Entanglements so stark ist, dass den Subketten keinerlei Möglichkeiten für Fluktuationen bleiben. Die Ketten erscheinen als eingefroren und dehnen sich bei angelegter Spannung affin mit dem gesamten Netzwerk. Es deformieren sich also bei angelegter Spannung $x = \lambda_x x_0$, $y = \lambda_y y_0$ und $z = \lambda_z z_0$ die mittleren Kettenabstände im selben Verhältnis:

$$\langle x^2 \rangle = \lambda_x^2 \langle x^2 \rangle_0, \langle y^2 \rangle = \lambda_y^2 \langle y^2 \rangle_0, \langle z^2 \rangle = \lambda_z^2 \langle z^2 \rangle_0. \quad (1.15)$$

Setzt man diese Gleichung wieder in (1.7) ein, so ergibt sich bei Volumenkonstanz die freie Energie in diesem Modell zu

$$\Delta F_{affin} = \frac{1}{2} N k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - N k_B T \ln(V/V_0). \quad (1.16)$$

Leitet man Gleichung (1.16) nach λ ab, so erhält man für eine uniaxiale Dehnung bei konstantem Volumen das *Neo-Hookesche Gesetz* für die Spannung σ in Abhängigkeit vom Dehngrad λ :

$$\sigma = \frac{\partial(\Delta F_{affin})}{\partial \lambda} = N k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.17)$$

Die Ausdrücke für die freie Energie beider dargestellter Modelle unterscheiden sich lediglich im Vorfaktor, nämlich dem Zyklenrang ξ beim Phantom-Netzwerk-Modell bzw. der Zahl der Subketten N im Modell der affinen Deformation. Für ein ideales tetrafunktionales Netzwerk ist der Vorfaktor des ersteren halb so groß wie der des letzteren.

Vergleicht man dies mit experimentellen Ergebnissen, so zeigt sich, dass das Phantom-Netzwerk-Modell befriedigende Übereinstimmungen für hochgequollene Netzwerke liefert, in denen ja aufgrund der geringen Dichte die Beeinflussung der Ketten gering ist. Wie in Abschnitt 1.6 gezeigt wird, scheinen für ungequollene Systeme beide Ansätze zu einfach, um befriedigende Ergebnisse liefern zu können. Aus diesem Grund wurden Modelle entwickelt, die eine vermittelnde Position einnehmen. Als bekanntes Beispiel soll hier zunächst das Constraint-Junction-Modell kurz charakterisiert werden.

1.3 Das Constraint-Junction-Modell

In diesem Modell wird angenommen, dass die Fluktuationen eines beliebigen Vernetzers (*junction*) des Netzwerks durch die Präsenz der ihm benachbarten Vernetzer behindert

wird. Die Stärke dieser Behinderung wird in einer einfachen Näherung in einem von der Vernetzerdichte abhängigen Parameter κ zusammengefasst. Man geht dazu vom Phantom-Netzwerk-Modell aus und teilt die Fluktuationen auf in einen Beitrag $\langle(\Delta r)^2\rangle$, der das mittlere Quadrat der Fluktuationen des Vernetzers im Phantom-Netzwerk-Modell angibt, und einen Beitrag $\langle(\Delta s)^2\rangle$, der die Fluktuationen unter Einfluss der Behinderungen durch andere Vernetzer beschreibt. Der Parameter κ ist dann gegeben als deren Verhältnis

$$\kappa = \frac{\langle(\Delta r)^2\rangle}{\langle(\Delta s)^2\rangle}. \quad (1.18)$$

Wenn die Behinderungen vernachlässigbar sind, erhält man $\langle(\Delta s)^2\rangle \rightarrow \infty$ und damit $\kappa \rightarrow 0$. Dies beschreibt den Grenzfall des Phantom-Netzwerks. Sind andererseits die Behinderungen so stark, dass die Vernetzer nicht mehr fluktuieren und damit $\langle(\Delta s)^2\rangle \rightarrow 0$ und $\kappa \rightarrow \infty$, so erhält man das Modell des affinen Netzwerks. Als Maß für die Behinderungen der Vernetzer wird die *Flory-Zahl* [15, 26]

$$N_F = \frac{4\pi}{3} \langle r^2 \rangle_0^{3/2} \left(\frac{\mu}{V_0} \right) \quad (1.19)$$

verwendet, wobei V_0 das Volumen des Netzwerks im undeformierten Zustand und μ die Zahl der topologischen und chemischen Vernetzer angibt. Um die Behinderungen quantitativ zu fassen, nimmt man an, dass κ proportional zur Flory-Zahl ist:

$$\kappa \propto \langle r^2 \rangle_0^{3/2} \left(\frac{\mu}{V_0} \right). \quad (1.20)$$

Davon ausgehend kann man für ein tetrafunktionales Netzwerk zeigen [23], dass zwischen κ und dem Zyklenrang ξ eines Netzwerks die Beziehung

$$\kappa \propto \left(\frac{N_A \rho}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\xi}{V_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

gilt. Hier bezeichnet N_A die Avogadrokonstante, ρ die Dichte des Netzwerks und M das Molekulargewicht einer Kette, dessen Kettenendenabstand durch $\langle r^2 \rangle_0$ gegeben ist. Der Zyklenrang ist mit dem mittleren Molekulargewicht M_c aller Ketten durch die Beziehung

$$\xi = \frac{V_0 N_A \rho}{2 M_c} \quad (1.22)$$

verknüpft. Setzt man dies in (1.21) ein, so erhält man die Proportionalität

$$\kappa \propto \sqrt{M_c} \propto \sqrt{L}. \quad (1.23)$$

κ ist also proportional zur Wurzel aus dem Molekulargewicht und somit auch zur Wurzel aus der Länge L der Subketten. Das Modell sagt daher voraus, dass der Beitrag der

Entanglements proportional zur Wurzel der Länge der Subketten ist. Diese Voraussage wird im weiteren Verlauf der Arbeit zu testen sein.

Die Änderung der freien Energie in diesem Modell ist gegeben durch die Summe des Beitrags des Phantom-Netzwerks $\Delta F_{phantom}$ (Gl. (1.14)) und einen Beitrag durch die Behinderungen der Vernetzer $\Delta F_{constraint}$ [12]:

$$\Delta F_{ges} = \Delta F_{phantom} + \Delta F_{constraint} \quad (1.24)$$

$$= \frac{1}{2} \xi k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.25)$$

$$+ \frac{1}{2} V k_B T \sum_t [B_t + D_t - \ln(B_t + 1) - \ln(D_t + 1)], \quad \text{mit} \quad (1.26)$$

$$B_t = \kappa^2 (\lambda_t^2 - 1) (\lambda_t^2 + \kappa)^{-2} \quad (1.27)$$

$$D_t = \lambda_t^2 \kappa^{-1} B_t \quad (1.28)$$

mit $t = x, y, z$ und λ_t als dem Dehngrad entlang der jeweiligen Koordinatenachse. Für einen beliebigen Vernetzer lässt sich also zum einen eine mittlere Position angeben, die dieser rein aufgrund der Konnektivität des Netzwerks hätte. Diese entspricht der des Phantom-Netzwerks. Zum anderen existiert aber auch eine mittlere Position, die dieser Vernetzer einnehmen würde, wenn er nur den behindernden Kräften aufgrund der benachbarten Vernetzer und Ketten unterliegen würde und nicht der Konnektivität des Netzwerks. Die beiden Beiträge setzen sich zu ΔF_{ges} zusammen.

Allen bisher dargestellten Modellen ist gemeinsam, dass sie auf die Struktur der Entanglements nicht eingehen, sondern diese in einem einfachen Parameter berücksichtigen. Ein differenzierteres Bild bieten topologische Theorien, die die lokalen Änderungen der Entropie aufgrund der Behinderungen der anderen Ketten beschreiben und diese auf die Gesamtentropie des Systems hochrechnen. Als Beispiel soll die Theorie von Graessley und Pearson dargestellt werden.

1.4 Das topologische Modell von Graessley und Pearson

Das topologische Modell betrachtet eine große Anzahl von Maschenpaaren eines Netzwerks, die nicht direkt miteinander verbunden sind, aber so nahe zueinander liegen, dass sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine Verschlaufung zwischen beiden beim Vernetzungsprozess ausgebildet hat. Betrachtet man das Phasenraumvolumen Ω , das zwei Maschen zur Verfügung steht, so ist dies trivialerweise gegeben durch das Produkt der beiden Volumina der einzelnen Maschen. Den verschiedenen Phasenraumzuständen, also den räumlichen Anordnungen der Maschen, entsprechen verschiedene Verschlauftheitsklassen $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots$, welche sich nicht stetig ineinander überführen lassen. Sie

entsprechen den im Kapitel 5 dargestellten Primverschlaufungen sowie deren Zusammensetzungen. Beispiele sind die Klassen der unverschlaufenen, einfach verschlaufenen, zweifach verschlaufenen Paare usw.

Sei K die Anzahl der verfügbaren Klassen für solch ein Paar und sei

$$f_i(r) = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad (1.29)$$

der Anteil der Paare, der der Klasse i ($i = 1, 2, \dots, K$) zuzuordnen ist. Der Anteil $f_i(r)$ ist eine Funktion des mittleren Abstandes $r = |\vec{r}|$ des Schwerpunkts der Maschen. Für ein tatsächliches Netzwerk ist die Verteilung $f_{i,0}$ der Maschen auf die einzelnen Klassen im undeformierten Zustand am Ende des Vernetzungsprozesses festgelegt und kann sich aufgrund der Undurchdringbarkeit der Maschen nicht mehr ändern.

Deformiert man das Netzwerk, so ändert sich in diesem Modell der mittlere Abstand $|\vec{r}|$ der Schwerpunkte der Maschen affin mit der äußeren Deformation. Nimmt man weiterhin an, dass sich die räumliche Gestalt der Maschen im Mittel mit der Deformation nicht ändert, kann man die Verteilung $f_i(|\vec{r}|)$ der Maschen berechnen, die sich ergeben würde, wenn die Maschen diesen mittleren Abstand hätten. Die Änderung der Verteilung ist dann ein Maß für die Änderung der Entropie [16, 27]:

$$\Delta S = k_B K \sum_{i=1}^K f_{i,0}(r) \ln \frac{f_i(r)}{f_{i,0}(r)}. \quad (1.30)$$

Graessley und Pearson nahmen weiterhin an, dass die Entropiebeiträge der Maschen voneinander unabhängig und paarweise additiv seien. Zur Vereinfachung beschränkten sie sich auf zwei Klassen, die verschlaufenen und die unverschlaufenen Maschenpaare. $f(r)$ entspricht dann der Wahrscheinlichkeit für Verschlauftheit und $(1 - f(r))$ dem Beitrag der unverschlaufenen Paare. In diesem Fall reduziert sich obige Gleichung zu

$$\Delta S = \left(f_0(r) \ln \frac{f(r)}{f_0(r)} + (1 - f_0(r)) \ln \frac{1 - f(r)}{1 - f_0(r)} \right). \quad (1.31)$$

Das Modell macht viele Annahmen, die für kleine Dehnungen und kurze Subketten als geeignet erscheinen, jedoch für größere Netzwerke kaum mehr zutreffen. Zunächst ist die Annahme, dass die Form der Maschen während der Deformation konstant bleibt, sicher nur für geringe Dehngrade aufrechtzuerhalten. Die Beschränkung des Modells auf zwei Klassen ist ebenfalls nur für kleine Netzwerke sinnvoll. Es wird sich in Kapitel 6 zeigen, dass deutliche Unterschiede in der Zahl der Entanglements auftreten, je nachdem, ob man diese Annahme macht, oder nicht. Ebenfalls ist die Annahme der affinen Deformation der Schwerpunkte nur für idealisierte Netzwerke zutreffend.

Die entscheidende Frage, die in diesem Modell zu klären ist, ist der tatsächliche Verlauf von $f_0(r)$ für ein Netzwerk einer bestimmten Subkettenlänge. Diese Frage analytisch zu

klären, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, wohingegen die Strukturanalyse computer-generierter Netzwerke den gewünschten Zusammenhang liefert. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundene Abhängigkeit für $f_0(r)$ wird in Kapitel 6 dargestellt.

1.5 Röhrenmodelle

Neuere Modelle zur Beschreibung der Deformation sind häufig Ableitungen des Röhrenmodells von Edwards [16]. In diesem Bild wird angenommen, dass die Präsenz der Vernetzer und Entanglements eines Netzwerks die Dynamik der Ketten und Vernetzer einschränkt, so dass diese nur eine Bewegung entlang einer Röhre mit spezifischen Parametern durchführen können. Abbildung 1.1 zeigt schematisch, wie eine Röhre in einem Netzwerk modelliert wird. Teilbild (a) zeigt eine Subkette des Netzwerks, deren Fluktuationen auf die in (b) dargestellte Röhre eingeschränkt wird [28].

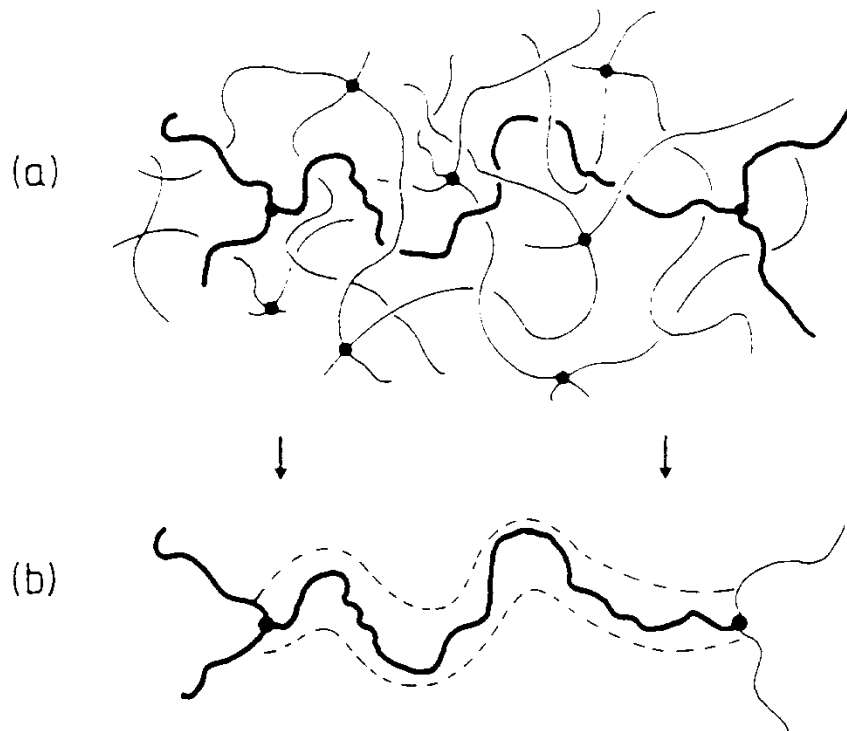


Abbildung 1.1: Modellierung der eingeschränkten Beweglichkeit einer Kette durch die Präsenz anderer Ketten im Röhrenmodell.

Die Röhrenmodelle zerfallen im wesentlichen in zwei Klassen. Die Theorien, die auf dem Modell von Warner und Edwards [17] basieren, argumentieren, dass im Netzwerk die Fluktuationen der Vernetzer durch die Präsenz der anderen Vernetzer behindert wird. Da

man keine konkrete Verteilungsfunktion für die Vernetzer kennt, stellt man sich diese zu einer Röhrenstruktur verschmiert vor, innerhalb der sich die Vernetzer bewegen können. Die Präsenz der Entanglements wird ansonsten ignoriert, als Modell dient daher das Phantom-Netzwerk-Modell.

Der gegenteilige Ansatz wird z.B. von Heinrich und Straube [18] vertreten, die nicht die Dynamik der Vernetzer betrachten, sondern behaupten, dass die Entanglements bewirken, dass die Ketten und nicht die Vernetzer Behinderungen durch die anderen Ketten erfahren, die die Bewegung der Ketten auf eine Röhre beschränkt. Everaers [29] konnte kürzlich ein Doppel-Röhren-Modell angeben, das beide obigen Ansätze in einem Formalismus vereinigt und beide Röhren mit unterschiedlichen Parametern in seiner Theorie enthält.

Die Dynamik der Ketten im Röhrenmodell wird zumeist durch die Reptationstheorie von de Gennes [30] beschrieben. Man betrachtet dazu die Bewegung einer Kette in einer Umgebung aus statistisch verteilten, festen Hindernissen. Die Kette führt in diesem Fall eine Kriech- oder Reptationsbewegung entlang ihres Rückgrats durch. Da im Fall eines Netzwerks die Kettenenden durch Vernetzer fixiert sind, kann dieses Modell nur für kleine und mittlere Zeitskalen angewendet werden.

1.6 Vergleich

Gottlieb *et al.* [31] verglichen sowohl für den Kompressions- als auch für den Deformationsbereich die Voraussagen verschiedener theoretischer Modelle mit Experimenten an schwefelvernetztem Naturkautschuk. Dargestellt sind in Abbildung 1.2 drei Varianten des Röhrenmodells von Edwards (E) [32], Marrucci (M) [33] und Gaylord (G) [34, 35] sowie das Constraint-Junction-Modell von Erman und Flory (F) [12, 13, 14]. Aufgetragen ist die bei Experimenten häufig verwendete reduzierte Kraft f^* gegen die inverse Dehnung $1/\lambda$. Sie wird verwendet, um Änderungen des Volumens bei der Deformation abzuseparieren. Man erhält sie aus der Kraft f als

$$f^* = \frac{f \cdot \varrho^{1/3}}{A(\alpha - \alpha^{-2})} \quad (1.32)$$

wobei ϱ den Volumenanteil des Polymers während der Vernetzung und A die Querschnittsfläche des vernetzten, undeformierten Systems bezeichnen. λ erhält man aus α durch die Normierung auf das Volumen

$$\lambda = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} \cdot \alpha. \quad (1.33)$$

Hier sind V_0 und V das Volumen vor bzw. während der Deformation. α bezeichnet den Dehngrad, normiert auf die Volumenaufweitung bei der Expansion.

Die Abbildung zeigt ein unbefriedigendes Ergebnis. Die Modelle geben im Bereich der

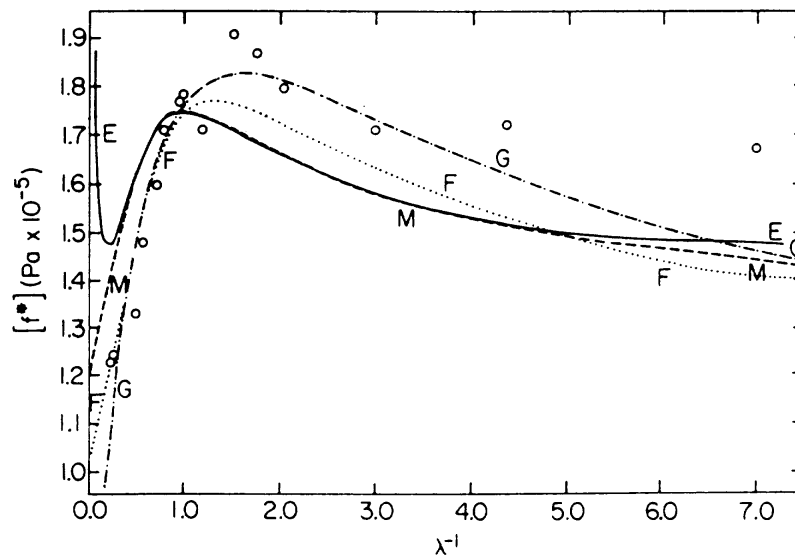


Abbildung 1.2: Vergleich der wichtigsten Modelle zur Beschreibung der Deformation mit Experimenten an schwefelvernetztem Naturkautschuk, deren Ergebnis durch Kreise eingezeichnet ist. Verglichen wird dies mit den Modellrechnungen dreier Varianten des Röhrenmodells von Edwards (E), Marrucci (M) und Gaylord (G), sowie dem Constraint-Junction-Modell von Erman und Flory (F).

Kompression den Verlauf nur schlecht wieder, keine der Modelle kann den Verlauf quantitativ beschreiben. Betrachtet man den Bereich der Dehnung, so beschreiben die Modelle M, F und G die Kurve mit guter Genauigkeit. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da jedes Zwei-Parameter-Modell unabhängig von der Modellannahme das Dehnungsverhalten mit dieser Genauigkeit beschreiben kann. Wie Rivlin schon 1948 zeigte [36], genügt dazu bereits eine allgemeine mathematische Theorie der Dehnung, die als Modellannahmen lediglich Isotropie der Probe und Volumenkonstanz während der Dehnung benötigt. In diesem Modell ergibt sich für den Bereich der Dehnung $0 < 1/\lambda < 1$ eine Gerade, die die Messergebnisse ebenso gut reproduziert.

Die Modelle der affinen Deformation bzw. das Phantom-Netzwerk-Modell ergeben in dieser Auftragsung eine Konstante, die sich, wie in Abschnitt 1.2 dargestellt, um einen Faktor zwei unterscheidet. Sie sind also offensichtlich zu einfach, um eine befriedigende Übereinstimmung selbst für den Dehnbereich zu erzielen und können daher ausgeschlossen werden. Betrachtet man jedoch die anderen Modelle, so lässt ein gute Beschreibung der Dehnung allein keine Unterscheidung der Modellannahmen zu.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die derzeitigen theoretischen Modelle zwar Zug-Dehnungskurven mit befriedigender Genauigkeit beschreiben, die verwendeten Parameter aber nur sehr bedingt mit der tatsächlichen Struktur der Netzwerke in Verbindung gebracht werden können. Völlig gegensätzliche Modellannahmen beschreiben die experi-

mentellen Ergebnisse mit vergleichbarer Güte.

An diesem Punkt setzt diese Arbeit an. Ziel der Simulationen wird es sein, durch die Simulation und Analyse computergenerierten Netzwerke detaillierten Aufschluss insbesondere über Zahl und Einfluss der Entanglements zu erhalten. Die dabei verwendeten Techniken sollen in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

Kapitel 2

Simulationsalgorithmus

2.1 Modellierung von polymeren Systemen

Bereits seit den siebziger Jahren wird versucht, topologische Eigenschaften von polymeren Systemen, die dem Experiment nicht direkt zugänglich sind, durch Computersimulationen aufzuklären. Es zeigt sich jedoch, dass die Simulation polymerer Systeme besondere Anforderungen hinsichtlich der verwendeten Algorithmen und Computer stellt. Genügt es beispielweise für niedermolekulare Ensembles, Simulationen mit wenigen tausend Atomen durchzuführen, da die Systeme oft auf Skalen von etwa 10 Ångström als homogen betrachtet werden können, so ist dies selbst für einzelne Polymerketten nicht der Fall, da deren Gyrationradius oft im Bereich von 100 Ångström liegt. Charakteristische Größen in Systemen aus vielen Polymeren wie etwa die Subkettenlänge in einem deformierten Netzwerk können noch weit höhere Werte erreichen. Da das Molekulargewicht einer Polymerkette im Bereich von $10^3 - 10^7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ liegt, diese also typischerweise aus mehreren zehnbzw. hunderttausend Atomen bestehen, wären für eine umfassende Simulation einige Millionen Atome notwendig. Um die Dynamik eines Polymers korrekt zu beschreiben, muss der zugehörige Hamiltonian aus zumindest vier Komponenten bestehen, nämlich zwei harmonischen Potentialen, die die Oszillationen in der Länge der Bonds sowie die des Bondwinkels beschreiben, sowie je einen Potentialterm für Torsionen entlang der Kette sowie der intra- und intermolekular wirkenden van-der-Waals-Wechselwirkung.

Andererseits treten auf vielen verschiedenen Zeitskalen für Polymere charakteristische Phänomene auf. Sehr schnelle Bewegungen wie die Oszillationen einer C-C-Bindung finden im Bereich von $\tau \approx 10^{-13}$ s statt. Um diese in einer Simulation zu berücksichtigen, müsste also ein Zeitschritt von höchstens 10^{-14} s angenommen werden. Betrachtet man andererseits die aus der Reptationstheorie folgenden Zeiten, die benötigt werden, um Ketten mit einem Polymerisationsgrad von 500 in einer verschlauften Schmelze zu relaxieren [28], so ergibt sich eine charakteristische Zeit von $\tau \approx 10^{-5}$ s. Mit anderen Worten, eine Simulation mit mehreren Millionen Monomeren müsste eine Laufzeit von acht Größenordnungen in der Zeit überstreichen. Ein solches Vorgehen liegt weit jenseits der Grenzen, die in

absehbarer Zeit mit Computern erreicht werden können. Man kann aus diesem Grund im Wesentlichen zwei Vereinfachungsstrategien wählen, je nachdem für welche Art von Phänomenen man sich interessiert.

Die eine Strategie besteht darin, die Moleküle möglichst genau zu modellieren, um Phänomene auf kurzen Zeitskalen zu studieren, die abhängig von den Eigenschaften eines bestimmten Polymers sind oder bei denen chemische Eigenschaften der Ketten eine wesentliche Rolle spielen. Man bedient sich dazu häufig *molekulardynamischer Verfahren*. Bei diesen werden die konstituierenden Elemente der Kette, etwa eine CH_2 -Einheit, z.B. zu einer Kugel zusammengezogen, die die Eigenschaften des Moleküls besitzt. Die Dynamik wird durch die numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen unter Einbeziehung der oben dargestellten Potentiale erreicht. Einen großen Anwendungsbereich findet dieses Verfahren beispielsweise im Bereich biophysikalischer Fragestellungen, bei denen nur relativ wenige (z.B. DNS-)Moleküle beteiligt sind, deren Verhalten aber im Detail verstanden werden muss.

Eine zweite Strategie, die insbesondere bei Systemen aus sehr vielen Teilchen verwendet wird, wird unter dem Namen Monte-Carlo-Verfahren zusammengefasst und findet im Rahmen dieser Arbeit Verwendung. Man verzichtet in diesem Fall auf die chemischen Eigenschaften eines Polymers weitgehend und versucht, durch statistische Bewegungen der Monomere das Verhalten auf großen Zeitskalen zu approximieren. Die Kette modelliert man durch *Kuhnsche Segmente*. Diese fassen eine so große Zahl von Monomeren in sich zusammen, dass die Bewegung dieser Segmente zueinander als frei angesehen werden kann. Bei der Ermittlung von Messgrößen besitzen die Ergebnisse einzelner Ketten nur noch geringe Aussagekraft – betrachtet werden dagegen Mittelwerte über möglichst große statistische Ensembles.

Aus der statistischen Mechanik ist der Phasenmittelwert einer Größe $A(q, p)$ in einem kanonischen Ensemble aus N Teilchen gegeben durch

$$\langle A \rangle = \frac{\int \int A(q, p) \exp(-\beta H(q, p)) dp dq}{\int \int \exp(-\beta H(q, p)) dp dq} \quad (2.1)$$

mit $\beta = 1/k_B T$ und der Hamilton-Funktion

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 + V(q), \quad (2.2)$$

wobei $V(q)$ die gesamte potentielle Energie des System darstellt. Da der Beitrag der kinetischen Energie nur einen konstanten Faktor liefert, läßt er sich abseparieren. Der Phasenmittelwert läßt sich daher auf das Konfigurationsmittel reduzieren:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q) \exp(-\beta V(q)) dq}{\int \exp(-\beta V(q)) dq}. \quad (2.3)$$

Das einfachste, *simple sampling* genannte Verfahren besteht darin, das Konfigurationsmittel dadurch zu bestimmen, dass man mit voneinander unabhängigen, zufällig gewählten Konfigurationen den Phasenraum gleichmäßig abdeckt. Das Verfahren liefert zwar das gewünschte Ergebnis, ist allerdings ineffektiv, da viele Konfigurationen erzeugt werden, die aufgrund des Exponentialterms nur mit geringem Gewicht in den Mittelwert eingehen.

Ein effektives Verfahren, den Mittelwert zu bestimmen, wird als *importance sampling* bezeichnet. Man betrachtet dazu erneut ein N -Teilchensystem bei gegebener Temperatur T und gegebenem Volumen V . Jedes Teilchen des Systems ist durch einen bestimmten Satz X von dynamischen Variablen im Phasenraum festgelegt. Wählt man die Konfigurationen nicht zufällig aus, sondern gewichtet diese mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(X)$, so lässt sich in diesem Verfahren der Mittelwert schneller und mit größerer Genauigkeit angeben. Diese Gewichtung muss bei der Bestimmung des Konfigurationsmittels wieder kompensiert werden. Nimmt man noch zusätzlich an, dass die Phasenraumpunkte diskret verteilt sind, so ergibt sich das Konfigurationsmittel in diesem Fall zu

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^N A(X_i) P^{-1}(X_i) \exp(-\beta H(X_i))}{\sum_{i=1}^N P^{-1}(X_i) \exp(-\beta H(X_i))}. \quad (2.4)$$

Die meist verwendete Implementation des importance sampling ist der Metropolis-Algorithmus [37]. Bei diesem wird als Wahrscheinlichkeitsverteilung ein Exponentialansatz gewählt, der dem Gleichgewichtsfall entspricht:

$$P(X_i) = P_{eq}(X_i) \propto \exp(-\beta H(X_i)). \quad (2.5)$$

Dadurch erreicht man, dass sich das arithmetische Mittel zu

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(X_i) \quad (2.6)$$

vereinfacht. Realisiert wird dies durch einen *Markov-Prozess*, bei dem die Konfigurationen nicht unabhängig voneinander eingenommen werden, sondern Übergänge zwischen diesen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit W realisiert werden, für die im Grenzfalle $N \rightarrow \infty$ die Bedingung $P(X_i) \rightarrow P_{eq}(X_i)$ erfüllt ist. Hinreichend dafür ist, dass die Übergangswahrscheinlichkeit das *Prinzip des detaillierten Gleichgewichts* erfüllt:

$$P_{eq}(X_i) W(X_i \rightarrow X_{i'}) = P_{eq}(X_{i'}) W(X_{i'} \rightarrow X_i). \quad (2.7)$$

Setzt man Gleichung (2.5) in diese ein, so erhält man

$$\frac{W(X_i \rightarrow X_{i'})}{W(X_{i'} \rightarrow X_i)} = \exp(-\beta \delta H) \quad (2.8)$$

mit $\delta H = H(X_{i'}) - H(X_i)$. Die einfachste Wahl für W , die mit dieser Bedingung verträglich ist, ist nach Metropolis gegeben durch

$$W(X_i \rightarrow X_{i'}) = \begin{cases} \exp(-\beta\delta H) & : \delta H > 0 \\ 1 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.9)$$

In der Simulation wird das Metropolis-Verfahren dadurch realisiert, dass vor jeder Bewegung eines Monomers die potentielle Energie vor und nach der Bewegung berechnet wird. Ist $\delta H < 0$, d.h. ist die neue Position des Teilchens energetisch günstiger, so wird die Bewegung durchgeführt. Ist $\delta H > 0$, wird eine Zufallszahl z aus dem Intervall $[0, 1]$ bestimmt. Ist $z < \exp(-\beta\delta H)$, wird die Bewegung durchgeführt, gilt $z > \exp(-\beta\delta H)$, wird sie verworfen und ein neues Monomer ausgewählt.

2.2 Der Bond-Fluktations-Algorithmus

2.2.1 Grundlegendes Modell

Im Rahmen dieser Arbeit wird der von Carmesin und Kremer [38, 39] in zwei Dimensionen eingeführte und von Deutsch und Binder [40]-[42] auf drei Dimensionen erweiterte Bond-Fluktations-Algorithmus eingesetzt. In diesem werden die Monomere auf Elementarzellen in einem kubischen Gitter abgebildet. Jedes Monomer besetzt also 8 Gitterplätze. Bindungen zwischen Monomeren werden repräsentiert durch einen Satz \mathcal{B} von 108 Bindungs- oder Bondvektoren:

$$\mathcal{B} = \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

\mathcal{P}_{\pm} bezeichnet dabei die Menge aller Permutationen und Vorzeichenkombinationen der angegebenen Vektoren. Sie repräsentieren die Kuhnschen Segmente der Modellkette. Der Vektorsatz erlaubt 87 mögliche Winkeleinstellungen zwischen aufeinanderfolgenden Segmenten. Die Länge der Bindungsvektoren variiert zwischen 2 und $\sqrt{10}$. Durch die Wahl dieser Vektoren wird sichergestellt, dass aus der Selbstvermeidung der Monomere sich automatisch ergibt, dass sich die Bindungsvektoren nicht durchschneiden können. Die Bewegungen der Monomere werden in diesem Monte-Carlo-Algorithmus durch Sprungbewegungen um eine Gittereinheit simuliert. In Abbildung 2.1 ist eine solche Sprungbewegung dargestellt. Man erkennt die Verschiebung des Monomerwürfels um einen Gitterplatz sowie die beiden Bondvektoren vor und nach dem Sprung. Die neuen Vektoren müssen Teil des oben dargestellten Vektorsatzes sein, damit der Sprung durchgeführt werden kann.

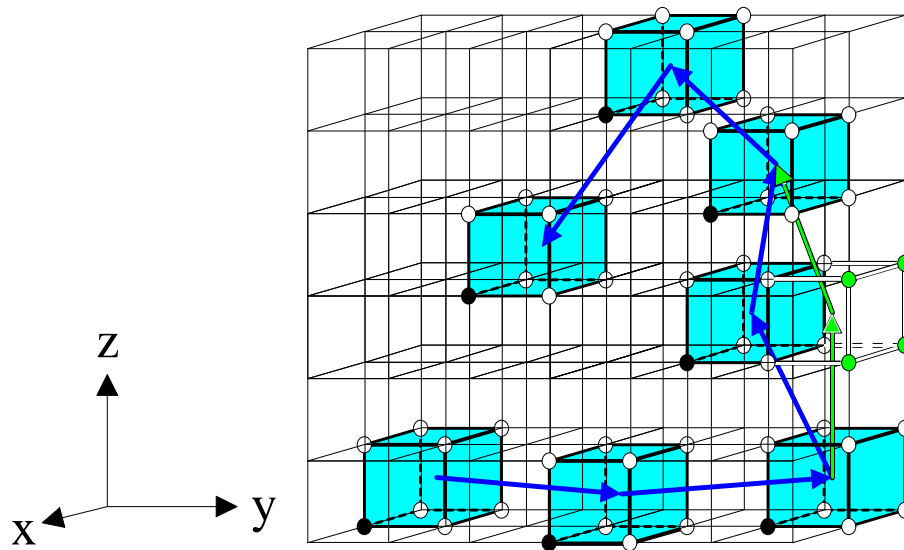


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Sprungbewegung eines Monomers im Bond-Fluktuations-Algorithmus.

2.2.2 Simulationsablauf

Zu Beginn der Simulation werden die Größe der Simulationsbox und die Zahl der Monomere so gewählt, dass das resultierende Netzwerk aus etwa 5000 Subketten bei einer Belegungsdichte ϕ von etwa 0.6 besteht. Die Zahl von 5000 Ketten entspricht den Abschätzungen von Leung *et al.* [43, 44], die diesen Wert als Mindestgröße angaben, um statistisch signifikante Aussagen über die Struktur polymerer Netzwerke treffen zu können. Die Ketten werden durch die Wände der Simulationsbox an der entropischen Expansion gehindert, so dass von der Polymersation über die Relaxation der Schmelze bis zum Vernetzungsprozess die Dichte des Systems konstant gehalten wird. Simulationen mit dem Bond-Fluktuations-Algorithmus sind lediglich bis zu einer Belegungsdichte von etwa 0.64 möglich, da die Monomere für höhere Dichten nur mehr eine sehr geringe Beweglichkeit aufweisen. Die Simulationsdauer steigt daher so stark an, dass diese Simulationsmethode nicht mehr anwendbar ist.

Für höhere Simulationsdichten auf dem Gitter existieren zwar Algorithmen [45, 46], die aber das Aufbrechen und Zusammenfügen von Ketten beinhalten. Eine korrekte Ketten-dynamik kann mit solchen Algorithmen daher nicht wiedergegeben werden.

Da Simulationen von Kreitmeier [47] und Paul [48, 49] zeigten, dass für Systeme mit einer Belegungsdichte $\phi \geq 0.5$ die Dynamik der Polymere einer dichten Schmelze entspricht, erscheint die gewählte Belegungsdichte von $\phi \approx 0.6$ als ausreichend, um eine reale Schmelze modellieren zu können.

Eine für diese Belegungsdichte notwendige Anzahl von Würfeln (Monomeren) wird an

zufällig ausgewählten Stellen ins Gitter gesetzt. Dabei ist ein Teil der Monomere ausgezeichnet, die als sogenannte aktive Monomere die Fähigkeit besitzen, mit anderen Monomeren eine Polymerisationsreaktion durchzuführen. Durch zufällige Bewegungen werden Monomere in die Nähe eines aktiven Monomers gebracht. Ist ein Monomer im Abstand $\mathcal{P}_{\pm}(2, 0, 0)$ von diesem, bildet es eine Bindung aus. Das neue hinzugekommene Monomer wirkt seinerseits als aktives Ende der Kette, so dass sich an diesem weitere Monomere anknüpfen können. Diese Kettenpolymerisation wird so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Kettenlänge erreicht ist. Während der Polymerisation findet gleichzeitig bereits eine Relaxation statt, die zum gewünschten thermodynamischen Gleichgewicht führt. Diese Methode ist daher im Vorteil gegenüber den bisher üblichen Verfahren, bei denen von den Keimen ausgehend zufällige Bondvektoren ausgewürfelt und an deren Ende ein Monomer angehängt wird.

Wenn die meisten Polymerketten ihre gewünschte Länge erreicht haben, wird die Polymerisation beendet und die noch nicht ausreagierten Ketten aus dem System entfernt. Durch die Tatsache, dass die entfernten Polymere künstliche Leerstellen im Gitter erzeugen, ist es notwendig, das System erneut einer Relaxation zu unterwerfen, um die entstandene Schmelze ins Gleichgewicht zu bringen. Nach dieser Relaxationsphase werden dem System erneut ausgezeichnete Monomere zugegeben, die als Vernetzer wirken. Es sind zwei Arten des Vernetzungsprozesses implementiert.

Bei der Endgruppenvernetzung können die Vernetzer ausschließlich an die Endmonomere der Ketten anknüpfen. Sie sind tetrafunktional, können also Bindungen mit bis zu vier verschiedenen Polymerketten eingehen. Dieses Vorgehen bildet die Annahme einer monodispersen Subkettenverteilung nach, die in den meisten theoretischen Modellen vorausgesetzt wird [23]. Der entscheidende Nachteil bei diesem Verfahren ist, dass ab einem Vernetzungsgrad von etwa 90% das Netzwerk so starke topologische Behinderungen aufweist, dass sich freie Vernetzungsstellen und Kettenenden nur selten so nahe kommen, dass eine Bindung zwischen ihnen ausgebildet werden kann. Die Rechenzeit, die benötigt wird, um den Vernetzungsgrad weiter ansteigen zu lassen, steigt sprunghaft an, so dass Vernetzungsgrade von mehr als 94% nur für kurze Ketten zu erreichen sind. Da im Experiment die Vernetzungsgrade ebenfalls im Bereich zwischen 87% und 94% liegen [50], wurde die Reaktion für die simulierten Systeme bei etwa 93% abgebrochen.

Beim statistischen Vernetzungsprozess können die Vernetzer Bindungen zu zwei beliebigen Monomeren ausbilden. Die Zahl der Vernetzer wurde so gewählt, dass die mittlere Länge der entstehenden Subketten der Länge der endgruppenvernetzten Ketten entspricht. Der Vernetzungsgrad beträgt stets 100%.

Nach Abschluss des Vernetzungsprozesses wurden die Netzwerke einem Quellungsprozess unterworfen, indem das Netzwerk in eine größere Simulationsbox gesetzt wurde. Als Lösungsmittel dienten die freien Stellen des Gitters, die in das Netzwerk eindiffundierten. Der Quellungsprozess ändert die topologische Struktur des Netzwerkes nicht, vereinfacht allerdings die Auswertung der Entanglements mit Hilfe der Knotentheorie. Der erreichte Quellungsgrad wurde für verschiedene Subkettenlängen und für beide Arten von Netzwerken

Netzwerk	N11	N27	N38	N81	N100	N200	
Zahl der Ketten	6101	4954	5099	5144	5387	5209	
Ausgangskettenlänge	11	27	38	81	100	200	
Zahl der Vernetzer	3051	2477	2550	2576	2694	2605	
Zahl der Monomere	70162	136235	196312	419240	541394	1044405	
Zahl der Maschen	2413	1938	1950	2030	2054	1951	
Netzwerk	S11	S27	S38	S81	S100	S150	S200
Zahl der Ketten	280	288	289	257	271	281	243
Ausgangskettenlänge	239	559	779	1639	2019	3019	4019
Zahl der Vernetzer	2672	2736	2752	2440	2575	2672	2309
Zahl der Monomere	69592	163728	227883	423663	549724	851011	978926
Zahl der Maschen	2393	2449	2464	2184	2305	2392	2067

Tabelle 2.1: Überblick über die Parameter der generierten Netzwerke. Die erste Tabelle gibt die endgruppenvernetzten Systeme wieder, während die zweite Tabelle die Daten der statistisch vernetzten Systeme enthält.

ermittelt und einer Analyse hinsichtlich des Einflusses der Entanglements auf das Quellverhalten unterzogen.

Schließlich wurde ein uniaxialer Deformationsprozess im Computer modelliert. Eine detaillierte Beschreibung der Simulation der Quellung und der Deformation wird in den Kapiteln 7 und 8 gegeben.

2.3 Simulierte Systeme

Eine Übersicht der in Rahmen dieser Arbeit generierten und analysierten Netzwerke ist in Tabelle 2.1 gegeben. Die unimodal-endgruppenvernetzten Systeme sind durch den Buchstaben N und die Ausgangskettenlänge, die in diesem Fall identisch mit der Subkettenlänge ist, bezeichnet. Im Fall der statistisch vernetzten Systeme ist das Netzwerk mit dem Buchstaben S und der mittleren Länge der Subketten des Netzwerks bezeichnet. Die Ausgangskettenlänge ist um den Faktor 20 größer, um Effekte von *dangling ends* auszuschließen. Die Zahl der Vernetzer wurde in diesem Fall so gewählt, dass sich die (mittleren) Subkettenlängen für beide Arten von Netzwerken entsprechen. Die Zahl der entstehenden Maschen, die hinsichtlich ihrer Entanglements charakterisiert werden sollen, bewegt sich für alle Netzwerke im Bereich von 2000, so dass eine gute Statistik erreicht werden kann. Die Systeme wurden auf unterschiedlichen Rechnerarchitekturen erzeugt. Neben Einprozessorsimulationen auf Vektorrechnern wurde der Algorithmus auf parallele Architekturen mit verteiltem und mit gemeinsamen Hauptspeicher portiert und Systeme unter diesen Architekturen erzeugt. Die Implementation der Parallelisierung wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.4 Parallelisierung des Algorithmus

Seit Anfang der neunziger Jahre ist im Bereich des Hochleistungsrechnens eine deutliche Tendenz zur Parallelisierung von Algorithmen festzustellen. Anstatt einzelner individuell gefertigter Vektorrechner wie etwa den Computern von Cray versucht man heute, viele konventionelle Computer mit einem Hochgeschwindigkeitsnetz zu verbinden und durch die große Anzahl von Prozessoren die Rechenleistung von Vektorrechnern zu übertreffen. Insbesondere durch das Aufkommen des Betriebssystems Linux ist es möglich, auch im PC-Bereich mit einem stabilen Betriebssystem zu arbeiten, das das Handling von vielen Benutzern und Prozessen auf einem Rechner möglich macht. Die Anschaffungs- und Wartungskosten eines solchen Systems sind ungleich geringer als die eines Vektorrechners. Betrachtet man die Liste der 500 derzeit schnellsten Rechner der Welt [51], so zeigt sich dieser Trend deutlich. Die 10 derzeit schnellsten Rechner sind massiv parallele Computer mit mehr als 1000 Prozessoren, und unter den 100 schnellsten Rechnern besitzen 91 mindestens einhundert Prozessoren. Fast 90% dieser Rechner basieren dabei auf konventioneller PC-Technologie, während nur etwa 10% auf proprietären Technologien aufsetzen.

Die Parallelisierung eines Algorithmus bietet zwei entscheidende Vorteile. Zum einen kann die Geschwindigkeit des Programms (theoretisch) beliebig durch das Hinzufügen von weiteren Prozessoren gesteigert werden, während die Taktfrequenz eines einzelnen Prozessors fest vorgegeben ist. Zum anderen sinkt der Bedarf an Hauptspeicher, der pro Prozessor zur Verfügung gestellt werden muss. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Programmen ist die Größe des benötigten Hauptspeichers z.T. im Bereich von 2 GByte, über welchen nur wenige Maschinen verfügen. Teilt man den Speicherbedarf auf z.B. acht Prozessoren auf, so verringert sich dieser auf etwa 256 MByte pro Prozessor, eine Größe, die auf dem meisten Rechnerclustern verfügbar ist.

Der entscheidende Nachteil der Parallelisierung ist die Tatsache, dass Teilchen, die aus dem Zuständigkeitsbereich eines Prozessors in den eines anderen diffundieren, dem angrenzenden Rechner nicht bekannt sind. Es ist also erforderlich, dass sich die Prozessoren durch einen permanenten Datenabgleich die Veränderungen, die sich im letzten Rechenschritt ergeben haben, gegenseitig mitteilen. Diese Kommunikation ist im Vergleich zum Prozessortakt sehr langsam, so dass eine möglichst hohe Effizienz bei der Implementation der Kommunikation erreicht werden muss.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der vorhandene Algorithmus der Simulation von Polymeren auf Vektorrechnern mit einem Prozessor verworfen und ein neuer Algorithmus programmiert. Dieser ist ebenfalls in der Lage, auf einem Vektorrechner performant zu simulieren, aber auch auf Architekturen mit mehreren Prozessoren mit eigenem Hauptspeicher (distributed memory) sowie mit gemeinsamen Hauptspeicher (shared memory) zu rechnen. Die beiden Techniken der Parallelisierung sowie die Implementierung des Bond-Fluktuations-Algorithmus auf beiden Architekturen soll im Folgenden dargestellt werden.

2.4.1 Distributed-Memory-Parallelisierung

Die Grundidee der distributed-memory-Parallelisierung besteht darin, statt eines Prozessors eine möglichst große Anzahl von Prozessoren, zusammen mit ihrem jeweiligen Hauptspeicher, über ein Netzwerk zusammenzuschließen, und so das Simulationsgebiet auf die Prozessoren aufzuteilen. Für den hier verwendeten Algorithmus wurde das Simulationsgebiet gleichmäßig in Kuben aufgeteilt, deren Anzahl gleich der Anzahl der Prozessoren ist. Bewegt sich ein Monomer aus dem Zuständigkeitsbereich des einen Prozessors hinaus, so muss dem in dieser Richtung benachbarten Prozessor mitgeteilt werden, dass er dieses Teilchen übernehmen soll.

Die Leistungsfähigkeit eines parallelen Programms hängt entscheidend von der Menge an Kommunikation ab, die dabei geleistet werden muss. Dieser Umstand wird durch das Amdahlsche Gesetz beschrieben: Sei f_s der Teil des Programms, der nicht parallel ablaufen kann, insbesondere also die Kommunikation und f_p der Anteil, den alle Prozessoren unabhängig voneinander abarbeiten können. Dann gilt für die Beschleunigung $S(P)$ der Simulation bei Verwendung von P Prozessoren:

$$S(P) = \frac{1}{f_s + f_p/P} \quad (2.11)$$

Trägt man die Beschleunigung des Programms über der Anzahl der Prozessoren auf, so erhält man das in Abbildung 2.2 gezeigte Ergebnis. Man erkennt, dass die Beschleunigung des Programms entscheidend davon abhängt, dass der Zeitanteil der Kommunikation so gering wie möglich ist. Selbst wenn nur 5% der Zeit auf Kommunikation verwendet wird, sinkt die Beschleunigung für 50 Prozessoren auf ein Viertel des theoretischen Wertes ab.

Als Standardimplementation für die Kommunikation mehrerer Prozessoren hat sich das *Message Passing Interface* (MPI) durchgesetzt. MPI setzt auf den Programmiersprachen Fortran bzw. C auf und bietet eine Bibliothek von Befehlen an, mit deren Hilfe die Kommunikation durchgeführt wird. Bei dieser Schnittstelle werden Datensätze, die einem anderen Prozessor übergeben werden sollen, in einem Feld zusammengefasst und dieses mit Hilfe des Kommandos `MPI_Send` zu diesem geschickt. Der empfangende Prozessor muß durch das entsprechende `MPI_Receive`-Kommando einen Speicherbereich freihalten, in dem er die zugesandten Informationen anschließend speichert. An dieser Stelle sind bei der Implementation bereits Fragen zu klären, ob bzw. wie weit der sendende Prozessor in seinem Programmlauf fortfahren darf, bis er seinerseits die entsprechenden Informationen vom anderen Prozessor erhält. Es muss desweiteren darauf geachtet werden, dass zu jedem Zeitpunkt ebenso viele `MPI_Send` wie `MPI_Receive`-Kommandos ausgeführt werden. Bei einem Ungleichgewicht zwischen gesendeten und empfangenen Daten können *deadlocks* auftreten, in denen das Programm stillsteht.

Es muss daher ein Modell entwickelt werden, das das Simulationsgebiet nicht nur auf eine parallele Architektur abbildet, sondern auch die Kommunikation so optimiert, dass ein erheblicher Leistungszuwachs zu erwarten ist. Dieses Modell soll im Folgenden kurz

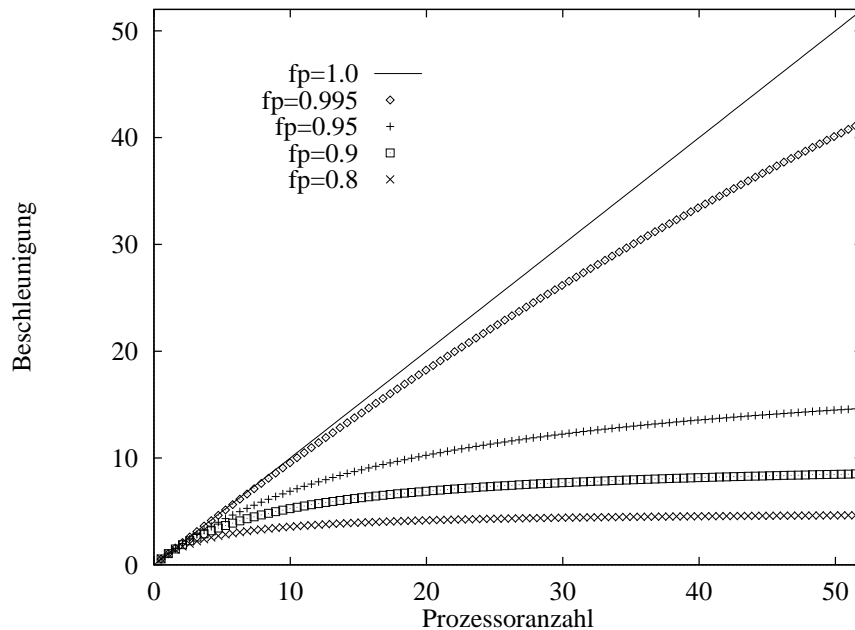


Abbildung 2.2: Darstellung des Amdahlschen Gesetzes für parallele Programme mit bis zu 50 Prozessoren

skizziert werden.

Verwendet wird das Verfahren des *domain decomposition*, die Aufteilung des Simulationsgebiets in Kuben, die je einem Prozessorgebiet entsprechen [52]. Im gegebenen Fall wird das Simulationsgebiet entweder in acht oder in 27 Kuben zerlegt, je nachdem, ob man pro Raumdimension zwei oder drei Prozessoren einsetzt. Da in Rahmen dieser Arbeit zu keinem Zeitpunkt 27 Prozessoren zur eigenen Verfügung standen, wird in den folgenden Betrachtungen von einer Parallelisierung mit 8 Prozessoren ausgegangen, die den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen entspricht.

Wenn ein Monomer aus dem Zuständigkeitsbereich eines Prozessors hinaus diffundiert, so ist bei den angrenzenden sicherzustellen, dass die entsprechenden Gitterplätze frei sind. Dazu müsste jedes Teilchen im Randbereich bei jedem Zeitschritt bis zu sieben Kommunikationen durchführen. Bei Systemen mit über einer Million Monomeren und einigen Millionen Zeitschritten wäre nach dem Amdahlschen Gesetz die Beschleunigung fast vernachlässigbar gering. Daher wurden die Randbereiche angrenzender Prozessoren überlappend in sogenannten *ghost frames* gespeichert. Dies ermöglicht, dass jeder Prozessor die Gebiete der angrenzenden Prozessoren soweit kennt, dass die Bewegungen aller Monomere ohne Kommunikation ablaufen können.

Das Prinzip ist in Abb. 2.3 dargestellt. Sie zeigt einen zweidimensionalen Schnitt durch das Simulationsgebiet mit den Zuständigkeitsbereichen von vier Prozessoren. Betrachtet man den Zuständigkeitsbereich von Prozessor 1, so erkennt man grundsätzlich drei

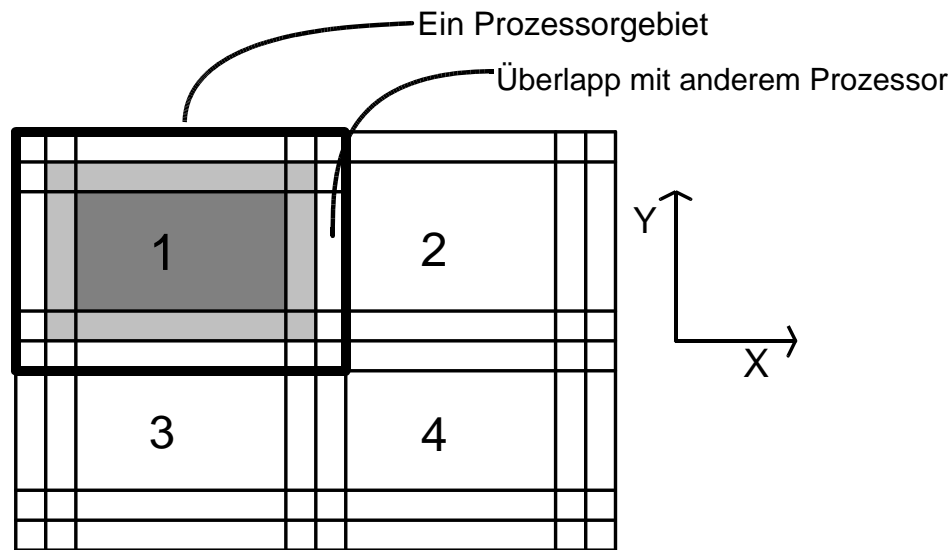


Abbildung 2.3: Darstellung des Überlappbereichs eines Prozessors mit seinen Nachbarn. Die angrenzenden Außenbereiche der Prozessoren 2, 3 und 4 werden als ghost frames bei Prozessor 1 ebenfalls gespeichert.

verschiedene Zonen. Dunkelgrau gefärbt ist die Innenzone des Prozessors. In dieser Zone besteht kein Kontakt zu angrenzenden Prozessorgebieten. Teilchen, die sich in dieser Zone aufhalten, können von diesem Prozessor bewegt werden, ohne dass dies angrenzenden Prozessoren mitgeteilt werden müsste. Nach außen anschließend erkennt man die hellgraue Zone. Diese gehört ebenfalls zum Zuständigkeitsbereich dieses Prozessors, d.h. Teilchen in diesem Bereich werden von ihm ausgewählt und bewegt. Dieser Bereich stellt die Rand- bzw. Kommunikationszone dar – Bewegungen, die in diesem Bereich stattfinden, müssen den angrenzenden Prozessoren mitgeteilt werden. Die weiße Zone schließlich stellt den ghost frame um Prozessor 1 dar. In dieser Zone kann er keine Teilchen bewegen, vielmehr wird ihm in diesem Bereich von den angrenzenden Prozessoren mitgeteilt, an welchen Positionen Teilchen sitzen. Der weiße Bereich stellt also eine exakte Kopie der hellgrauen Bereiche der angrenzenden Prozessoren dar. Dies ist erforderlich, damit es zu keinen Kollisionen zwischen Teilchen kommt, die aus dem hellgrauen in den weißen Bereich diffundieren. In dem Rechenschritt, in dem ein Monomer aus dem hellgrauen in den weißen Bereich wandert, wird es von einem anderen Prozessor übernommen. Zusätzlich zu den Informationen über den Ort des Teilchen müssen noch weitere Parameter wie etwa die mit ihm verbundenen Monomere, die Bondvektoren etc. mitgeteilt werden. Ein Monomer ist durch bis zu 20 verschiedene Parameter charakterisiert, die bei der Kommunikation übertragen werden müssen. Die Parameter aller Monomere, die eine Bewegung durchgeführt haben, werden in einem Speicherbereich gesammelt und verschickt.

Betrachtet man den Zuständigkeitsbereich eines Prozessors in drei Dimensionen, so ergibt sich für diesen ein Kubus. Teilchenbewegungen, die in der Seitenfläche des Kubus

stattfinden, müssen nur einem Prozessor mitgeteilt werden. Teilchenbewegungen, die in einer der Kanten stattfinden, müssen drei Prozessoren mitgeteilt werden. Die Teilchen, die sich in den Ecken des Gebietes befinden, grenzen an sieben Prozessoren. Eine Bewegung muss hier also zu einem Update der ghost frames bei sieben Prozessoren führen. Aus diesem Grund wird der Bond-Fluktuations-Algorithmus insgesamt vier Mal durchlaufen. Bei ersten Durchlauf werden nur Teilchen aus dem Innenbereich ausgewählt. Im zweiten Durchlauf werden nur Teilchen aus der Flächen-Randzone ausgewählt, im dritten Durchlauf die Kanten- und im vierten die Eckteilchen. Nach jedem Durchlauf findet ein Eintrag in die entsprechenden Sende-Speicherbereich statt. Eine gesonderte Betrachtung ist für Teilchen erforderlich, die sich auf der Grenzfläche zweier Zonen befinden. Sie ist im Detail in [53] dargestellt. Dort findet sich auch eine ausführliche Beschreibung der gesamten Implementation der Parallelisierung.

Ein entscheidender Punkt ist an dieser Stelle die Art der Durchführung der Kommunikation. Die einfachste Methode wäre es, durch direktes Senden der entsprechenden Datenpakete an die entsprechenden Prozessoren den Abgleich der Monomerpositionen und Parameter durchzuführen. Jeder Prozessor würde dazu 26 Speicherbereiche verschicken müssen, nämlich an 6 Flächennachbarn, 12 Kantennachbarn und 8 Ecknachbarn. Dies würde erneut zu einem unverhältnismäßig hohen Aufwand führen, der den Gewinn an Geschwindigkeit durch die Parallelisierung zunichte machen würde. Daher musste eine indirekte Methode der Kommunikation zur Anwendung kommen: Indem die Kommunikation über die Diagonalen nicht direkt erfolgt, sondern die Monomere je nach Richtung in entsprechende Datenpuffer für die $\pm x$, $\pm y$ und $\pm z$ -Kommunikation geschrieben werden, kann die Zahl der Kommunikationen von 26 auf sechs gesenkt werden [54].

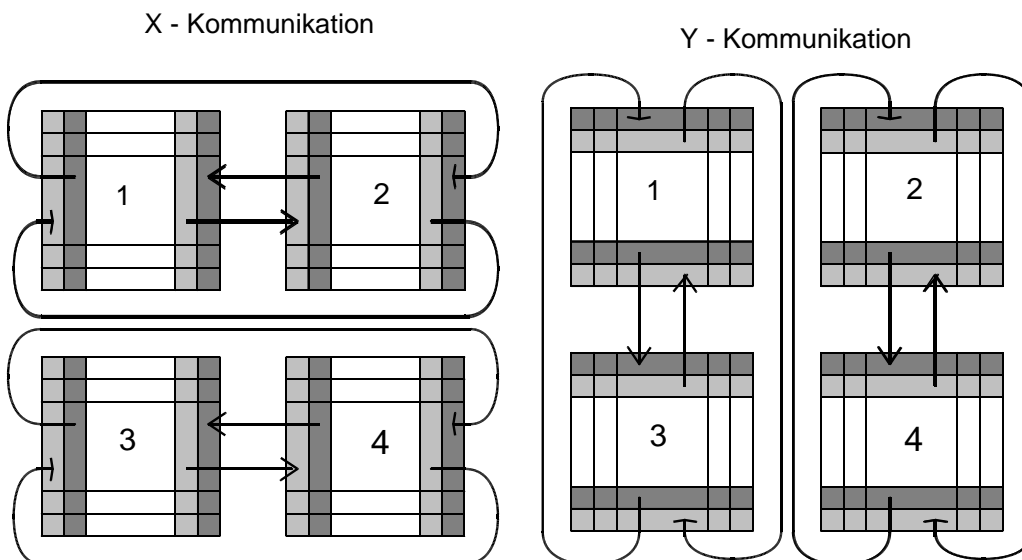


Abbildung 2.4: Darstellung des Durchleitens der Kommunikation in x- und y-Richtung für eine zweidimensionale Architektur mit periodischen Randbedingungen

Dieses Weiterleiten (*routing*) der Information durch das Netzwerk ist für zwei Dimen-

sionen und periodische Randbedingungen in Abb. 2.4 dargestellt. Zunächst wird jedem Teilchen eine von 26 Kommunikationsklassen zugeordnet, je nachdem, welchen Prozessoren seine Bewegung mitgeteilt werden muss. Die Daten werden in die entsprechenden Puffer für die $\pm x$, $\pm y$ bzw. $\pm z$ Richtung eingetragen. Anschließend erfolgt die Kommunikation entlang der x-Achse. Die übertragenen Teilchen werden bei den Prozessoren in den ghost frames eingetragen. Die Teilchen, die weitertransferiert werden müssen, werden nun in die Kommunikationspuffer für die y- bzw. z-Achse eingetragen. Danach findet die y-Kommunikation statt. Derselbe Prozess des ghost frame update und des Eintragens in die z-Puffer findet wieder statt. Schließlich wird noch die z-Kommunikation statt. Mit diesen sechs Schritten sind die ghost frames aller Prozessoren synchronisiert, bevor der nächste Rechenschritt beginnt.

2.4.2 Shared-Memory-Parallelisierung

Eine vergleichsweise einfache Möglichkeit der Parallelisierung des Algorithmus für Mehrprozessorsysteme mit gemeinsamem Hauptspeicher stellt der Standard OpenMP dar. Die Version 1.0 wurde für C/C++ im Oktober 1998 verabschiedet - sie stellt also einen relativ neuen Weg der Parallelisierung dar. Die Grundidee in diesem *shared memory* - Ansatz besteht darin, diese Bereiche auf mehrere Prozessoren zu verteilen, die unabhängig voneinander Teile des Programms bearbeiten und sich anschließend wieder synchronisieren.

Das Programm wird auf einem Master-Prozessor gestartet. Typischerweise kommt das Programm im weiteren Verlauf zu einer Schleife, die beispielsweise 100 Mal durchlaufen werden muss (z.B. das Ändern der Gitterpositionen von 100 unabhängigen Monomeren beim Sprung). OpenMP stellt in diesem Fall Compilerdirektiven zur Verfügung, mit denen man angeben kann, dass die Schleife auf z.B. 2 Prozessoren aufgespalten werden soll. In diesem Fall werden die Änderungen im Gitter von Prozessor 1 für die Monomere 1, 3, 5, . . . 99 durchgeführt, von Prozessor 2 für die Monomere 2, 4, 6, . . . 100. Ist die Schleife von beiden durchlaufen, werden die beiden Stränge wieder auf dem Master-Prozessor vereinigt und die weiteren Anweisungen nur auf diesem durchgeführt, bis wieder eine OpenMP-Direktive eine Aufspaltung des Programms ermöglicht. Das Programm befindet sich also in einem permanenten Wechsel zwischen serieller und paralleler Bearbeitung. Je höher der parallele Anteil, desto schneller ist das Programm. Im Leibniz-Rechenzentrum in München stehen derzeit 6 OpenMP-Knoten mit je 4 Prozessoren zur Verfügung, die zur Simulation der Netzwerke genutzt wurden.

Kapitel 3

Zerlegung des Netzwerks in Maschen

Die Form, in der das polymere Netzwerk nach Ende des Vernetzungsprozesses vorliegt, stellt eine stark in sich verschlungene Menge von vernetzten Ketten dar. Ziel dieses Kapitels ist es, zu zeigen, wie ein solches System in einzelne Maschen zerlegt werden kann, um jede Masche hinsichtlich ihrer Topologie zu charakterisieren. Everaers [24] vermeidet dieses Problem, indem er sich auf idealisierte Netzwerke beschränkt, die eine Diamantstruktur besitzen und daher eine konstante Maschenlänge aufweisen. Für reale Netzwerke mit einer Maschenlängenverteilung ist diese Methode jedoch nicht anwendbar. Da es Ziel der Untersuchungen zur Topologie ist, Informationen über die Maschen zu erhalten, die im Deformationsprozess des Netzwerks den größten Einfluss besitzen, ist es sinnvoll, eine Zerlegung in möglichst kleine Maschen zu erzielen. Der Grund ist, dass kleine Maschen bei der Deformation wesentlich eher den Deformationsprozess durch ihre Undurchdringbarkeit behindern als große Maschen. Die Summe der Maschenlänge der entstehenden Zerlegung ist also das Kriterium für die Güte einer Zerlegung. Eine detaillierte Darstellung der Problematik der Maschenzerlegung findet sich in [55].

Um eine Maschenzerlegung zu erreichen, wird das Netzwerk zu einem mathematischen Graph abstrahiert wie in Abb. 3.1 dargestellt. Das Ausgangsnetzwerk ist in Teilbild (a) gezeigt. Die Vernetzer sind durch Quadrate, die Kettenmonomere durch Kreise symbolisiert. Die Abstraktion wird dadurch erreicht, dass Vernetzer durch Eckpunkte und Ketten durch Kanten wiedergegeben werden. Die Monomere innerhalb einer Kette werden durch eine Kante ersetzt, die jedoch mit der Anzahl der Monomere dieser Kette gewichtet wird (Teilbild (b)). *Dangling ends* werden entfernt, da diese keine Maschen bilden können (Teilbild (c)).

Der resultierende Graph besteht aus e Eckpunkten und k Kanten. Die minimale Anzahl an Maschen, die für eine Zerlegung notwendig ist, ist gleich dem Zyklenrang ξ und in diesem Fall gegeben durch [56]

$$\xi = k - e + 1. \quad (3.1)$$

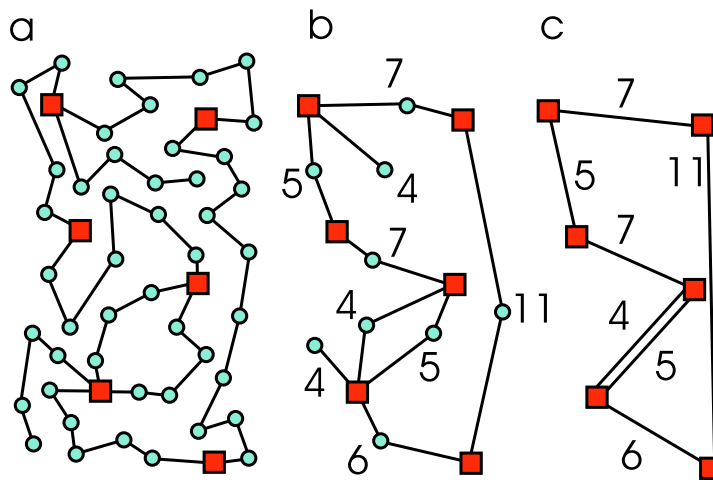


Abbildung 3.1: Abstraktion eines Modellnetzwerks (a) zu einem bewerteten Graph durch Zusammenfassen der Monomere zu einer bewerteten Kante (b) und Entfernen der dangling ends (c).

Gleichung (3.1) ist für Netzwerke mit Hilfe der Graphentheorie allgemein beweisbar. Die Länge der Masche ist durch die Summe der Gewichtungen der Kanten gegeben. Für das in Abb. 3.1 dargestellte Netzwerk erhält man als Zerlegung eine Masche der Länge neun sowie eine Masche der Länge 40. Die Masche der Länge 41 ist in den beiden anderen bereits enthalten.

Der nächste Schritt besteht darin, einen spannenden Baum für diesen Graphen zu finden. Ein Graph G heißt Baum, wenn er ein zusammenhängender azyklischer Graph ist, also aus einer Komponente besteht und keine geschlossenen Wege enthält. Ein Untergraph von G heißt spannend, wenn die Eckpunktmenge des Untergraphen gleich der Eckpunktmenge des Graphen ist. Die dick eingezeichneten Linien in Abb. 3.2 stellen einen spannenden Baum des dargestellten einfachen Netzwerks dar.

Um einen Baum eines Netzwerks zu konstruieren, geht man von einem Eckpunkt des Graphen aus und fügt Kanten an, bis eine weitere Kante eine Masche bilden würde. Diese Kante wird verworfen und der Menge der Nichtbaumkanten zugerechnet. Man versucht anschließend, den Baum mit einer anderen Kante weiter wachsen zu lassen und fährt fort, bis schließlich alle Kanten des Graphen entweder Bestandteil des Baumes oder Bestandteil der Menge der Nichtbaumkanten sind. Wenn alle Eckpunkte des Graphen Bestandteil des Baumes sind, ist dieser ein spannender Baum.

Ein spannender Baum eines Graphen besteht aus der größtmöglichen Anzahl von Kanten, die keine Masche bilden. Durch das sukzessive Hinzufügen von Nichtbaumkanten zu dem Baum schließt man pro Kante eine Masche. Die Summe der dadurch gebildeten Maschen stellt eine Zerlegung des Netzwerks in Maschen dar.

Um bei der Zerlegung tatsächlich diejenigen Maschen zu erhalten, die während der Defor-

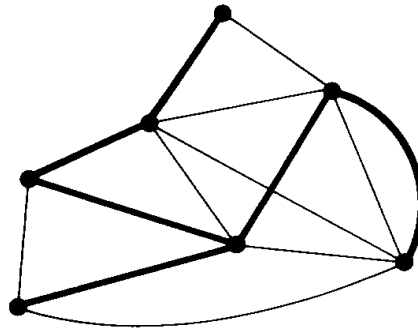


Abbildung 3.2: Beispiel für ein einfaches Modellnetzwerk. Die dick gezeichneten Linien mit ihren Verbindungspunkten stellen ein Beispiel für einen spannenden Baum des Netzwerks dar. Jede dünn gezeichnete Linie, die man dem Baum hinzufügt, schließt eine Masche des Netzwerks.

mation am aktivsten sind, ist es notwendig, den Algorithmus einer Optimierung zu unterwerfen. Die Optimierung erfolgt auf mehreren Wegen. Zunächst ist die Konstruktion eines spannenden Baums für ein gegebenes Netzwerk nicht eindeutig. Die Zahl der spannenden Bäume steigt vielmehr mit der Zahl der Eckpunkte stark an. So konnte Cayley zeigen [56], dass die Anzahl der unterschiedlichen spannenden Bäume eines vollständigen Graphen K_n - also eines Graphen, bei dem alle n Eckpunkte untereinander direkt verbunden sind - mit n^{n-2} ansteigt. Für den Graphen K_8 erhält man bereits 262 144 verschiedene Bäume. Es müssen also Kriterien gefunden werden, in welcher Reihenfolge die Kanten angefügt werden, um den optimalen spannenden Baum zu erhalten.

Desweiteren ist die Reihenfolge, in der die Nichtbaumkanten bei fertiggestelltem spannenden Baum an diesen angefügt werden, wesentlich für die Zerlegung. Die beiden Optimierungsschritte sollen im Folgenden näher dargestellt werden.

3.1 Bestimmung des optimalen spannenden Baumes

In der Literatur ist keine Methode bekannt, die in endlicher Zeit den optimalen spannenden Baum hinsichtlich der Maschenlängensumme bestimmt. Daher wurde in dieser Arbeit versucht, durch Gewichtungen der Kanten des Graphen ein Kriterium für den Aufbau des spannenden Baums zu schaffen. Hat man eine sinnvolle Bewertung gefunden, so existieren Standard-Algorithmen wie die von Prim [57] und Kruskal [58], die die Reihenfolge des Einbaus der Kanten aufgrund von Gewichtungen festlegen. Anhand dieser Reihenfolge wurde der optimale Baum mit Hilfe des von Nijenhuis [59] angegebenen Algorithmus konstruiert.

Um eine sinnvolle Bewertung für die Kanten des Graphen zu finden, wurde in folgender

Weise verfahren: Zunächst wurden unabhängig vom Baum sämtliche kürzesten Maschen des Netzwerks bestimmt. Diese ergeben zwar keine korrekte Zerlegung des Netzwerks, können aber als Maß für die Effizienz der Maschen bei der Deformation gelten. Die Länge der kürzesten Masche, deren Bestandteil die Kante ist, sowie die Häufigkeit, mit der eine Kante als Bestandteil einer kürzesten Masche im Netzwerk auftritt, wurden anschließend als Kriterium ermittelt. Im ersten Fall wurden die Kanten mit der Länge der entsprechenden Masche gewichtet. Im zweiten Fall wurde die Gewichtung einer Kante um eins erhöht, wenn sie Bestandteil einer kürzesten Masche des Netzwerks war. Für endgruppenvernetzte und statistisch vernetzte Systeme wurden diese Bewertungen sowie ihre Inversen systematisch auf die simulierten Netzwerke angewendet und die beste Bewertung anhand der resultierenden Summe der Längen aller Maschen ausgewählt. Zusätzlich wurden mehrere Bewertungen vorgenommen und diese relativ zueinander gewichtet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.3 dargestellt.

3.2 Reihenfolge des Anfügens der Kanten zum Baum

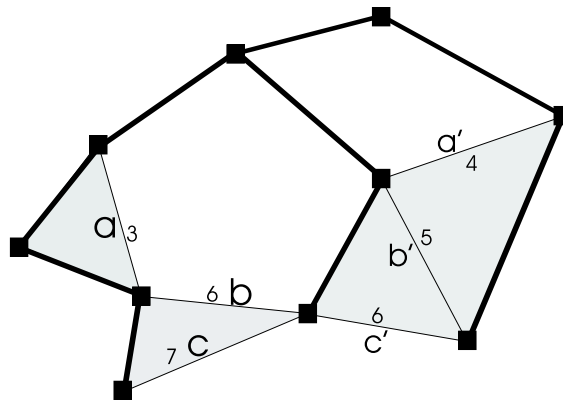


Abbildung 3.3: Einfaches Modellnetzwerk zur Illustration der Möglichkeiten des Anfügens von Kanten an den aufspannenden Baum.

Nachdem ein spannender Baum gefunden ist, muss noch geklärt werden, in welcher Reihenfolge die verbleibenden Nichtbaumkanten zum Baum hinzugefügt werden sollen, um schließlich das gesamte Netzwerk wieder zu rekonstruieren. Die entstehende Problematik ist in Abb. 3.3 verdeutlicht. Sie zeigt erneut ein einfaches Netzwerk, bei dem alle Kanten aus einem Monomer bestehen. Mit dicken Linien sind die Kanten markiert, die Bestandteil des spannenden Baums sind, während die Nichtbaumkanten mit dünnen Linien bezeichnet sind. Betrachtet man zunächst die Kante a , b und c sowie die ihnen zugeordneten Nummern, die die Länge der Masche angeben, die entstehen würde, wenn man die entsprechende Kante als nächste zum Baum hinzufügen würde. Für Kante a würde beispielsweise eine Masche der Länge drei geschlossen.

Würde man als erstes Kante b oder c zum Baum hinzufügen, so würde die entstehende Fläche die grau gezeichnete Fläche einschließen, die links von a zu sehen ist. Fügt man später die Kante a hinzu, so würde die graue Fläche doppelt gezählt, einmal als Innenfläche der Kanten b oder c und einmal für die Kante a . Dies wäre daher nicht nur eine ungünstige Reihenfolge, das Resultat wäre sogar falsch, da die Fläche für mögliche Entanglements doppelt gezählt würde. Fügt man jedoch die Kante a zunächst hinzu, so ändern sich die möglichen Maschenlängen der Kanten b und c zu fünf bzw. sechs. Fügt man als nächstes die Kante c hinzu, so ergibt sich mit der Masche von Kante b erneut ein Überlappbereich in Form des grauen Dreiecks im unteren Bereich. Die korrekte Reihenfolge für den Einbau ist also a, b, c . Dies entspricht aber der Vorschrift, dass diejenige Kante zuerst in das Netzwerk eingebaut wird, die global die kürzestmögliche Masche schließt. Die resultierende Aufteilung ergibt zwei Maschen der Länge drei sowie eine Masche der Länge fünf, welches offensichtlich die richtige Aufteilung darstellt.

Analog würde für den Fall der Kanten a', b' und c' die rechte graue Fläche doppelt gezählt, falls die Kante c' vor der Kante a' dem Baum hinzugefügt würde. Auch hier ist die einzige Reihenfolge, die eine korrekte Aufteilung ermöglicht, die nach der global kürzesten geschlossenen Masche: a', b', c' . Jede andere Reihenfolge hätte einen Fehler in der Analyse der Verschlaufungen zur Folge. Tatsächlich kann man in Analogie zum Beweis des Algorithmus von Prim zur Bestimmung eines minimalen Baumes zeigen [55], dass die beschriebene Reihenfolge des Einbaus der Kanten zu einer minimalen Summe der Maschenlängen im Netzwerk führt.

Mit Hilfe des dargestellten Algorithmus kann man also eine Zerlegung in eine minimale Anzahl an Maschen für einen gegebenen Baum angeben, die paarweise disjunkt sind, das gesamte Netzwerk aufspannen und eine Analyse der Entanglements ohne überlappende Flächen zulassen und bei denen die Summe der Längen aller Maschen minimal ist.

3.3 Ergebnisse

Im Folgenden soll, aufteilt nach unimodalen und statistischen Netzwerken, der Grad der Optimierung dargestellt werden, der durch die verschiedenen Bewertungen erreicht werden kann.

Unimodal-endgruppenvernetzte Systeme

Die in Abschnitt 3.1 angegebenen Bewertungen wurden auf Systeme mit einer Kettenlänge zwischen 11 und 200 Kuhnschen Segmenten angewendet. Es zeigte sich, dass die Güte einer Bewertung nicht von der Kettenlänge abhängt. Sei B_{kurz} die Bewertung hinsichtlich der Länge der kürzesten Masche, in der sie vorkommt, B_{lang} die Bewertung hinsichtlich der Länge der längsten Masche, B_{oft} die Bewertung hinsichtlich der Häufigkeit, B_{selten} ihr Inverses sowie B_{zufall} eine zufällige Bewertung der Ketten als ein Mittelwert. Es ergab sich folgende Reihung für die Summe der entstehenden Maschenlängen:

$B_{oft} < B_{lang} < B_{zufall} < B_{kurz} < B_{selten}$. Die Unterschiede zwischen diesen betrug in etwa 0.8%. Kombiniert man die Bewertungen, so ist es möglich, die Summe der Maschenlängen weiter zu reduzieren. Die beste Kombination wurde für eine starke Gewichtung der Häufigkeit zusammen mit einer schwachen Gewichtung der langen Maschen erreicht. Sie konnte die Differenz der Summen der Maschenlängen bei den untersuchten Netzwerken bis zu 5% reduzieren.

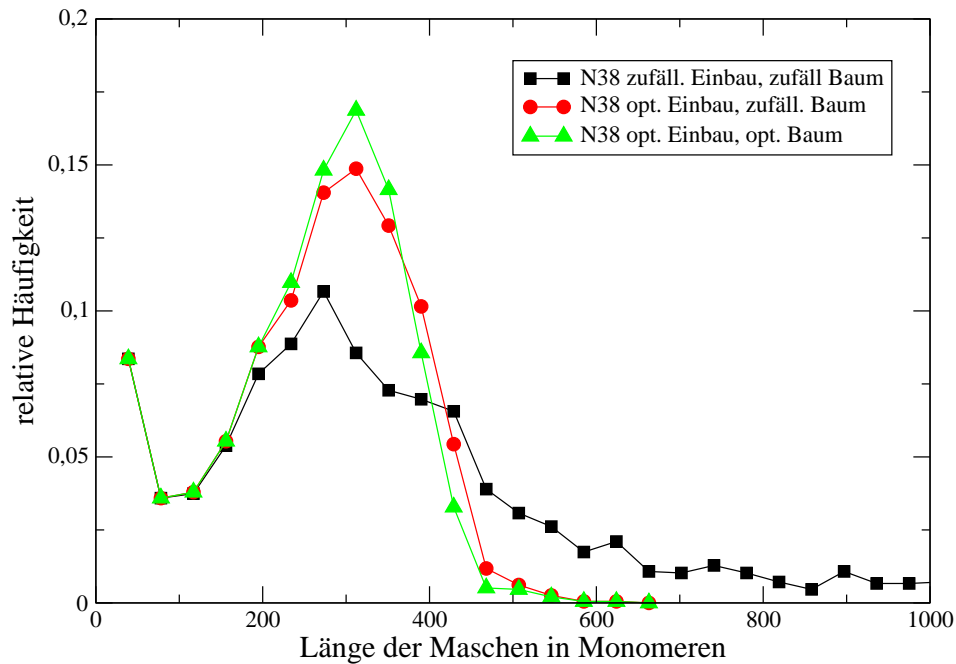


Abbildung 3.4: Verteilung der Maschenlängen eines unimodal-endgruppenvernetzten Systems der Kettenlänge 38 für verschiedene Stadien des Optimierungsprozesses.

In Abb. 3.4 ist exemplarisch der Unterschied in der Maschenverteilung anhand des endgruppenvernetzten Netzwerks N38 dargestellt. Die mit Quadraten gekennzeichnete Kurve zeigt die Verteilung, die man erhält, wenn man einen zufälligen spannenden Baum bildet und die Nichtbaumkanten zufällig an den Baum anfügt. Die mit Kreisen gekennzeichnete Kurve gibt den Verlauf an, den man mit einem zufälligen Baum, aber der in Abschnitt 3.2 gefundenen Reihenfolge des Anfügens von Nichtbaumkanten zum Baum gewinnt. Die mit Dreiecken gekennzeichnete Kurve zeigt schließlich die durch die oben dargestellten Bewertungen der Kanten hervorgegangenen Unterschiede. Man erkennt, dass sich im ersten Fall eine sehr breite Verteilung mit einem kaum ausgebildeten Maximum in den Maschenlängen zeigt. Im zweiten Fall erhält man eine deutlich schärfere Verteilung, die eine Maximum bei etwa acht Ketten pro Masche erkennen lässt. Die Maschen mit 12 und mehr Ketten sind nicht mehr Bestandteil der Zerlegung. Die Differenz in der Summe der Maschenlängen beträgt 21%. Im voll optimierten Fall ist eine weitere Verengung der Verteilung zu erkennen, die Summe der Maschenlängen reduziert sich um weitere 2%.

Statistisch vernetzte Systeme

Da die Rechenzeit für der Optimierung bei statistischen Netzwerken sehr stark mit der Kettenlänge ansteigt, wurden Optimierungen nur für die Netzwerke S11, S27 und S38 durchgeführt. Für die Netzwerke wurde ein entscheidender Einfluss der Gewichtung hinsichtlich der Häufigkeit B_{oft} gefunden. Ketten, die häufig Bestandteil von kürzesten Maschen waren, wurden bevorzugt in den Baum eingebaut. Die weiteren Bewertungsmöglichkeiten hatten im Vergleich dazu keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende Summe der Maschenlängen.

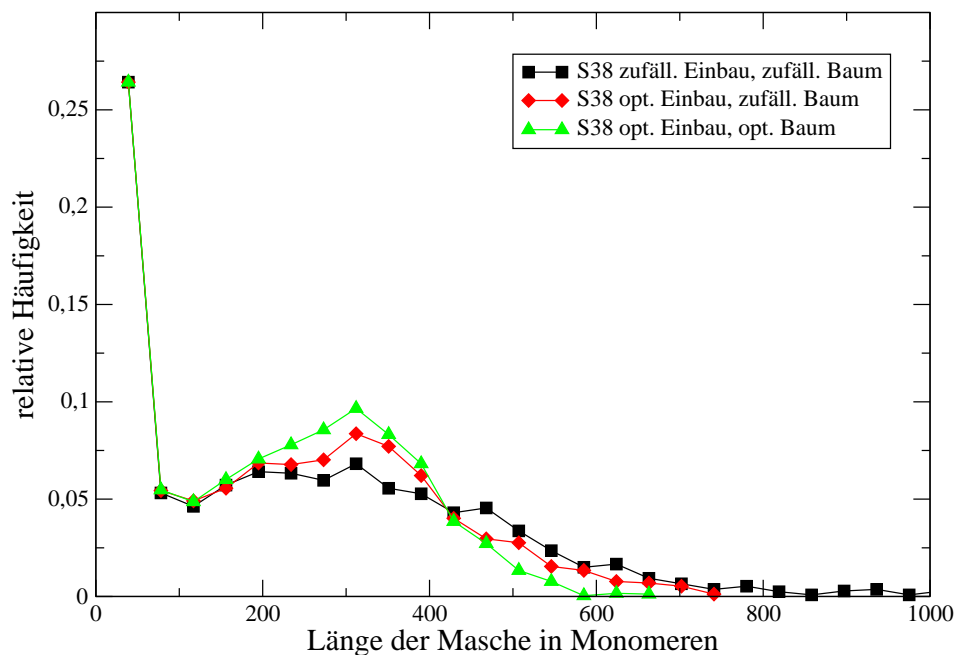


Abbildung 3.5: Verteilung der Maschenlängen eines statistischen Netzwerks der Kettenlänge 38 für verschiedene Stadien des Optimierungsprozesses.

Das Ergebnis für S38 in Abbildung 3.5 zeigt. Da in diesem Fall die Länge der Maschen nicht wie im unimodalen Fall eine Diskretisierung in Einheiten von 39 Segmenten (eine Kette und ein Vernetzer) aufweist, sondern kontinuierlich verteilt ist, wurden alle Maschenlängen bis zu 39 im ersten Datenpunkt aufsummiert, alle zwischen 40 und 78 Segmenten im zweiten Messpunkt usw.

Man erkennt eine breitere Verteilung der statistischen Netzwerke mit einem scharfen Peak bei sehr kurzen Maschen. Auch hier führt der Optimierungsprozess zu einer deutlichen Verringerung des Summe der Maschenlängen. Ausgehend von der Zerlegung mit zufälligem Einbau und zufälligem Baum bewirkt die Verwendung der optimierten Routine für den Einbau eine Verringerung von 14%. Benutzt man noch einen optimierten Baum, so lässt sich die Summe um weitere 4% senken.

Vergleich

Für die Netzwerke N38 und S38 werden in Abb. 3.6 die optimierten Maschenverteilungen noch einmal im Vergleich gezeigt. Man erkennt deutliche Unterschiede in der Verteilung. Das endgruppenvernetzte System zeigt einen lokalen Peak bei Maschen, die nur eine Kette enthalten und anschließend ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einer Zahl von etwa acht Ketten pro Masche. Die Verteilung fällt für größere Maschen deutlich ab, so dass es nur noch wenige Maschen gibt, die mehr als 12 Ketten enthalten.

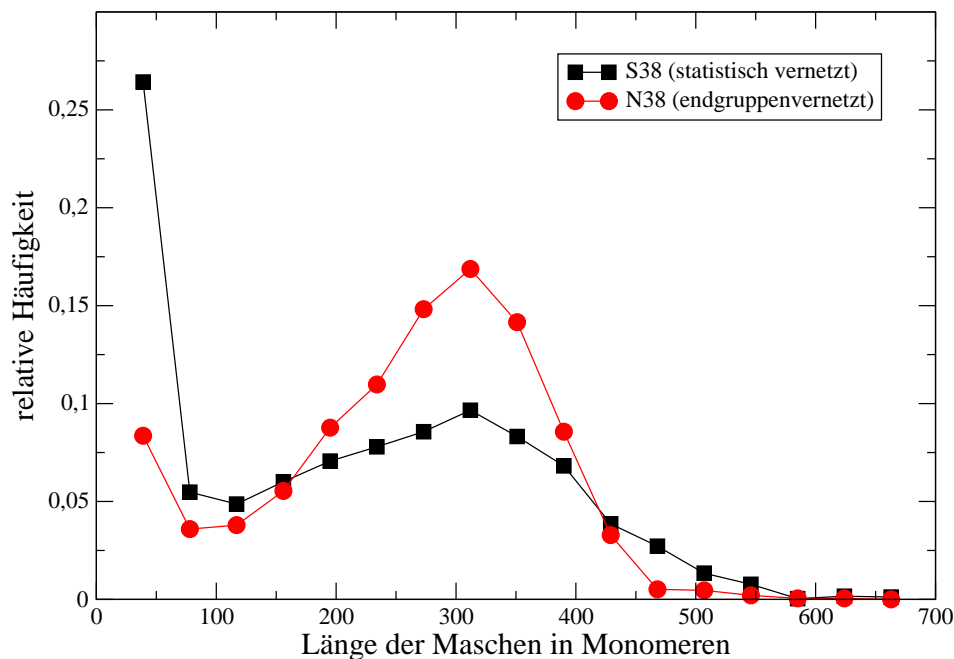


Abbildung 3.6: Vergleich der Verteilungen der Maschenlängen eines endgruppenvernetzten und eines statistisch vernetzten Systems der Kettenlänge 38.

Das statistisch vernetzte System zeigt hingegen ein scharfes Maximum bei sehr kurzen Maschen sowie eine deutlich breitere Verteilung bei größeren Maschenlängen. Der Ort des zweiten Maximums stimmt gut mit dem von N38 überein. Bei der Vernetzung von S38, das sehr lange Ausgangsketten besitzt, welche eine Dynamik über vergleichsweise lange Zeitskalen zeigen, ist es wahrscheinlich, dass ein Vernetzer, der sich schon an einer Stelle der Kette angelagert hat, auf kurzen Zeitskalen immer noch dieselbe Umgebung vorfindet und daher in der Umgebung der ersten Vernetzung eine zweite Vernetzungsstelle ausbildet. Dieser Prozeß führt zu dem dargestellten scharfen Peak bei sehr kurzen Maschen. Die Verteilungsfunktion für größere Werte zeigt ein Maximum bei derselben Maschenlänge wie im Fall von N38, die Funktion ist allerdings breiter und bildet ein schwächeres Maximum aus, wie aufgrund des statistischen Vernetzungsprozesses zu erwarten ist.

Insgesamt zeigt sich also, dass trotz der gleichen mittleren Subkettenlänge der unterschied-

liche Vernetzungsprozess dazu führt, dass sich im statistischen Fall mehr kurze Maschen bilden, so dass die mittlere Zahl der Ketten pro Masche sinkt.

Im nächsten Kapitel soll darauf aufbauend versucht werden, die Verteilung der Maschengrößen in einem rein mathematisch-statistischen Modell abzuschätzen und mit den Simulationsergebnissen zu vergleichen.

Kapitel 4

Mathematische Abschätzung der Maschenlängen

4.1 Darstellung des Algorithmus

Im Folgenden soll ein Computeralgorithmus anhand eines statistischen Modells entwickelt werden, mit dessen Hilfe man Aussagen über die Auswirkungen von Parametern wie dem Vernetzungsgrad, der Kettenlänge oder der Dichte der Schmelze auf die Maschenlängenverteilung gewinnen kann. Ein Vergleich mit den vorhandenen Simulationsdaten gibt Aufschluss über die Leistungsfähigkeit des Modells. Insbesondere ermöglicht der Algorithmus, Systeme zu beschreiben, die aufgrund ihrer Größe einer Simulation nicht zugänglich sind.

Ziel des Algorithmus ist es, Aussagen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Maschenlängen eines unimodalen polymeren Netzwerks zu gewinnen. Die Länge der Maschen ist dabei durch die Zahl der Ketten gegeben, aus denen die Masche besteht. Das Netzwerk wird dabei erneut zu einem Graphen abstrahiert, in dem die Polymerketten durch die Kanten und die Vernetzer durch die Eckpunkte des Graphen repräsentiert sind. Eine Kante ν eines Graphen G heißt mit einem Eckpunkt e *inzident*, wenn e ein End-Eckpunkt von ν ist, die Kante ν also in e endet. Der Grad $d_G(e)$ eines Eckpunkts e entspricht der Anzahl der mit e inzidenten Kanten von G . Der Funktionalität f der Vernetzer im Polymer entspricht der maximale Grad eines Eckpunkts. Bei tetrafunktionalen Netzwerken, wie sie in den Simulationen erzeugt wurden, gilt für alle Eckpunkte $d_G(e) \leq f = 4$.

Mögliche Bindungen eines Eckpunkts zu einer Kante werden im Folgenden als *freie Bindungen* bezeichnet. Die Anzahl der freien Bindungen eines Eckpunkts wird mit B bezeichnet. Ein Eckpunkt kann bis zu f Bindungen ausbilden. Das Modell stellt den Vernetzungsprozess nach, indem es mit einem einzelnen Eckpunkt - dem Ursprung - beginnt und von diesem aus nacheinander Ecken und Kanten mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten hinzufügt. Für jede sich ergebende Gesamtlänge wird die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer Bindung mit dem Ursprung berechnet, da diese die Masche schließen

würde.

Die Eckpunkte, die dieselbe Distanz zum Ursprung besitzen, liegen in derselben *Schicht* s . Der Ursprung selbst bezeichne die Schicht $s = 1$. Summiert man alle Wahrscheinlichkeiten für eine Bindung zum Ursprung in einer Schicht s auf, so erhält man die gesuchte Wahrscheinlichkeit, eine Masche einer Länge von $s - 1$ Ketten zu bilden. Der Algorithmus wird beendet, wenn sich die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller bisher durchlaufenen Schichten eins annähert. Ein Schritt k entspricht der Verknüpfung zweier freier Vernetzungen durch eine Kette. Er entspricht einem Durchlauf des Algorithmus.

Schritt 1

In einem ersten Schritt wird der einfachste Fall einer Vernetzung angenommen, in dem keine Bindungen zwischen Eckpunkten derselben Schicht erlaubt sind und keine zwei Eckpunkte der Schicht s eine Bindung zu demselben Eckpunkt der Schicht $s + 1$ aufbauen können.

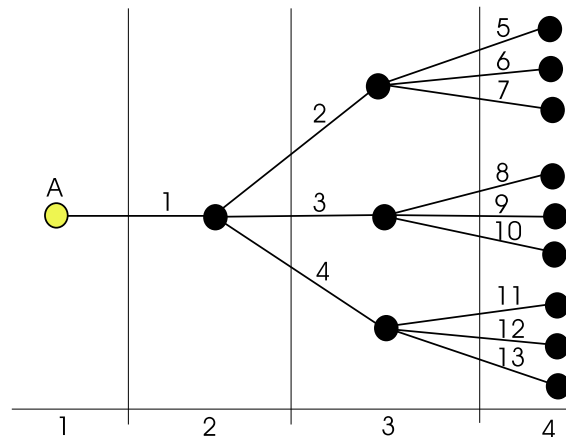


Abbildung 4.1: Ternärer Baum, der die ersten Schritte des Algorithmus zeigt. Ausgehend von Startpunkt A sind die geschlossenen Verbindungen mit den Nummern $k = 1, \dots, 13$ gezeigt. Die Zahlen am unteren Rand der Abbildung bezeichnen die Nummer s der jeweiligen Schicht.

Der zugehörige Graph mit der Funktionalität $f = 4$ - ein ternärer Baum - ist für die ersten vier Schichten in Abb. 4.1 dargestellt. Die Anzahl der Schritte k bezeichnet die Zahl der bereits gebildeten Bindungen und ist gleich der Anzahl der Zyklen, die der Algorithmus bis dahin durchlaufen hat. Für jedes k wird nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren die Wahrscheinlichkeit $P_A(k)$ berechnet, dass die Bindung k zum Ursprung führt. Mit der inversen Wahrscheinlichkeit $(1 - P_A(k))$ wird die Masche nicht geschlossen und man fährt fort, den Baum zu erweitern. Die Abhängigkeit der Anzahl der Eckpunkte $N_V(s)$ in der Schicht s von der Funktionalität der Eckpunkte f ist gegeben durch

$$N_V(s) = (f - 1)^{s-2} \quad (4.1)$$

mit $s \geq 2$ und $N_V(1) := 1$. Für einen Baum mit $N_{V,ges}$ Eckpunkten sind $N_{V,ges} - 1$ Schritte notwendig, um alle Eckpunkte mit diesem zu verbinden.

Die Eckpunkte können in drei Gruppen unterteilt werden: Der Ursprung A , die Eckpunkte, die bereits mit dem Graphen verbunden sind, und die noch freien Eckpunkte F . Jeder Eckpunkt, der eine Bindung mit dem Graphen eingeht, erhöht die Zahl der angebotenen Ecken und verringert F um eins. Damit ändert sich auch die Zahl der freien Bindungsmöglichkeiten nach k Schritten:

$$B_F(k) = (N_{V,ges} - 1 - k) \cdot f. \quad (4.2)$$

Die Zahl der freien Bindungen des Ursprungs A ist konstant mit $B_A = f - 1$. $B_F(k)$ und B_A bestimmen die Wahrscheinlichkeit einer Bindung zu einem Eckpunkt der entsprechenden Gruppe.

Wenn man die Auswirkungen früherer Schritte nicht berücksichtigt, ist die Wahrscheinlichkeit $P_A^*(k)$, eine Verbindung zum Ursprung A im k -ten Schritt einzugehen, gegeben durch das Verhältnis der freien Bindungen des Ursprungs B_A zu allen freien Bindungen:

$$P_A^*(k) = \frac{B_A}{B_F(k) + B_A}. \quad (4.3)$$

Dadurch, dass keine Bindungen zwischen Eckpunkten derselben Schicht erlaubt sind, müssen die freien Bindungen der Eckpunkte, die schon mit dem Graphen verbunden sind, nicht berücksichtigt werden. Der Schritt k findet statt unter der Annahme, dass der Ursprung in Schritt $k - 1$ nicht getroffen wurde. Die Wahrscheinlichkeit P_k , dass der k -te Schritt durchgeführt wird, ist daher gegeben durch

$$P_k = P_{k-1} \cdot (1 - P_A^*(k - 1)) \quad (4.4)$$

mit $P_1 := 1$. Die tatsächliche Wahrscheinlichkeit $P_A(k)$ einer Verbindung zum Ursprung ist daher gegeben durch

$$P_A(k) = P_A^*(k) \cdot P_k = \frac{B_A}{B_F(k) + B_A} \cdot P_k. \quad (4.5)$$

Die Anzahl der Eckpunkte, die mit dem Baum verbunden sind, wächst unabhängig von P_k . Im Grenzfall $k \rightarrow (N_{V,ges} - 1)$ konvergiert diese Summe über alle $P_A(k)$ gegen eins:

$$\sum_{k=1}^{N_{V,ges}-1} P_A(k) \rightarrow 1. \quad (4.6)$$

Dies bedeutet nichts anderes, als dass für beliebig große Maschenlängen die Summe der Wahrscheinlichkeiten, den Ursprung getroffen zu haben, gegen eins geht. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit $P_M(s)$ der Bildung einer Masche der Länge s ist also gegeben durch

$$P_M(s) = \sum_{k=\alpha(s)}^{\alpha(s)+N_V(s)} P_A(k), \quad (4.7)$$

wobei

$$\alpha(s) = \sum_{i=1}^{s-1} N_V(i) \quad (4.8)$$

die Summe der Anzahl der Eckpunkte der vorherigen Schichten darstellt. Die Maschenlängenverteilung kann damit für diesen Fall berechnet werden.

Schritt 2

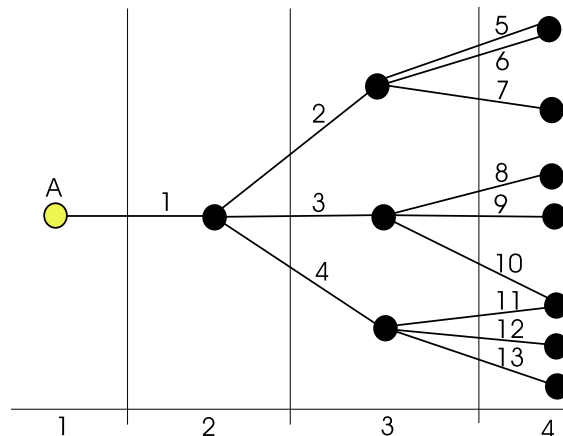


Abbildung 4.2: Erste Schritte des Algorithmus, wenn man Verbindungen von verschiedenen Eckpunkten einer Schicht s zum selben Eckpunkt der Schicht $s + 1$ zulässt.

Der zweite Verallgemeinerungsschritt besteht darin, zwei Eckpunkten derselben Schicht zu erlauben, eine Bindung mit demselben Eckpunkt der nächsten Schicht einzugehen, wie in Abb. 4.2 dargestellt. Der Graph enthält nun zyklische Wege, ist also kein Baum mehr. Die Zahl der Eckpunkte einer Schicht ist in diesem Fall nicht mehr konstant, sondern hängt von der Art der Bindungen der vorigen Schicht ab. Versucht man, diesem Umstand durch Fallunterscheidungen Rechnung zu tragen, stellt man fest, dass die Zahl der Fallunterscheidungen so stark ansteigt, dass selbst für kleine Systeme eine Berechnung auf diesem Weg nicht möglich ist. Daher wurde ein anderer Weg gewählt. Die Zahl der Schritte des Algorithmus bleibt gleich der Zahl in Schritt 1, die neuen Möglichkeiten zur

Bildung von Bindungen werden dadurch eingerechnet, dass man durchschnittliche Wahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte für das Auftreten der Bindungen bestimmt. Die Wahrscheinlichkeiten aus Schritt 1 werden dadurch neu gewichtet.

Eine Mehrfachbindung zu einem Eckpunkt verändert die Zahl der Bindungen in der nächsten Schicht in zweifacher Hinsicht: Zum einen vermindert es die Zahl der neuen Eckpunkte, zum anderen reduziert es die Anzahl der freien Bindungen der schon angebotenen Eckpunkte. Für $k \geq 3$ ändert sich damit der Algorithmus. Die Wahrscheinlichkeit $P_{s+1}(k)$, einen bereits an den Graphen angebotenen Eckpunkt zu treffen, hängt von der Zahl der freien Bindungen $B_{s+1}(k)$ dieser Eckpunkte ab:

$$P_{s+1}(k) = \frac{B_{s+1}(k)}{B_{s+1}(k) + B_A + B_F(k)} \quad (4.9)$$

mit $B_{s+1}(1) := 0$. Die Wahrscheinlichkeit $P_F(k)$, einen freien Eckpunkt zu treffen, ist gegeben durch

$$P_F(k) = \frac{B_F(k)}{B_{s+1}(k) + B_A + B_F(k)}. \quad (4.10)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P_A(k)$, den Ursprung zu treffen, ändert sich zu

$$P_A(k) = \frac{B_A}{B_{s+1}(k) + B_A + B_F(k)}. \quad (4.11)$$

Die statistisch gemittelte Anzahl der freien Bindungen an den angebotenen Eckpunkten der nächsten Schicht ist

$$B_{s+1}(k+1) = B_{s+1}(k) + (f-1) \cdot P_F(k) - 1 \cdot P_{s+1}(k) \quad (4.12)$$

während die statistisch gemittelte Zahl der freien Bindungen der freien, also noch nicht an den Baum gebundenen Eckpunkte sich zu

$$B_F(k+1) = B_F(k) - f \cdot P_F(k) \quad (4.13)$$

bestimmt. Das Verhältnis zwischen der Summe aller freien Bindungen der nächsten Schicht und der Anzahl $N_V(s+1)$ derer ohne die Möglichkeit der Mehrfachbindung an einen Eckpunkt wird mit $P_w(s+1)$ bezeichnet und ist für das letzte k einer Schicht nach Gl. (4.1) gegeben durch

$$P_w(s+1) = \frac{B_{s+1}(k)}{(f-1)^{s-1}} \Big|_{k=\alpha(s)-1}. \quad (4.14)$$

Wechselt man zur nächsten Schicht $s \rightarrow s + 1$, setzt man $B_{s+1}(k = \alpha(s)) := 0$ und nimmt das $P_w(s+1)$ der letzten Schicht als das $P_w(s)$ der neuen Schicht. Alle Wahrscheinlichkeiten aus Fall 1 müssen in der neuen Schicht mit dem Faktor $P_w(s)$ gewichtet werden. Er gibt den Bruchteil der Bindungen an, die im Vergleich zum ternären Baum tatsächlich gebildet werden.

Schritt 3

In einem letzten Verallgemeinerungsschritt werden auch Bindungen zwischen Eckpunkten derselben Schicht erlaubt, wie man in Abb. 4.3 erkennen kann. Damit sind alle Restriktionen hinsichtlich der Bindungen der Eckpunkte aufgehoben. P_w ändert sich in diesem Fall nicht nur in jeder Schicht, sondern für jeden Schritt k und wird daher im Folgenden mit $P_w(s, k)$ bezeichnet. Eine Bindung zwischen zwei Eckpunkten derselben Schicht reduziert die Anzahl der Eckpunkte der nächsten Schicht um zwei. Die Zahl der Schritte in der nächsten Schicht würde sich ebenfalls reduzieren. Daher berechnet man in Analogie zum zweiten Schritt die Wahrscheinlichkeit $P_T(k)$ einer solchen transversalen Verbindung.

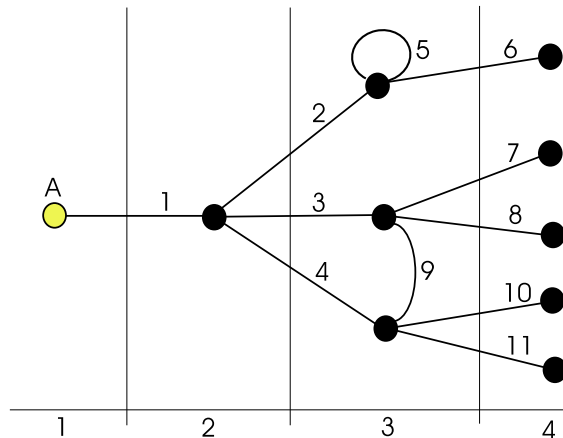


Abbildung 4.3: Zweite Verallgemeinerung des Algorithmus. In diesem Bild sind zusätzlich Bindungen zwischen Eckpunkten derselben Schicht erlaubt.

Um die Wahrscheinlichkeiten der Gleichungen (4.9), (4.10) und (4.11) entsprechend neu zu gewichten, betrachte man zunächst die Anzahl der freien Bindungen $B_s^*(k)$ der Eckpunkte in derselben Schicht, die ja in diesem Fall als Möglichkeiten hinzukommen. Man erhält diese aus $B_s(k)$ durch Subtraktion von eins, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit $P_w(s, k)$, da mit dieser Wahrscheinlichkeit der Schritt gar nicht existiert:

$$B_s^*(k) = B_s(k) - 1 \cdot P_w(s, k). \tag{4.15}$$

$P_T(k)$ ergibt sich dann zu

$$P_T(k) = \frac{B_s^*(k)}{B_{s+1}(k) + B_s^*(k) + B_A + B_F(k)} \cdot P_w(s, k). \quad (4.16)$$

Gleichungen (4.9), (4.10) und (4.11) müssen nun in Analogie zu Gleichung (4.16) durch Hinzufügen eines additiven Terms $B_s^*(k)$ in deren Nenner erweitert werden, da diese Möglichkeiten neu hinzukommen.

Die Zahl der freien Bonds am Ende des Schritts einer Schicht ist gegeben durch

$$B_s(k+1) = B_s^*(k) - 1 \cdot P_T(k) \quad (4.17)$$

und bewirkt eine Reduzierung von $P_w(s, k+1)$ zu

$$P_w(s, k+1) = \frac{B_s(k+1)}{(f-1)^{s-1} - K}, \quad (4.18)$$

wobei K die Anzahl der in dieser Schicht bereits vollendeten Schritte bezeichnet. Der Tatsache, dass eine transversale Verbindung die Anzahl der Eckpunkte der nächsten Schicht beeinflusst, ist in Gleichung (4.12) durch die modifizierten Werte von $P_F(k)$ und $P_{s+1}(k)$ berücksichtigt.

Algorithmus

Die Überlegungen sind in folgendem Algorithmus zusammengefasst:

1. Aufteilung der Eckpunkte in vier Gruppen: Ursprung, angebundene Eckpunkte in Schicht s , angebundene Eckpunkte in Schicht $s+1$, freie Eckpunkte.
2. Bestimmung der freien Bindungen jeder Gruppe.
3. Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, eine freie Bindung der jeweiligen Gruppen zu treffen.
4. Anpassung der Anzahl der freien Bindungen der Gruppen mit diesen Wahrscheinlichkeiten für den nächsten Schritt.
5. Aufaddieren der Wahrscheinlichkeit für dieselbe Anzahl von Kanten zum Ursprung nach (4.7) und Aufaddieren der Wahrscheinlichkeiten, dass man bereits eine geschlossene Masche gefunden hat.
6. Wiederholung der Schritte drei bis fünf, bis die Summe der Wahrscheinlichkeiten für die Bildung einer Masche gegen eins konvergiert.

4.2 Erweiterungen des Algorithmus

Der bisher dargestellte Algorithmus ist bereits fähig, die Maschenverteilungen eines Netzwerks zu beschreiben. In diesem sind jedoch zwei Idealisierungen enthalten. Zum einen wurde bisher von einem Netzwerk mit einem Vernetzungsgrad von 100% ausgegangen. Desweiteren wurde angenommen, dass jeder Vernetzer mit jedem anderen Vernetzer mit gleicher Wahrscheinlichkeit über eine Ketten verbunden werden kann. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie diese Idealisierungen durch realistischere Modelle im Algorithmus ersetzt werden können.

Vernetzungsgrad

Ein Vernetzungsgrad von weniger als 100% bedeutet, dass es Vernetzer gibt, bei denen noch nicht alle Bindungsmöglichkeiten ausgeschöpft sind. Um im Modell nicht bestimmte Vernetzer mit dieser Eigenschaft auszeichnen zu müssen, wird diese Eigenschaft auf alle Vernetzer verteilt, indem man für alle Vernetzer eine Wahrscheinlichkeit p_c einer geschlossenen Verbindung zwischen einer Polymerkette und einem Vernetzer einführt. Sei n die Anzahl der Bindungsprozesse, die notwendig ist, um zwei beliebige Vernetzer zu verbinden, so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit der Verbindung ein zusätzlicher Faktor p_c^n . Die Anzahl der notwendigen Bindungsprozesse hängt von der Schicht ab, in der sich die Vernetzer befinden. Um einen Vernetzer der Schicht s mit einem Vernetzer der Schicht $s + \Delta s$ zu verknüpfen, sind $n = 2 \cdot \Delta s$ Prozesse notwendig. Gewichtet man die Bindungswahrscheinlichkeit mit diesem Faktor, können kleinere Vernetzungsgrade als 100% modelliert werden. Rechnungen für $p_c \leq 0.8$ sind allerdings schwer zu realisieren, da die Rechenzeit deutlich ansteigt und sich sehr geringe Wahrscheinlichkeiten für sich bildenden langen Maschen ergeben. Tatsächlich werden bei Netzwerken mit so geringem Vernetzungsgrad kaum Maschen gebildet.

Vernetzungskinetik

Das bisher beschriebene Modell beschreibt einen ideal reaktionskontrollierten Vernetzungsprozess. Die Wahrscheinlichkeit einer Vernetzung hängt nicht von der räumlichen Distanz ab. Im umgekehrten Fall eines ideal diffusionskontrollierten Prozesses ist die Distanz der Reaktionspartner der entscheidende Parameter der Vernetzung. In diesem Fall findet die Vernetzung mit dem räumlich nächstgelegenen Partner statt. Die Kette geht lediglich Verbindungen zu Vernetzern im Bereich ihrer eigenen Kettenlänge ein. Betrachtet man das Volumen einer Kugel mit Radius $r = R_{N+2}$ mit einer bestimmten Belegungsdichte, so erhält man ein Maß für die durchschnittliche Anzahl der möglichen Bindungen wie in Abb. 4.4 gezeigt. Jede neue Schicht liefert neue Verbindungsmöglichkeiten und ändert die Zahl der verfügbaren freien Vernetzer.

Zu klären bleibt in diesem Modell noch die Frage nach dem Kettenendenabstand R_{N+2} , der dem Algorithmus zugrunde gelegt wird. In der Theorie ist die Distanz zweier Vernet-

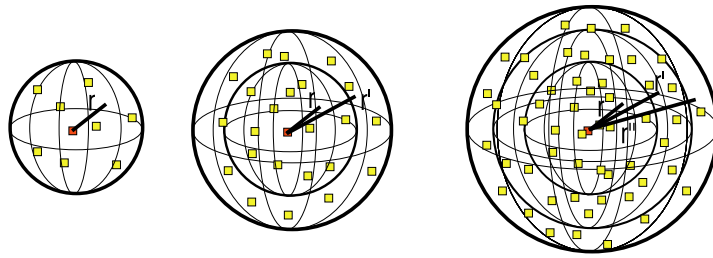


Abbildung 4.4: Darstellung des Anwachsens der Zahl der verfügbaren Vernetzer innerhalb der im Text beschriebenen Kugeln für den diffusionskontrollierten Vernetzungsprozess.

zer, die durch eine Kette verbunden sind, gaußförmig um den Wert des mittleren Kettenendenabstands $\langle R_{N+2} \rangle$ einer Kette mit zwei angebenen Vernetzern verteilt (vgl. Gl. (1.4)). Da sich in der Simulation aufgrund von Inhomogenitäten und Randeffekten nicht-gaußsche Effekte zeigen, wurde im Algorithmus die Verteilung der Kettenabstände aus einer Netzwerksimulation mit denselben Parametern verwendet. Es wurde dabei angenommen, dass ein gegebener Vernetzer, der an eine Kette gebunden ist, freie Vernetzer erreichen kann, die innerhalb einer Kugel mit dem Radius $r = 2 \cdot \langle R_{N+2} \rangle$ des doppelten mittleren Kettenendenabstands liegen. Aus der Netzwerksimulation wurden die Abstände R_{N+2} mit der Häufigkeit ihres Auftretens gewichtet und so die Zahl der freien Vernetzer, die für diese Kette erreichbar sind, ermittelt und als Zahl der Bindungspartner im statistischen Algorithmus verwendet.

4.3 Resultate

4.3.1 Vergleich mit Simulationsdaten

Um ein Maß für die Verlässlichkeit des Modells zu erhalten, wurden die Parameter des Modells an das Netzwerk N38 angepasst, um dessen Voraussage hinsichtlich der Verteilung der Maschenlängen mit dem Simulationsergebnis zu vergleichen. Beide Erweiterungen des Modells, die Berücksichtigung des Vernetzungsgrades von 93.5% und der diffusionskontrollierten Vernetzung, wurden in den statistischen Algorithmus eingerechnet.

Das Ergebnis für die Verteilung der Maschenlängen ist in Abb. 4.5 gezeigt. Die Abbildung zeigt die Verteilung in der Simulation sowie das Ergebnis des statistischen Algorithmus. Angesichts der idealisierten Modellannahmen ist die Übereinstimmung mit der Simulation recht gut, insbesondere wird das Maximum vom Modell an der richtigen Stelle vorausgesagt. Allerdings zeigt sich, dass es kurze Maschen unterschätzt sowie ein etwas stärker ausgeprägtes Maximum voraussagt.

Gründe für die Abweichungen bestehen darin, dass die endliche Ausdehnung der Simulationsbox dazu führt, dass die in Abb. 4.4 dargestellten Kugeln durch die Ränder der

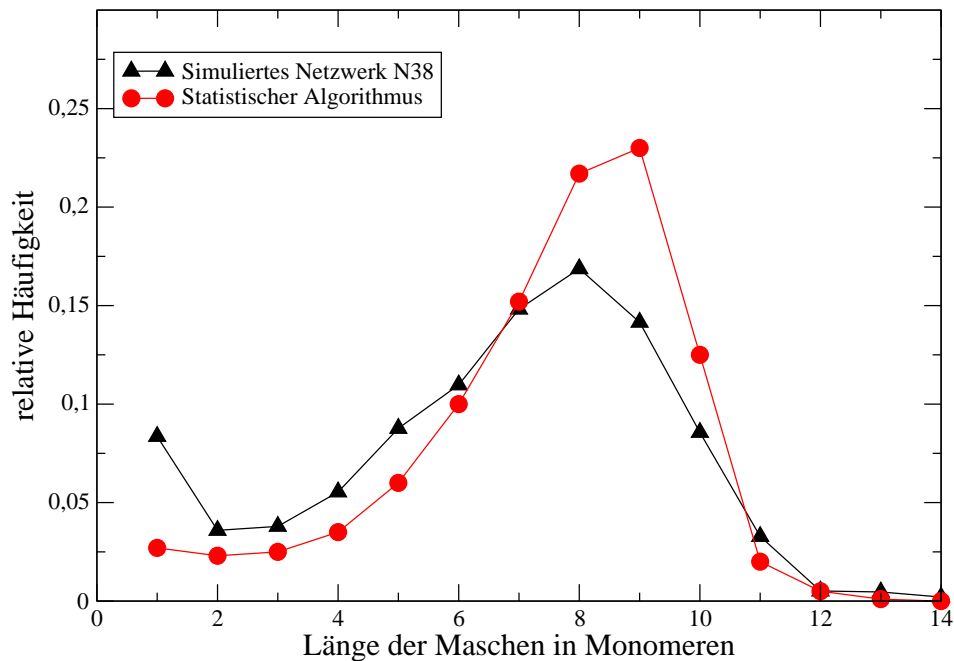


Abbildung 4.5: Vergleich der Ergebnisse zur Maschenverteilung im statistischen Modell mit den Simulationsdaten des Netzwerks N38.

Box abgeschnitten werden, welches zu einer Verringerung der Möglichkeiten einer Bindung führt. In diesem Randbereich der Simulationsbox entstehen bevorzugt kleinere Maschen, die vom statistischen Algorithmus nicht berücksichtigt werden, da dazu eine genaue Kenntnis der Geometrie der Simulationsbox eingerechnet werden müsste. Zusätzlich ergeben sich Inhomogenitäten in der Struktur der Netzwerke. Dies führt dazu, dass sich kleine Maschen an den Stellen bilden, wo eine lokale Konzentration von Vernetzern auftritt. Da die Fläche unter dem Graphen in beiden Fällen gleich groß sein muss, ist das Maximum in der Simulation schwächer ausgeprägt als im statistischen Algorithmus.

4.3.2 Voraussagen des Modells

Aufgrund der guten Übereinstimmung des Modells mit dem Resultat der Simulation ist es möglich, Abschätzungen für die Auswirkungen verschiedener Parameter des Vernetzungsprozesses auf die Struktur der entstehenden Netzwerke anzugeben. Als erstes soll der Unterschied zwischen einer reaktions- und einer diffusionskontrollierten Vernetzung betrachtet werden. Als ideal reaktionskontrolliert wird eine Vernetzung bezeichnet, wenn die Wahrscheinlichkeit einer Bindung zwischen einem Vernetzer und einer Kette so gering ist, dass die Auswirkungen der räumliche Distanz beider vernachlässigt werden kann. Die Wahrscheinlichkeit einer Vernetzung ist damit für alle Vernetzer gleich groß. Bei einer ideal diffusionskontrollierten Vernetzung hingegen findet die Vernetzung statt, sobald sich

Kette und Vernetzer in einer geeigneten Distanz zueinander befinden. Die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer Bindung ist nahe bei eins und die räumliche Verteilung der Vernetzer dominiert die Kinetik des Prozesses.

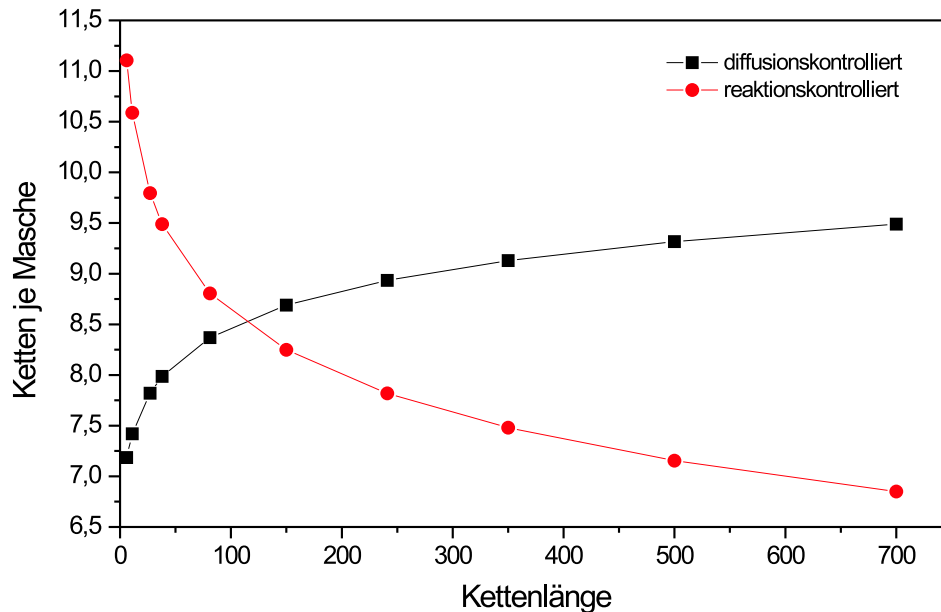


Abbildung 4.6: Vergleich der Verteilungen für die mittlere Anzahl der Ketten pro Masche für die reaktions- und diffusionskontrollierte Vernetzung.

Berechnet man die beiden Vernetzungsarten mit dem statistischen Algorithmus, so ergibt sich das in Abbildung 4.6 gezeigte Bild. Dem Graph zugrunde liegt eine tetrafunktionale Vernetzung in einem System mit 1 000 000 Monomeren, einer Belegungsdichte von 100% sowie einem Vernetzungsgrad von 100%. Die Kantenlänge des Simulationwürfels ist konstant mit einer Länge von 200 Gittereinheiten. Aufgetragen ist die mittlere Maschenlänge in Abhängigkeit von der Ausgangskettenlänge. Man erkennt, dass aus einer unterschiedlichen Kinetik eine deutlich abweichende Maschenlängenverteilung resultiert. Während die mittlere Maschenlänge bei reaktionskontrollierter Kinetik sinkt, steigt diese bei diffusionskontrollierter Kinetik.

Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass im reaktionskontrollierten Fall allein die absolute Anzahl der Vernetzer die Verteilung bestimmt. Geht man im Algorithmus vom Ursprung aus, so besitzt dieser $B_A = 3$ freie Bindungen. Berechnet man die Wahrscheinlichkeit einer geschlossenen Masche, also einer Bindung zum Ursprung für einen beliebigen Vernetzer, so steht diesen drei offenen Vernetzungsstellen die Gesamtzahl der freien Bindungen aller anderen Vernetzer gegenüber. Da bei konstanter Boxgröße und steigender Kettenlänge die für einen Umsatz von 100% benötigte Zahl an Vernetzern sinkt, wird die Wahrscheinlichkeit einer Bindung zum Ursprung größer und damit die mittlere Maschenlänge kleiner. Umgekehrt ist im Fall der diffusionskontrollierten Vernetzung die

räumliche Verteilung der Vernetzer entscheidend. Für kleine Ausgangsketten ist der mittlere Kettenendenabstand geringer und damit auch die Zahl der Vernetzer kleiner, an die sich eine Kette binden kann. Die Wahrscheinlichkeit einer Bindung zum Ursprung ist daher hoch, die mittlere Maschenlänge klein. Steigt der Radius r , so steigt das Kugelvolumen, in dem Vernetzer getroffen werden können, mit r^3 an. Daher können für große Kettenlängen deutlich mehr andere Vernetzer als der Ursprung getroffen werden, die Wahrscheinlichkeit für eine Bindung mit dem Ursprung sinkt und die mittlere Maschenlänge steigt an.

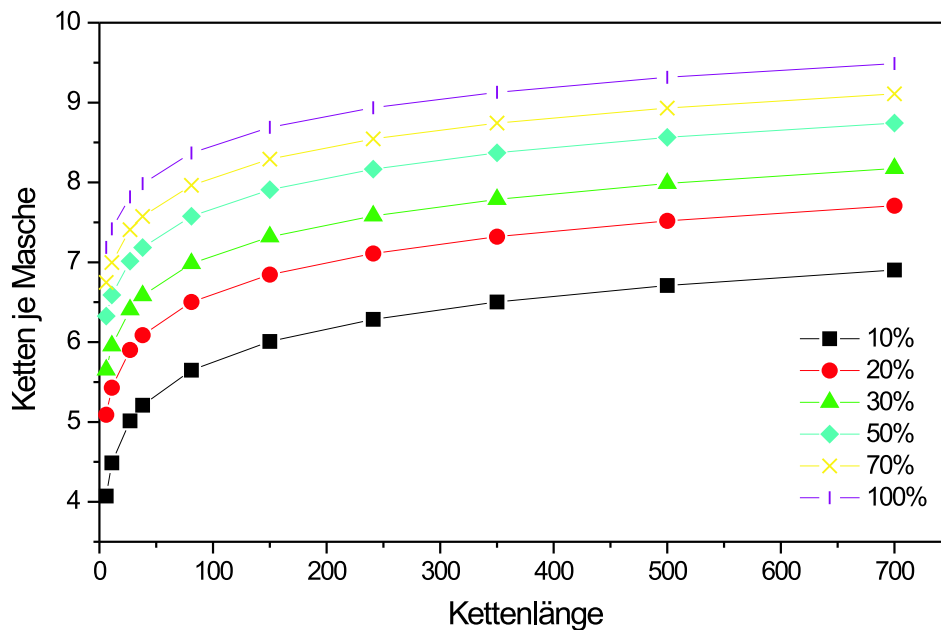


Abbildung 4.7: Einfluss der Belegungsdichte der Schmelze auf die mittlere Zahl der Ketten pro Masche im vernetzten Zustand bei diffusionskontrollierter Vernetzung.

Als zweiter Parameter wird der Einfluss der Belegungsdichte untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4.7 für dasselbe System wie in Abb. 4.6 gezeigt. Der Vernetzungsprozess wurde in diesem Fall diffusionskontrolliert durchgeführt. Man erkennt, dass die Länge der entstehenden Maschen mit der Belegungsdichte steigt. Dies erscheint sinnvoll, da bei geringer Belegungsdichte die Zahl der Vernetzer geringer ist und daher die Wahrscheinlichkeit für eine Vernetzung mit dem Ursprung groß ist. Bei hoher Belegungsdichte ist die Auswahl an Bindungspartnern wesentlich größer. Entsprechend steigt auch die mittlere Maschenlänge an.

Betrachtet man zuletzt die Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad, so erkennt man deutliche Unterschiede wie in Abb. 4.8 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass sich für Vernetzungsgrade zwischen 80% und 90% nur sehr lange Maschen bilden. Für Vernetzungsgrade nahe 100% steigt die Zahl der kurzen Maschen deutlich an und die Verteilungsfunktion schiebt sich nach unten. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin [60], dass die Anzahl der Maschen in einem Netzwerk für Vernetzungsgrade kleiner 80% nahe bei Null liegt, d.h. bis

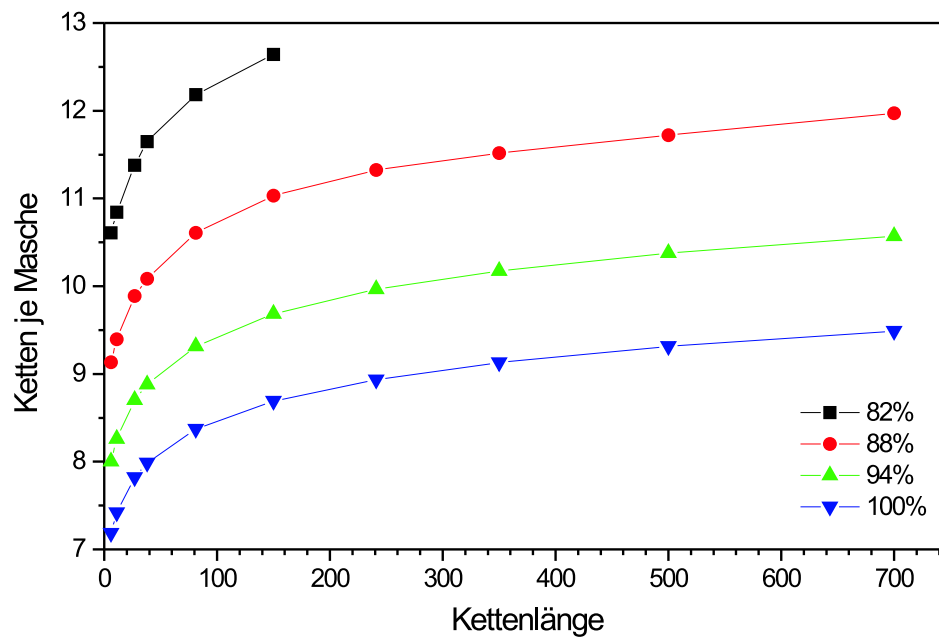


Abbildung 4.8: Einfluss des Vernetzungsgrades auf die mittlere Zahl der Ketten pro Masche im Netzwerk.

dahin bilden sich im Netzwerk verzweigte Baumstrukturen mit einem sehr geringen Anteil an zyklischen Wegen. Erhöht man den Vernetzungsgrad weiter, beginnt die Zahl der Maschen stark anzusteigen. Die kleinen Maschen, die wesentlich für die Deformationsprozess sind, bilden sich erst bei Vernetzungsgraden über 90%.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass dieser recht idealisierte statistische Algorithmus bereits in der Lage ist, Voraussagen hinsichtlich des Einflusses von Simulationsparametern auf die Maschengrößenverteilung zu treffen, die insbesondere für große Maschenlängen nur mit sehr großem Aufwand durch Simulationen abgedeckt werden könnten. Zudem kann für zukünftige Simulationen die Wahl der Parameter schon im Voraus optimiert werden.

Kapitel 5

Knotentheorie und Knotenpolynome

Wie in Kapitel 1 dargestellt wurde, beschränken sich die meisten theoretischen Modelle zur Beschreibung der Deformation polymerer Netzwerke darauf, den Einfluss der Entanglements durch empirische Parameter zu berücksichtigen. In diesem Kapitel sollen daher zweikomponentige Verschlaufungen von Maschen einer detaillierten Analyse mit Hilfe der Knotentheorie unterzogen werden. Es existieren zwar auch Verschlaufungen mit drei und mehr Komponenten, diese leisten aber für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme nur einen geringen Beitrag [62].

Mit den Arbeiten von Edwards [16, 61], begannen Ende der sechziger Jahre Versuche, die Gaußsche Windungszahl als Größe zur Charakterisierung von Verschlaufungen in polymeren Einzelketten einzusetzen, um die Topologie genauer zu beschreiben. Die Windungszahl ist definiert als

$$G = \frac{1}{4\pi} \oint_{w_i} \oint_{w_j} \frac{(d\vec{r}_i \times d\vec{r}_j)(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \quad (5.1)$$

mit zwei geschlossenen Wegen w_i und w_j sowie den Ortsvektoren \vec{r}_i, \vec{r}_j entlang der Komponenten der Verschlaufung. Wie von Iwata [63] gezeigt, können die Verschlaufungen eines Netzwerk dadurch charakterisiert werden können, dass man das Netzwerk in Maschen zerlegt und anschließend die Windungszahlen aller sich überschneidender Paare von Maschen berechnet.

Anschaulich kann die Windungszahl folgendermaßen verstanden werden. Betrachtet man die Innenfläche, die von einem geschlossenen Weg im Raum begrenzt wird, so gibt die Windungszahl die Differenz an zwischen der Anzahl der Durchstöße eines zweiten geschlossenen Weges durch diese Fläche in der einen und der Anzahl der Durchstöße in der anderen Richtung.

In Abbildung 5.1, die die einfachsten Verschlingungstypen zeigt, besitzt die Verschlingung mit der Bezeichnung 2_1^2 die Gaußsche Windungszahl eins und die Verschlingung mit der

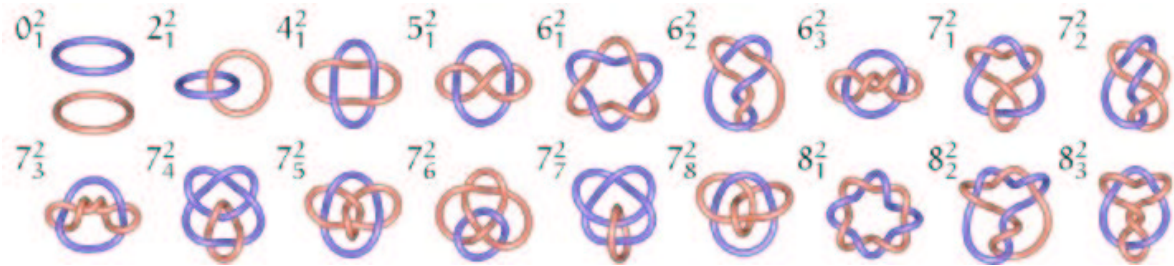


Abbildung 5.1: Die einfachsten Verschlingungstypen: Die Hopf-Verschlingung 2_1^2 besitzt die Gaußsche Windungszahl $G = 1$, für die Verschlingung mit der Bezeichnung 4_1^2 gilt $G = 2$. Die Bezeichnungen werden im Text näher erläutert.

Bezeichnung 4_1^2 die Windungszahl zwei. Bereits eine nur wenig kompliziertere Verschlingung, wie die Whitehead-Verschlingung 5_1^2 , besitzt die Windungszahl Null, wird also als unverschlungen charakterisiert, obwohl eine nicht-triviale Verschlingung vorliegt.

Michels und Wiegel [64] führten 1986 eine systematischen Untersuchung der Windungszahl durch. Sie fanden, dass von den 91 einfachsten Verschlingungstypen 29 fälschlicherweise als unverschlungen charakterisiert wurden. Dennoch wurde sie als Methode der Charakterisierung von Entanglements eingesetzt [24],[65]-[68]. Everaers konnte bei Modellnetzwerken mit kurzen Subketten, bei denen die Fehlerrate tolerierbar ist, einen Ausdruck für die Verschlaufungswahrscheinlichkeit zweier Maschen in Abhängigkeit vom Abstand ihrer Schwerpunkte angeben. Er fand einen Ausdruck der Form

$$f(r) \approx \alpha \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \frac{r^3}{R_L^3}\right). \quad (5.2)$$

Schon 1974 wurde Edwards' Vorgehen zur Charakterisierung von Polymerketten mit Hilfe der Windungszahl von Vologodskii *et al.* [20, 21] kritisiert. Sie wiesen neben der hohen Fehlerrate darauf hin, dass es keine Möglichkeit gibt, die Art der Verschlingung eindeutig zu charakterisieren - lediglich die Tiefe der Verschlingung kann in Grenzen ermittelt werden. Daher wurde von Vologodskii vorgeschlagen, Verschlingungen und Knoten - also Verschlingungen der Kette mit sich selbst - mit Hilfe der Knotentheorie zu charakterisieren.

Speziell seit den zwanziger Jahren wurde von Seiten der Mathematik eine Theorie geschlossener eindimensionaler verschlungener Wege entwickelt, die Knotentheorie. Diese Theorie ermöglicht es, die Verschlaufungen von polymeren Netzwerken mit sehr viel höherer Genauigkeit zu charakterisieren. In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der Theorie erläutert sowie eine genaue Charakterisierung der Entanglements der simulierten Netzwerke mit Hilfe der Knotentheorie durchgeführt.

5.1 Knotentheorie und Knotenpolynome

Ein Knoten ist mathematisch definiert als eine geschlossene eindimensionale Kurve im Raum, die sich nirgends selbst schneidet. Die einfachsten Knotentypen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Bezeichnung 0_1 symbolisiert den trivialen Knoten - einen Ring, während der einfachste nichttriviale Knoten 3_1 als Kleeblattschlinge bezeichnet wird.

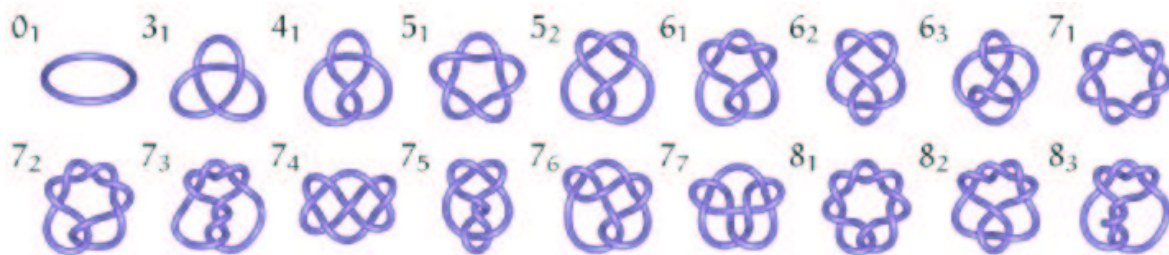


Abbildung 5.2: Darstellung des einfachsten Knotentypen, geordnet nach der Zahl der Kreuzungen in ihrer minimalen Projektion.

Die Benennung der Knoten und Verschlingungen geschieht über die Zahl der Kreuzungen in der *minimalen Projektion* - also der Projektion des Knotens auf eine Ebene, in der keine Kreuzungen hintereinander liegen, und in der die kleinste mögliche Anzahl an Kreuzungen zu sehen ist. Die minimale Kreuzungszahl des trivialen Knotens beträgt Null, die der Kleeblattschlinge drei. An diese wird, hochgestellt, die Zahl der Komponenten des Objekts bei mehr als einer Komponente geschrieben. Der tiefgestellte Index nummeriert schließlich die Knoten- bzw. Verschlingungstypen mit derselben Kreuzungszahl durch. Die Verschlingung 7_4^2 bezeichnet daher eine Verschlingung mit sieben Kreuzungen, die aus zwei Komponenten besteht, und stellt den vierten Typ in der Standardreihenfolge dar, in der man die Verschlingungstypen nummeriert. Definiert man eine Durchlaufrichtung auf dem Knoten, so nennt man ihn orientiert.

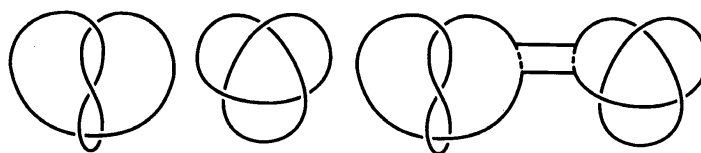


Abbildung 5.3: Darstellung der Zusammensetzung der Knoten 4_1 und 3_1 zum Knoten $3_1 \# 4_1$.

Ein Knoten wird als zusammengesetzt bezeichnet, wenn er als zusammenhängende Summe zweier Knoten dargestellt werden kann, von denen keiner trivial ist. Die zusam-

menhängende Summe zweier Knoten erhält man, indem ein kleiner Bogen aus beiden Knoten herausgeschnitten wird und die Enden beider Knoten anschließend zusammengefügt werden wie in Abb. 5.3 zu sehen ist. Die Knoten, aus denen die Zusammensetzung besteht, heißen Faktorknoten. Der zusammengesetzte Knoten der Faktorknoten J und K wird durch das Symbol $J\#K$ gekennzeichnet. Alle Knoten, die nicht als Zusammensetzung darstellbar sind, werden als Primknoten bezeichnet.

Analog definiert man eine Verschlingung als eine Menge verknoteter Schleifen, die alle untereinander verschlungen sein können. Die drei einfachsten nicht-trivialen Beispiele sind in Abbildung 5.1 unter den Bezeichnungen 2_1^2 , 4_1^2 und 5_1^2 dargestellt.

Charakterisiert man Knoten hinsichtlich ihrer minimalen Kreuzungszahl, so stellt man fest, dass alle Knoten mit Kreuzungszahl drei topologisch äquivalent zur in Abb. 5.1 dargestellten Kleeblattschlinge 3_1 sind. Analog kann man die Knoten mit höheren Kreuzungszahlen klassifizieren und findet die in Tabelle 5.1 angegebene Zahl der Primknoten für eine bestimmte Kreuzungszahl. Gleichfalls lassen sich anhand einer analogen Tabelle sämtliche Verschlaufungen eines polymeren Netzwerks eindeutig charakterisieren.

Zahl der Kreuzungen	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Zahl der Knoten	1	1	2	3	7	21	49	166	552	2176	9988

Tabelle 5.1: Anzahl der Primknoten, die zu einer bestimmten Anzahl von Kreuzungen in der minimalen Projektion existieren.

Benötigt wird nun eine topologische Invariante, die man für eine beliebige Projektion des Knotens berechnen kann, und die dieser einen Knotentyp möglichst eindeutig zuordnet. Als geeignete Größen erweisen sich Laurent-Polynome. Man ordnet zunächst dem trivialen Knoten das triviale Polynom zu: $\Delta(O) = 1$, wobei das O den trivialen Knoten symbolisieren soll. Zum Zweiten benötigt man eine Regel, wie man einen gegebenen Knoten in einen solchen mit einer geringeren Kreuzungszahl überführen kann. Jedem solchen Auflösungsschritt werden über eine sog. *Flechtrelation* bestimmte Koeffizienten für das resultierende Polynom zugeordnet. Hat man den Ausgangsknoten schließlich in lauter triviale Knoten zerlegt, so charakterisieren die Koeffizienten den Ausgangsknoten eindeutig.

Ein Beispiel für ein solches Laurent-Polynom ist das Alexander-Polynom $\Delta(t)$. Es wurde 1928 von J.W. Alexander anhand von folgender Flechtrelation definiert [69]:

Man betrachte drei orientierte Knotenprojektionen L_+ , L_- und L_0 des selben Knotens. Die drei Projektionen seien identisch bis auf eine Kreuzung. An dieser Kreuzung werden die einlaufenden und die auslaufenden Stränge unterschiedlich verbunden wie in Abb. 5.4 dargestellt. Der Typ der Kreuzungen werde mit (-1) , $(+1)$ und (0) bezeichnet, je nachdem, welchem Typ die Kreuzung zuzuordnen ist. Sie entsprechen der Unterscheidung zwischen einer Kreuzung, in der der überkreuzende Strang von links in die Kreuzung einläuft, ihrer Inversen, sowie der Auflösung der Kreuzung durch das Verbinden des linken ein- und

auslaufenden Strangs sowie der entsprechenden Verbindung der rechten Stränge. Dann gilt für das Alexander-Polynom der drei Knotenprojektionen die Flechtrelation

$$\Delta(L_+) - \Delta(L_-) + (t^{1/2} - t^{-1/2})\Delta(L_0) = 0. \tag{5.3}$$

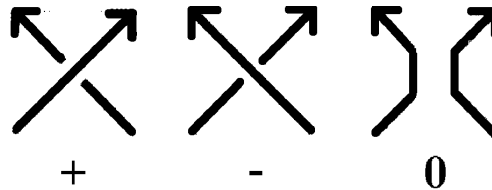


Abbildung 5.4: Verschiedene auftretende Kreuzungsarten bei der Charakterisierung eines orientierten Knoten durch das Alexanderpolynom.

Beispiel: Berechnung des Alexander-Polynoms der Kleeblattschlinge [69]:

$$\Delta(\text{Kleeblattschlinge}) - \Delta(\text{Kleeblattschlinge}) + (t^{1/2} - t^{-1/2})\Delta(\text{Kleeblattschlinge}) = 0.$$

Darin ist

$$\Delta(\text{Kleeblattschlinge}) = \Delta(\text{Kreis}) = 1$$

und

$$\Delta(\text{Kleeblattschlinge}) - \Delta(\text{Kleeblattschlinge}) + (t^{1/2} - t^{-1/2})\Delta(\text{Kleeblattschlinge}) = 0.$$

Da man zeigen kann, dass das Alexander-Polynom einer zerlegbaren Verschlingung immer gleich Null ist, gilt:

$$\Delta(\text{Kleeblattschlinge}) = 0, \text{ so dass sich } \Delta(\text{Kleeblattschlinge}) = -t^{1/2} + t^{-1/2}$$

$$\text{und } \Delta(\text{Kleeblattschlinge}) = (t^{1/2} - t^{-1/2})^2 + 1 = t - 1 + t^{-1}$$

ergibt. Man erhält daher als Ergebnis der Berechnung das Alexander-Polynom der Kleeblattschlinge: $\Delta(t) = t - 1 + t^{-1}$. In analoger Weise lassen sich alle Knoten durch entsprechende Alexander-Polynome charakterisieren.

Für Verschlingungen ist das Alexander-Polynom ein Polynom von zwei Variablen: $\Delta = \Delta(s, t)$. Man kann zeigen [21], dass der Betrag der Gaußschen Windungszahl G dem Trivialfall

$$|G| = |\Delta(1, 1)| \quad (5.4)$$

entspricht.

Um das Alexander-Polynom im Rahmen eines Computeralgorithmus für eine beliebige Verschlingung berechnen zu können, ist es notwendig, das Alexander-Polynom auf einem anderen Wege, nämlich mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen abzuleiten.

5.2 Knoten und Gruppen

Neben der axiomatischen Definition einer Gruppe sowie einer Definition mit Hilfe einer Gruppentabelle existiert die Möglichkeit, eine Gruppe durch die Angabe von Generatoren und die Gruppe definierenden Relationen einzuführen. Sei A eine Menge von Elementen a_i einer Gruppe G : $A = a_1, a_2, a_3, \dots$. Wenn alle Elemente von G als Produkte der Elemente von A und deren Inversen ausgedrückt werden können, so bezeichnet man die Elemente a_i als *Generatoren* dieser Gruppe G . Beliebige endliche Produkte der Generatoren und ihrer Inversen werden als *Wörter* von G bezeichnet. Mit I wird im Folgenden das Einselement der Gruppe bezeichnet. Beispielsweise enthält die Dihedrale Gruppe D_3 in einem Dreieck mit $\{a | a = \text{Rotation um } 120 \text{ Grad}\}$ und den Wörtern $a, a^2, a^3 = I$ als einzigen Generator das Element a .

Als Relation bezeichnet man allgemein ein Wort W der Gruppe G , für das gilt: $W = I$. Für die dihedrale Gruppe wäre $a^3 = I$ eine solche Relation. Im Gegensatz dazu gibt es *leere Wörter*, bei welchen diese Relation unabhängig von der speziellen Gruppe aufgrund der Gruppenaxiome erfüllt ist, beispielsweise die Relation $aa^{-1} = I$. Diese *trivialen Relationen* sollen im Folgenden nicht betrachtet werden.

Um das Konzept eines *Relators* zu verstehen, betrachte man die Menge $R = \{r_k | r_k = I\}$, $k = 1, 2, 3, \dots$ aller nicht-trivialen Relationen von G . Die Untermenge R_D der Relationen R für die gilt, dass die Relationen in R_D alle Relationen von R implizieren, heißen *definierende Relationen* oder *Relatoren* von G . Für D_3 ergibt sich als Relator $a^3 = I$. Für die Menge R_D gilt der

Satz

Sei R_D eine Menge von Relationen $r_k = I$, wobei jedes r_k ein nicht-triviales Wort in einer gegebenen Menge von Generatoren darstellt. Dann existiert eine Gruppe G , für die R_D eine Menge von definierenden Relationen darstellt. Die r_k werden *Relatoren* der Gruppe genannt.

Durch Angabe der Generatoren und Relatoren ist eine Gruppe eindeutig definiert. Man schreibt diese in der Form

$$G = \langle a_1, \dots, a_n | r_1, \dots, r_n \rangle. \quad (5.5)$$

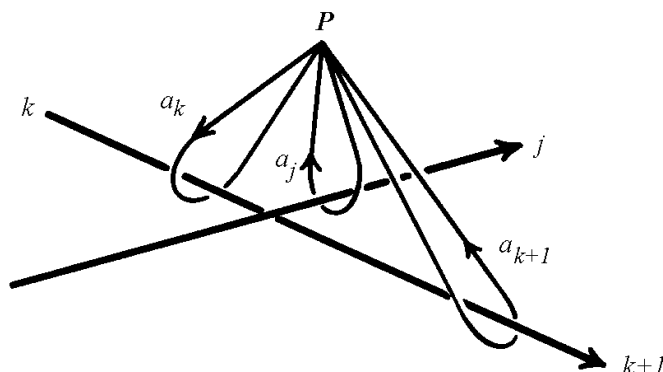


Abbildung 5.5: Geschlossene Wege im Knotenkomplement, die den überkreuzenden sowie den unterkreuzenden Bogen einer Kreuzung des Knotens umschließen.

Um den Begriff der Fundamentalgruppe eines Knotens zu verstehen betrachtet man Abbildung 5.5 [70]. Die Fundamentalgruppe besteht aus Pfaden im Komplement $\mathbb{R}^3 \setminus K$ eines orientierten Knotens K , die von einem beliebigen Punkt P im Komplement ausgehen. Zwei Pfade heißen äquivalent, wenn sie sich stetig ineinander überführen lassen, ohne den Knoten zu durchkreuzen. Die entstehenden Äquivalenzklassen von Pfaden bilden die Generatoren der Fundamentalgruppe. Die drei in Abb. 5.5 dargestellten Pfade die im Knotenkomplement, die Teilstücke k , $k + 1$ und j umschließen, sind Beispiele für solche Äquivalenzklassen. Man sieht, dass man jedem Bogen des Knotens, von einer Unterkreuzung bis zur nächsten, einen Generator der Gruppe zuordnen kann. Man erhält also ebenso viele Generatoren wie der Knoten Kreuzungen besitzt. Das Produkt zweier Pfades ist definiert als die Verkettung der entsprechenden Pfades, so dass der Endpunkt des ersten Pfades identisch mit dem Anfangspunkt des zweiten Pfades ist.

Um die definierenden Relationen der Knotengruppe anzugeben, betrachte man die in Abbildung 5.6 gezeigten geschlossenen Wege im Bereich einer Kreuzung. Der Generator a_j^{-1} ergibt sich hierbei, wenn man den Bogen mit dem Generator a_j in umgekehrter Richtung durchläuft. Gesucht sind nicht-triviale Relationen, die die Bedingung $W = I$ erfüllen. Für die beiden dargestellten Kreuzungstypen ergeben sich aus der Abbildung die Relationen:

$$(1) \quad a_k a_j^{-1} a_{k+1}^{-1} a_j = I \tag{5.6}$$

bzw.

$$(2) \quad a_k a_j a_{k+1}^{-1} a_j^{-1} = I. \tag{5.7}$$

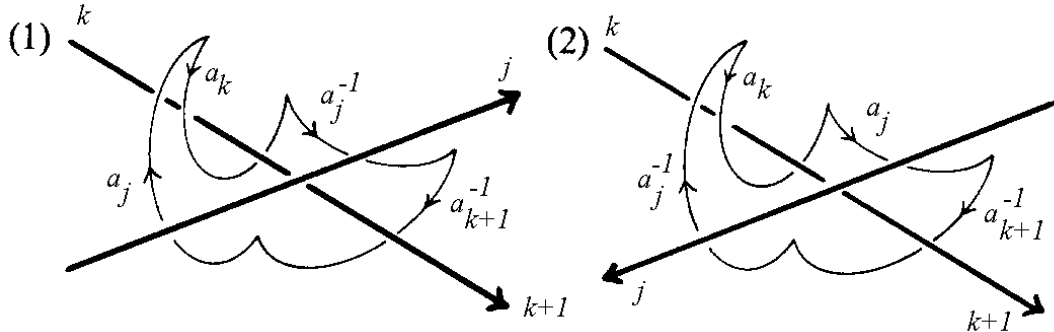


Abbildung 5.6: Zwei nicht-triviale Wege im Knotenkomplement als Darstellungen der Identität der Knotengruppe. Kreuzung (1) entspricht hierbei dem Typ (-), während Kreuzung (2) den Typ (+) aus Abb. 5.4 darstellt.

Mit diesen Relationen kann man folgendes Theorem formulieren [71]:

Theorem (Wirtinger-Darstellung)

Seien $a_k, k=1,2,\dots,n$ die Generatoren der überkreuzenden Bögen einer regulären Projektion eines Knotens oder einer Verschlingung K . Dann ist die Knotengruppe durch folgende *Wirtinger-Darstellung* eindeutig charakterisiert:

$$G = \langle a_1, \dots, a_n \mid r_1, \dots, r_n \rangle . \tag{5.8}$$

Eine Kreuzung der in Abb. 5.4 dargestellten Charakteristik $\eta_j \in \{1, -1\}$ ergibt den definierenden Relator

$$r_k = a_k a_j^{\eta_j} a_{k+1}^{-1} a_j^{-\eta_j} . \tag{5.9}$$

Diese Darstellung der Knotengruppe gilt als klassische Methode, Knoten gruppentheoretisch zu charakterisieren.

Mit Hilfe des *Fox-Kalküls* [72] ist es nun möglich, aus der Wirtinger-Darstellung eines Knotens dessen Alexander-Polynom zu berechnen. Das Fox-Kalkül stellt eine Methode dar, mit deren Hilfe man formale partielle Ableitungen von Wörtern von nicht-kommutierenden Variablen definieren kann. Die Wörter bestehen in diesem Fall aus den Relatoren r_j aus obiger Gleichung. Die Ableitungen sind wie folgt definiert:

$$(\partial/\partial a_i)(a_j) = \delta_{ij}, \quad (\partial/\partial a_i)(a_i^{-1}) = -a_i^{-1}, \quad (\partial/\partial a_i)(1) = 0 \tag{5.10}$$

sowie

$$(\partial/\partial a_i)(wz) = (\partial/\partial a_i)(w) + w(\partial/\partial a_i)(z), \quad (5.11)$$

wobei w und z Wörter in den Variablen $\{a_j, a_j^{-1}\}$ sind.

Die *Alexander – Matrix* ist definiert als die Jacobi-Matrix der Fox-Ableitungen

$$\overset{\leftrightarrow}{M} = \begin{pmatrix} \frac{\partial r_1}{\partial a_1} & \frac{\partial r_1}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial r_1}{\partial a_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial r_n}{\partial a_1} & \frac{\partial r_n}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial r_n}{\partial a_n} \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

die aus allen partiellen Ableitungen der Relatoren nach den Generatoren besteht. Ist die Alexander-Matrix vom Grad n , so substituiert man alle Generatoren a_i einer Komponente durch dieselbe Variable und bildet die Determinante einer beliebigen Untermatrix vom Rang $n-1$. Das resultierende Laurent-Polynom heißt das *Alexander-Polynom* des Knotens K . Betrachtet man eine Verschlingung aus mehreren Komponenten, so geht man analog vor, substituiert allerdings die Generatoren jeder Komponente durch eine eigene Variable.

Bildet man die dargestellten Ableitungen, so lässt sich daraus ein einfacher Algorithmus gewinnen, mit dem man aus einer regulären Projektion eines Knotens oder einer Verschlingung das Alexander-Polynom gewinnen kann. Die Einträge in die Alexander-Matrix erfolgen in diesem Algorithmus für eine zweikomponentige Verschlingung nach folgendem Schema:

Man orientiert die Komponenten und durchläuft jede von einem beliebigen Startpunkt aus. Das Teilstück, auf dem sich der Startpunkt befindet und das in beiden Richtungen durch die nächste Kreuzungen begrenzt wird, bei der dieses Teilstück der unterkreuzende Teil ist, wird mit Eins nummeriert. Anschließend geht man in Richtung der Orientierung weiter und nummeriert die Teilstücke zwischen zwei Unterkreuzungen fortlaufend, bis man wieder am Startpunkt angekommen ist. Danach bestimmt man den Kreuzungstyp L_+ oder L_- jeder Kreuzung anhand von Abb. 5.4.

Nun werden die Einträge in der Alexander-Matrix in folgender Weise vorgenommen: Man betrachtet jede Kreuzung der Verschlingung. Sie werde gebildet durch die Unterkreuzungsbögen k und $k+1$ sowie den Überkreuzungsbogen mit der Nummer j . Dann erhalten die Matrixelemente m_{kk}, m_{kk+1} und m_{kj} einen von Null verschiedenen Eintrag nach folgender Vorschrift:

- Gilt $k = j$, so ergeben sich unabhängig vom Kreuzungstyp die Elemente

$$m_{kk} = -1, m_{kk+1} = 1 \quad (5.13)$$

- Ist die Kreuzung vom Typ (-1) , ergeben sich die Matrixelemente

$$m_{kk} = 1, m_{kk+1} = -t, m_{kj} = s - 1 \quad (5.14)$$

- Ist die Kreuzung vom Typ (+1), ergeben sich die Matrixelemente

$$m_{kk} = -t, m_{kk+1} = 1, m_{kj} = s - 1 \quad (5.15)$$

Gilt $k = k + 1$, so werden die Einträge für die Matrixelemente m_{kk} und m_{kk+1} an dieser Stelle der Matrix addiert. Betrachtet man einen Knoten oder eine Kreuzung innerhalb einer Komponente, so setzt man in diesem Schema $s \equiv t$. Generell erhält jede Komponente einer Verschlingung eine eigene Variable im Alexander-Polynom. Da das Polynom nur durch die Koeffizienten und die Differenzen der Exponenten charakterisiert ist, wird es in der Standardnotation so normiert, dass es minimale nicht-negative Exponenten besitzt.

Setzt man Zahlenwerte für t in die Alexander-Polynome ein, so kann man zeigen [55], dass für Knoten die Berechnung der Polynome $\Delta(-1)$, $\Delta(-2)$ und $\Delta(-3)$ ausreicht, um sie zu unterscheiden. Diese Methode ermöglicht es, die Schwierigkeiten zu umgehen, die sich aus der notwendigen Normierung auf die Standardnotation und aus dem Auslesen eines analytischen Ausdrucks zum Vergleich durch Computeralgorithmen ergeben. Benutzt man das Polynom lediglich dazu, nicht-triviale von trivialen Knoten bzw. Verschlingungen zu unterscheiden, genügt für Knoten die Berechnung von $|\Delta(-1)|$ [64]. Die Gleichung $|\Delta(-1)| = 1$ wird im betrachteten Bereich der Knoten mit minimaler Kreuzungszahl $Z_K \leq 10$ nur vom trivialen Knoten erfüllt. Für Verschlingungen gelten analoge Aussagen. Berechnet man die Polynome $\Delta(-1, -1)$ und $\Delta(1, 1)$, so erhält man eine eindeutige Zuordnung im betrachteten Bereich der Verschlingungen mit minimaler Kreuzungszahl $Z_K \leq 9$. Dieses Kriterium wurde zur Unterscheidung der trivialen von den nicht-trivialen Verschlingungen verwendet.

Leider ist die Zuordnung zwischen Knoten- bzw. Verschlingungstyp und zugehörigem Alexander-Polynom nicht eindeutig. Vielmehr existieren Knoten, die dasselbe Polynom besitzen. So sind den 275 einfachsten Knoten und Zusammensetzungen nur 222 verschiedene Alexander-Polynome zugeordnet [73]. Ebenso entsprechen den 92 einfachsten Verschlingungen lediglich 71 unterschiedliche Alexander-Polynome [64]. Es ist also nur bedingt geeignet, genaue Charakterisierungen der Entanglements polymerer Netzwerke anzugeben. Aufgrund der Möglichkeit, es schnell zu berechnen, wurde das Alexander-Polynom zu einer Vorselektion in triviale und nicht-triviale Entanglements genutzt. Zur Bestimmung des genauen topologischen Typs wurde hingegen zum sogenannten Homfly-Polynom übergegangen, welches im nächsten Abschnitt vorgestellt werden soll. Es besitzt ein deutlich höheres Auflösungsvermögen - den 250 einfachsten Primknotentypen entsprechen 246 unterschiedliche Homfly-Polynome. Das Alexander-Polynom selbst ist ein Trivialfall dieses Polynoms.

5.3 Das Homfly-Polynom

Das Homfly-Polynom wurde erstmals 1985 von Freyd *et al.* [74] beschrieben. Es stellte einen Durchbruch in der Knotentheorie dar, die sich immer noch auf das in den zwanziger

Jahren entdeckte Alexander-Polynom stützte. Eine Einführung in die Theorie des Polynoms findet sich in [75]. Wie das Alexander-Polynom, so ist auch dieses definiert durch zwei charakteristische Gleichungen:

$$(I) \quad P(O) = 1 \tag{5.16}$$

$$(II) \quad a^{-1} \cdot P(L_+) - a \cdot P(L_-) = z \cdot P(L_0) \tag{5.17}$$

Im Gegensatz zu diesem ist es aber sowohl für Knoten als auch für Verschlingungen ein Polynom zweier Variablen a und z . Die Berechnung des Polynoms erfolgt völlig analog zu der oben beschriebenen Berechnung des Alexander-Polynoms.

Von den Knotentypen, die in der Analyse der Netzwerke häufig auftreten, ist der einzige Knoten ohne eindeutige Zuordnung der Knoten 5_1 , der dasselbe Homfly-Polynom besitzt wie der Knoten 10_{132} . Da die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Knoten mit der Kreuzungszahl sehr stark abfällt, wurde in diesem wie den weiteren analogen Fällen der Knotentyp mit der geringeren Kreuzungszahl zugeordnet.

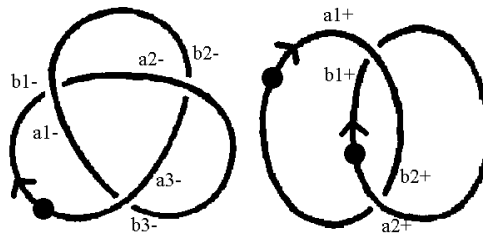


Abbildung 5.7: Darstellung der Kleeblattschlinge und der Hopf-Verschlingung mit den Koeffizienten zur Bestimmung des Gauß-Codes.

Im Jahr 1999 veröffentlichten Gouesbet *et al.* [76] einen Computeralgorithmus, mit dessen Hilfe man das Homfly-Polynom für computergenerierte Verschlingungen berechnen kann, wenn man den *signierten Gauß-Code* der Verschlingung kennt. Um diesen zu berechnen, betrachte man die in Abbildung 5.7 dargestellte Kleeblattschlinge 3_1 sowie die Hopf-Verschlingung 2_1^2 .

Zunächst werden alle Kreuzungen des Knotens durchnummeriert. Anschließend läuft man von einer beliebigen Startposition auf dem Knoten den gesamten Knoten bis zum Ausgangspunkt entlang und markiert die auftretenden Kreuzungen mit einem a bzw. b , je nachdem, ob man sich auf dem obenliegenden Strang (above) oder auf dem untenliegenden Strang (below) befindet. Danach notiert man die Nummer der Kreuzung sowie, ob es sich um eine Kreuzung vom Typ $(+1)$ oder (-1) handelt. Jede Kreuzung wird also zweimal notiert – einmal als unterkreuzender und einmal als überkreuzender Strang. In Abb. 5.7 ist der Gauß-Code jeweils vor der Kreuzung auf der in Durchlaufrichtung linken Seite des Strangs notiert, der sich der Kreuzung nähert.

Läuft man also auf der dargestellten Kleeblattschlinge vom markierten Startpunkt in der angegebenen Richtung, so erhält man den Gauß-Code $b1-a2-b3-a1-b2-a3-$. Bei einer

Verschlingung läuft man nacheinander alle Komponenten ab und trennt diese mit einem senkrechten Strich. Die Notation für die dargestellte Hopf-Verschlingung lautet daher $a_1 + b_2 + | b_1 + a_2 +$. In dieser Notation wurden sämtliche Knoten und Entanglements des Netzwerks dargestellt und anschließend das Homfly-Polynom mit dem von Gouesbet zur Verfügung gestellten Computerprogramm berechnet. Schließlich wurden Auswertalgorithmen zur Bestimmung des Verschlingungstyps programmiert, mit denen man zu jedem Verschlingungstyp die Häufigkeit des Auftretens im gegebenen Netzwerk abzählen kann.

Kapitel 6

Ergebnisse zur Topologie der Netzwerke

In der Literatur wurde bisher ausschließlich das Alexander-Polynom zur Charakterisierung von Entanglements verwendet. In diesem Fall wurden stets Systeme aus wenigen Ketten oder Modellnetzwerke mit festgelegter topologischer Struktur charakterisiert. Die Analyse eines computergenerierten polymeren Netzwerks ohne festgelegte Struktur mit Hilfe der Knotentheorie wurde bisher noch nicht versucht. Bereits Vologodskii [20] beschrieb einen Algorithmus, mit dem man geschlossene Random Walks im Computer generieren und die sich bildenden Knoten mit dem Alexander-Polynom charakterisieren kann. Er fand einen linearen Anstieg der Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines nicht-trivialen Knotens in Abhängigkeit von der Ausgangskettenlänge für Self-Avoiding Walks mit vernachlässigbarem Eigenvolumen. In einem weiteren Artikel [21] fand er, dass die Wahrscheinlichkeit zweier geschlossener Ketten, eine Verschlaufung zu bilden, exponentiell mit dem Abstand der Schwerpunkte abnimmt. Michels und Wiegel [64], [77]-[79] führten umfangreiche Vergleiche zur Verlässlichkeit von Gauß'scher Windungszahl und Alexander-Polynom durch. Wie oben erwähnt, konnten sie zeigen, dass die Windungszahl zur Klassifikation der Verschlingungen wenig geeignet ist, da zu viele der Verschlingungstypen als unverschlungen klassifiziert werden.

Bei den von ihnen durchgeführten Simulationen benutzten sie einen einfachen Algorithmus zur Generierung von Systemen von verschlungenen Ketten. Zunächst wurde ein geschlossener Random Walk in einer Ebene simuliert. Anschließend wurde jeder aufgetretenen Kreuzung mit einem Zufallsalgorithmus zugewiesen, welche der beiden Stränge oberhalb des anderen liegen sollte. Mit Hilfe des Alexander-Polynoms wurden die Entanglements analysiert und ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines trivialen Knotens in Abhängigkeit von der Ausgangskettenlänge N angegeben. Der gefundene Zusammenhang lautet

$$P(N) = C\mu^N N^\alpha \tag{6.1}$$

mit $N \gg 1$ und den Fitparametern $C = 1.026$, $\mu = 0.9964$ und $\alpha = 0.088$. Windwer

[80, 81] führte Simulationen mit Self-Avoiding Walks durch. Zur Auswertung der Topologie verwendete er die signierte Überkreuzungszahl und konnte so das Potenzgesetz von Michels und Wiegel mit den Parametern $C = 1.0485$, $\mu = 0.9945$ und $\alpha = 0.065$ reproduzieren.

Die umfangreichen Arbeiten von Whittington *et al.* zeigen sowohl theoretischen Überlegungen zu Verschlaufungswahrscheinlichkeiten [82, 83] als auch Simulationen zu isolierten Ringen [84]-[86], Systemen aus isolierten Kettenpaaren [87] und zu Kettenpaaren in einer Schmelze [88]. In ihren theoretischen Arbeiten konnten sie für Algorithmen auf einem einfachen Gitter die Gültigkeit der Frisch-Wasserman-Delbrück-Vermutung zeigen, welche besagt, dass für einen Self-Avoiding Walk der Länge N die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Knotens im Grenzfalle $N \rightarrow \infty$ gegen eins geht. In ihren Simulationen benutzten sie einen Pivot-Algorithmus [89, 90] in einem FCC-Gitter. Sie konnten zeigen [84], dass der Pivot-Algorithmus in diesem Gitter ergodisch und reversibel ist und untersuchten die Effizienz von Reidemeister-Bewegungen, um die Zahl der Kreuzungen in der untersuchten Projektion zu minimieren. In ihren Untersuchungen zu Verschlaufungen von Kettenpaaren beschäftigten sie sich mit der Wahrscheinlichkeit der Ausbildung eines Entanglements in Abhängigkeit der Länge der Polygonzüge sowie des Volumens, in welches man sie einschließt. Schließlich wurden die Kettenpaare in eine Schmelze einer Dichte ρ eingebettet und festgestellt, dass für den mittleren Betrag der Überkreuzungszahl L_k von Entanglements mit Kettenlänge N die Beziehung

$$\langle |L_k| \rangle \sim \rho N^{4/3} \quad (6.2)$$

gilt.

Die Arbeiten von Deguchi und Tsurusaki [91, 92] untersuchten geschlossene Random Walks, die Gaußsche Statistik aufweisen und konnten für diese zeigen, dass die relative Häufigkeit der unterschiedlichen nicht-trivialen Knotentypen mit der Ausgangskettenlänge steigt, durch ein Maximum geht und für große Werte von N wieder exponentiell abfällt. Die Kettenlänge N variierte dabei zwischen 30 und 1600. Sie konnten dadurch detaillierte Aussagen über die relativen Wahrscheinlichkeiten der Knotentypen in Abhängigkeit von der Kettenlänge machen.

Koniaris und Muthukumar [93] benutzten ein Perlenkettenmodell für ihre Simulationen von Ringpolymeren. Sie untersuchten ebenfalls die Wahrscheinlichkeit der Bildung des trivialen Knoten in Abhängigkeit von der Kettenlänge für verschiedene Radien der Perlen. Sie fanden einen einfachen exponentiellen Abfall der Wahrscheinlichkeit der Form

$$P(N) = \exp\left(-\frac{N}{N_0(r)}\right) \quad (6.3)$$

wobei $N_0(r)$ eine charakteristische Größe darstellt, die vom Radius der Perlen r abhängt.

Ein Hauptanwendungsgebiet dieser Untersuchungen zu isolierten Ketten und Systemen aus zwei Ketten sind Arbeiten zur Struktur von sehr langen polymeren Einzelketten - insbesondere von DNA-Molekülen. In den letzten Jahren gelang es, ringförmigen DNA-Molekülen experimentell den entsprechenden Knotentyp zuzuordnen [94]-[96]. Shaw [95]

konnte beispielsweise zeigen, dass bei Molekülen einer Länge von ca. $2\ \mu\text{m}$ sich vorrangig Knoten des Typs 3_1 bilden, während Moleküle einer Länge von etwa $3\ \mu\text{m}$ bereits Knoten bis zum Grad 8_x ausbilden. Rybenkov [96] untersuchte DNA in NaCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Er konnte durch den Vergleich der experimentell ermittelten Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Knotentypen und den Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen den effektiven Durchmesser der DNA in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration bestimmen.

Bis auf die Arbeiten von Everaers an kurzen, idealisierten Modellnetzwerken existieren bisher keine Simulationsergebnisse zur Zahl der topologischen Netzpunkte von polymeren Netzwerken. Insbesondere gibt es keine Vergleiche zwischen endgruppenvernetzten Systemen, die leichter mit theoretischen Modellen zu vergleichen sind, in der Praxis jedoch eine geringe Bedeutung besitzen, und statistisch vernetzten Systemen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse zur Topologie von beiden Netzwerktypen vorgestellt und miteinander verglichen werden.

6.1 Knoten

In Tabelle 6.1 sind für alle untersuchten Netzwerke die Anzahl der Maschen, die nicht-triviale Knoten bilden, in Abhängigkeit von ihrem Knotentyp aufgelistet. Detektiert wurden mit dem oben angegebenen Verfahren alle Knotentypen mit einschließlich 10 Kreuzungen in der Minimalprojektion. Wie in Tabelle 5.1 dargestellt, existieren für die Kreuzungszahl zehn 166, für die Kreuzungszahl elf jedoch bereits 552 verschiedene Knotentypen. Da sich zeigte, dass für die untersuchten Kettenlängen komplexe Knoten selten sind, wurde die Analyse daher auf den angegebenen Bereich beschränkt. In der Tabelle sind die Knoten bis zur Kreuzungszahl sechs bei Primknoten und sieben bei den Faktorknoten separat aufgelistet und die komplexeren Typen zusammengefasst.

Man erkennt, dass bei den kurz-kettigen Systeme nur wenige nicht-triviale Knoten auftreten. Mit steigender Kettenlänge treten zunehmend auch komplexere Knoten auf. Betrachtet man aber die Gesamtzahl der Maschen, die für alle Netzwerke im Bereich von 2000 bis 2500 liegt, liegt die deutliche Mehrheit der Maschen nach wie vor in Form einer einfachen Schleife vor. Vergleicht man die Häufigkeiten des Auftretens der nicht-trivialen Knoten, so ist die Kleeblattschlinge der eindeutig dominierende Knotentyp.

Trägt man die Wahrscheinlichkeit, als Masche den trivialen Knoten zu erhalten, gegen die Zahl der Monomere der Masche auf, so erhält man das in Abbildung 6.1 dargestellte Bild. Gezeigt sind Werte des Netzwerks N200, da dieses als einziges hinreichend lange Maschen für einen Vergleich mit den Daten der oben dargestellten Einzelkettensimulationen anderer Gruppen ermöglicht. Als Fitfunktion wurde das in Gleichung (6.1) dargestellte Potenzgesetz von Michels *et al.* verwendet. Die Fitparameter für N200 sind $C = 0.977$, $\mu = 0.9996$ und $\alpha = 0.0118$. Man erkennt eine qualitative Übereinstimmung der Abhängigkeit. Tatsächlich sind aber sowohl die Maschenlängen als auch die Zahl der Maschen der Netzwerke aufgrund der derzeit verfügbaren Rechnerleistung zu klein, um

Netzwerke	3_1	4_1	5_1	5_2	6_1	6_2	6_3	≥ 7	$3_1\#3_1$	$3_1\#4_1$
N11	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N27	13	2	0	0	0	0	0	0	0	0
N38	45	2	0	1	0	0	0	0	0	0
N81ent	138	32	1	6	2	3	1	4	3	2
N81dis	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N100	247	32	10	15	2	3	3	14	3	5
N200	376	64	25	29	10	10	3	42	43	28
S11	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S27	27	1	0	0	0	0	0	0	0	0
S38	47	4	1	0	0	0	0	2	0	0
S81ent	92	16	5	4	4	2	1	3	1	2
S81dis	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S100	142	22	9	12	2	2	0	9	2	6
S150	241	41	13	16	3	7	3	31	9	9
S200	278	50	15	25	5	4	4	31	13	15

Tabelle 6.1: Häufigkeit des Auftretens der einfachsten Prim- und Faktorknoten. Die Bezeichnungen 'ent' bzw. 'dis' bei den Netzwerken N81 und S81 bezeichnen den verschlauten (*entangled*) bzw. den entschlauten (*disentangled*) Zustand des Netzwerks.

genaue quantitative Angaben für die Fitparameter machen zu können. Mit den Simulationsergebnissen wären auch die exponentiellen Ansätze von Koniaris [93] oder Deguchi [92] verträglich.

Vergleicht man die Ergebnisse für endgruppenvernetzte und statistisch vernetzte Systeme, so stellt man fest, dass die Zahl der entstehenden Knoten in letzterem Fall für alle Subkettenlängen signifikant unter der der endgruppenvernetzten liegt. Der Vernetzungsprozess führt in diesem Fall dazu, dass Vernetzer, die sich an einem Monomer der Ketten angelagert haben, bevorzugt in der näheren räumlichen Umgebung dieser Stelle ein weiteres Mal vernetzen und sich daher viele kurze Maschen ausbilden, die topologisch dem trivialen Knoten entsprechen. Der in Abb. 3.6 dargestellte Rückgang der mittleren Maschenlänge bedingt also die geringere Anzahl von Knoten.

Schließlich ist in Abb. 6.2 die Wahrscheinlichkeit einer Masche, einen Knoten auszubilden, gegen die (mittlere) Subkettenlänge für alle untersuchten Netzwerke aufgetragen. Die Quadrate symbolisieren in diesem Bild die endgruppenvernetzten Systeme, während die Kreise die statistisch vernetzten Systeme darstellen. Man erkennt in beiden Fällen einen linearen Anstieg der Wahrscheinlichkeit. Allerdings ist die Steigung im ersteren Fall um den Faktor 1.5 größer als die Steigung im letzteren Fall.

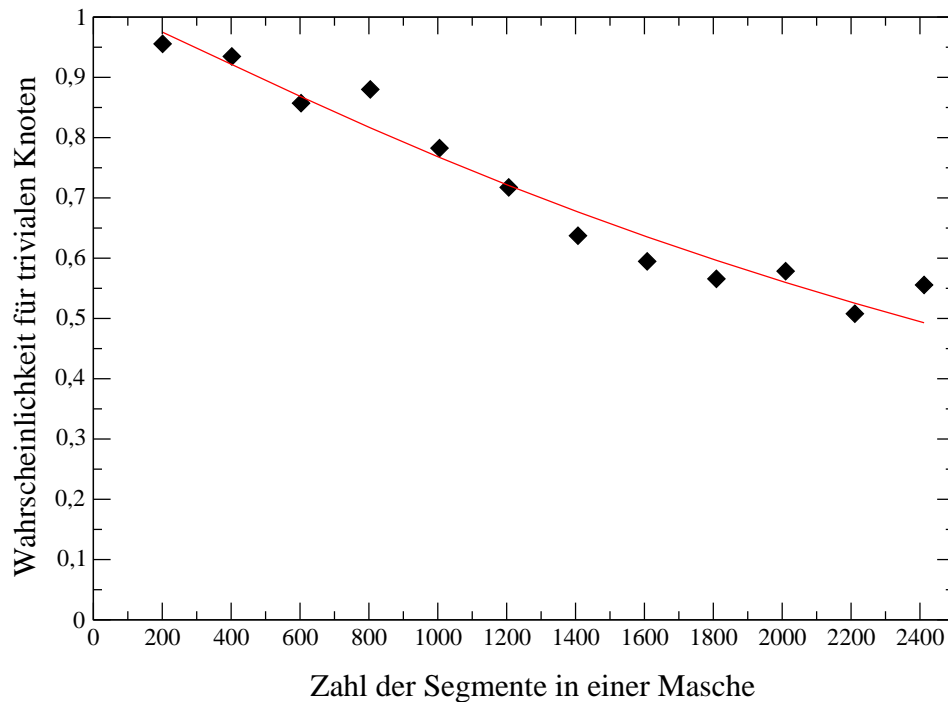


Abbildung 6.1: Wahrscheinlichkeit der Bildung eines trivialen Knotens als Funktion der Länge der Maschen des Netzwerks N200.

6.2 Verschlingungen

In den Tabellen 6.2 und 6.3 ist die Anzahl der Verschlingungen für alle untersuchten Netzwerke in Abhängigkeit von ihrem Verschlingungstyp angegeben. Die Bezeichnungen entsprechen der Standardnotation der Knotentheorie. In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse der in Abb. 5.1 dargestellten Primverschlingungen zusammengefasst, während Tabelle 6.3 die Ergebnisse für die zusammengesetzten Verschlingungen zeigt. Bei diesen bezeichnet die Notation z.B. 3_1 & 0_1 eine Hopf-Verschlingung 2_1^2 , die die Komponenten 3_1 und 0_1 besitzt.

Man erkennt, dass die Hopf-Verschlingung der dominierende Verschlingungstyp für alle Netzwerke bis zur Subkettenlänge 100 ist. Gleichzeitig zeigt sich aber auch, dass deren Zahl für die Netzwerke ab Kettenlänge 81 nicht mehr steigt, sondern leicht zurückgeht. In diesem Bereich beginnen bereits komplexere Verschlingungstypen - insbesondere die zusammengesetzten Verschlingungen - eine wesentliche Rolle zu übernehmen. Dieses Verhalten wurde, wie erwähnt, von Deguchi für Knoten bei Einzelkettensimulationen ebenfalls festgestellt. Für das Netzwerk N200 liegen bereits ein Drittel der Maschen als nicht-triviale Knoten vor. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung komplexer Typen steigt allerdings deut-

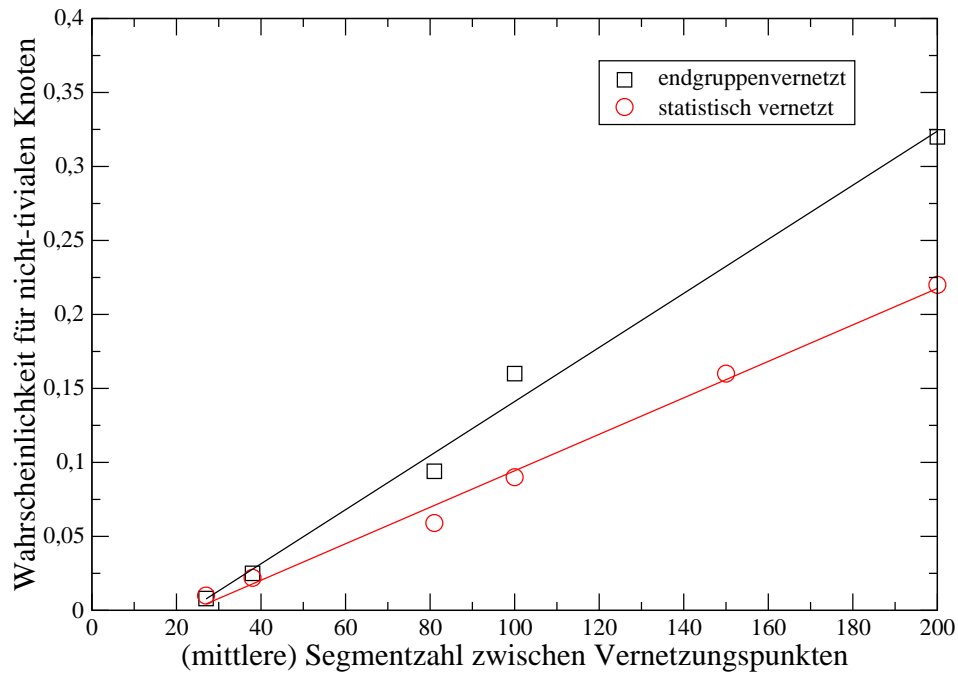


Abbildung 6.2: Wahrscheinlichkeit der Bildung nicht-trivialen Knotens als Funktion der (mittleren) Subkettenlänge für alle untersuchten Netzwerke.

lich stärker an als im Fall der nicht-trivialen Knoten.

Vergleicht man die Zahl der Entanglements zwischen den endgruppenvernetzten und den statistisch vernetzten Systemen, so zeigt sich, dass der Unterschied in der Anzahl der Entanglements bei gleicher Subkettenlänge noch stärker ausgeprägt ist als im Fall der Knoten. Ursache dieses Verhaltens ist, dass die statistischen Netzwerke, wie in Abb. 3.6 dargestellt, viele sehr kurze Maschen ausbilden. Da in diesem Fall beide Maschen einen geringeren Querschnitt besitzen, wirkt sich dieser doppelt auf die absolute Zahl der Entanglements aus.

Um aus den Tabellenwerten Aussagen über die Zahl der gebildeten Entanglements pro Masche zu gewinnen, ist es notwendig, die *Verwendungszahl* einer Masche zu bestimmen. Man betrachte dazu die in Abb. 6.3 dargestellte Verschlaufung. Die Kettenlänge aller dargestellten Netzbögen sei gleich. Das dargestellte System enthält ein Entanglement zwischen den Ketten 3 und 4. Die linke Komponente läßt sich auf drei unterschiedliche Arten in zwei Maschen zerlegen, nämlich in die Maschen aus den Bögen 1-2 und 1-3, 1-2 und 2-3 sowie 1-3 und 2-3. In den ersten beiden Zerlegungen findet man ein Entanglement, während in letzteren Fall zwei Entanglements gezählt werden, da der Bogen 3 Bestandteil beider Maschen ist. Damit in diesem Fall keine Überzählung der Maschen auftritt, ist notwendig, die Zahl der Entanglements mit der Zahl der Verwendungen

Netzwerke	2_1^2	4_1^2	5_1^2	6_1^2	6_2^2	6_3^2	7_x^2	8_x^2	9_x^2
N11	3779	76	4	0	0	1	0	0	0
N27	7439	339	63	2	9	4	10	1	3
N38	13226	1111	160	56	32	41	63	21	11
N81ent	24422	3269	874	223	167	241	491	269	118
N81dis	9521	196	6	0	3	1	1	0	0
N100	20807	2992	885	236	249	276	619	302	227
N200	20276	4148	1358	472	420	431	1317	702	763
S11	2811	54	5	1	1	1	2	0	0
S27	6826	354	36	9	6	4	22	1	4
S38	9171	629	114	32	27	24	44	16	6
S81ent	15237	2004	455	156	156	138	298	122	113
S81dis	5832	95	1	1	1	1	1	0	0
S100	18209	2580	688	180	169	193	479	190	218
S150	17772	3083	942	271	267	308	854	399	384
S200	17393	3495	1089	377	360	379	1158	644	471

Tabelle 6.2: Häufigkeit der einfachsten Primverschlingungen. Alle Verschlingungen mit einer Kreuzungszahl bis zu neun in der minimalen Projektion konnten einem Typ zugeordnet werden.

(*Verwendungszahl*) einer Kette in einer Masche der Zerlegung zu normieren. Aus diesem Grund wurde für alle Ketten des Netzwerks ermittelt, wie oft sie Bestandteil einer Masche der Zerlegung sind. Die mittlere Verwendungszahl ist in Tabelle 6.4 für die untersuchten Netzwerke aufgelistet.

Man erkennt, dass für beide Netzwerktypen diese mit der (mittleren) Subkettenlänge ansteigt. Vergleicht man die mittlere Zahl der Ketten pro Masche für die unimodalen Netzwerke, so findet man [55], dass diese langsam mit der Ausgangskettenlänge ansteigt. Aus diesem Grund sind im Mittel mehr Ketten in einer Masche, wodurch sich die Verwendungszahl erhöht.

Im Fall der statistischen Netzwerke kommt ein weiterer Faktor hinzu. Der in Kapitel 3 dargestellte Algorithmus wählt eine Maschenzerlegung, die kurze Maschen bevorzugt. Da die Gesamtlänge einer Masche beim Einbau einer weiteren Kette bei langen Subketten stärker steigt als bei kurzen, werden bei den großen Netzwerken die kurzen Ketten oft als Bestandteil einer Masche verwendet. Aus diesem Grund steigt deren Verwendungszahl an. Der Mechanismus ist anhand von Abbildung 3.5 in Kapitel 3 zu sehen. Bei S38 bildet sich in der Anzahl der Maschen ein scharfer Peak bei sehr kurzen Maschen sowie eine breitere Verteilung für längere Maschen aus. Um die Summe der Länge aller Maschen zu minimieren, werden in diesem Fall die kurzen Maschen aus dem Peak sehr oft für die Zerlegung verwendet, welches einem Anstieg der Verwendungszahl entspricht.

Netzwerke	$3_1 \& 0_1$	$4_1 \& 0_1$	$3_1 \& 3_1$	$3_1 \& 4_1$	$5_x \& 0_1$	$6_x \& 0_1$	andere
N11	9	0	0	0	0	0	0
N27	109	5	0	0	6	0	0
N38	652	33	6	1	7	0	25
N81ent	3510	875	122	84	184	125	414
N81dis	20	0	0	0	0	0	1
N100	6435	797	316	233	574	229	793
N200	12762	2229	2457	1486	1833	687	2919
S11	7	0	0	0	0	0	0
S27	253	6	0	0	0	0	4
S38	469	48	2	1	0	0	29
S81ent	1760	381	33	38	183	112	169
S81dis	0	0	0	0	0	0	0
S100	3618	559	147	233	595	71	474
S150	6577	1040	533	443	814	420	1497
S200	9067	1729	1020	976	1121	451	2107

Tabelle 6.3: Häufigkeit der einfachsten zusammengesetzten Verschlingungen. Alle Verschlingungen mit einer Kreuzungszahl bis zu elf in der minimalen Projektion wurden einem Typ zugeordnet.

Netzwerk	N11	N27	N38	N81	N100	N200	
Verwendungszahl	2.70	2.90	2.98	3.18	3.23	3.44	
Netzwerk	S11	S27	S38	S81	S100	S150	S200
Verwendungszahl	3.18	3.49	3.62	3.90	4.03	4.06	4.30

Tabelle 6.4: Mittlere Verwendungszahl der endgruppenvernetzten und statistisch vernetzten Systeme.

Bei den endgruppenvernetzten Systemen ist eine Gewichtung der Ketten einer Masche untereinander nicht erforderlich, da die Länge der Subketten für alle gleich ist. Bei den statistischen Systemen hingegen ist nicht nur die Zahl der Verwendungen, sondern auch das Verhältnis der Länge der Subketten einer Masche von Belang. Betrachtet man etwa eine Masche aus einer sehr kurzen und einer sehr langen Kette, so ist es wahrscheinlich, dass das Entanglement räumlich an der langen Kette auftritt. Daher muss die Verwendungszahl noch zusätzlich mit dem Anteil gewichtet werden, die diese Subkette an der Masche hat.

Ein letzter Gesichtspunkt muss bei der Berechnung der Zahl der Entanglements pro Masche untersucht werden. Betrachtet man beispielsweise die in Abb. 5.1 dargestellte Verschlingung 6_1^2 , so besitzt diese sechs Kreuzungen. Im Fall der Hopf-Verschlingung mit zwei

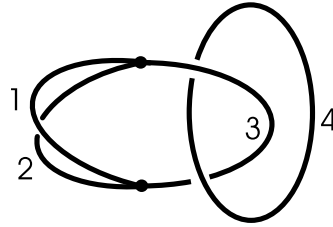


Abbildung 6.3: Einfache Verschlaufung als Beispiel zur Berechnung der Verwendungszahl.

Kreuzungen bildet sich ein Entanglement. Entsprechend kann man den sechs Kreuzungen von 6_1^2 drei physikalische Vernetzungspunkte zuordnen. In dieser Gewichtung würden je zwei Kreuzungen des Entanglements als ein physikalischer Netzpunkt gezählt. Im Gegensatz dazu erhält man eine untere Abschätzung für die Zahl der Entanglements, indem man annimmt, dass auch die höheren Verschlaufungstypen nur einem physikalischen Vernetzungspunkt wie im Fall von 2_1^2 entsprechen.

In Abb. 6.4 ist die Zahl der physikalischen Netzpunkte pro Masche gegen den Gyrationradius der Maschen der Netzwerke N200 und S200 aufgetragen. Dargestellt ist die untere Schranke für die Zahl der physikalischen Netzpunkte - pro Entanglement wurde nur ein physikalischer Netzpunkt gezählt. Die Abbildung zeigt, dass für den Bereich zwischen 25 und 65 Gittereinheiten deren Zahl in beiden Fällen linear mit dem Gyrationradius der Maschen steigt. Die Steigung ist im Fall von N200 allerdings um einen Faktor 1.6 größer.

Der Bereich mit Gyrationradien kleiner als 25 zeigt einen schwächeren Anstieg. In diesem Bereich machen sich die räumlichen Behinderungen bemerkbar, die aufgrund des Eigenvolumens der Monomerwürfel des Bond-Fluktuations-Algorithmus entstehen. Für sehr kleine Maschen liefert der Algorithmus keine genauen Aussagen für die Zahl der Entanglements.

Der gefundene lineare Zusammenhang erscheint für Maschen, deren Topologie noch im Wesentlichen einen einfachen Ring 0_1 darstellt, einleuchtend. Für einen Random Walk, welcher die Konformation der Ketten in einer dichten Schmelze gut beschreibt, wächst der Gyrationradius mit der Wurzel der Subkettenlänge. Da aber die von diesem Ring eingeschlossene Fläche quadratisch mit dem Radius wächst, ergibt sich in diesem Modell ein linearer Zusammenhang in Übereinstimmung mit dem Simulationsergebnis.

Trägt man für dieselben Netzwerke die Wahrscheinlichkeit, eine Verschlaufung zu bilden, gegen den Abstand der Schwerpunkte r_{cm} der Maschen auf, so erhält man das in Abb. 6.5 gezeigte Resultat. Der mittlere Gyrationradius R_G der Maschen dieser Netzwerke beträgt 23.8 im Fall von S200 und 30.1 für N200. Das Abfallen der Wahrscheinlichkeit kann durch die in Gleichung (5.2) vorgestellte Abhängigkeit

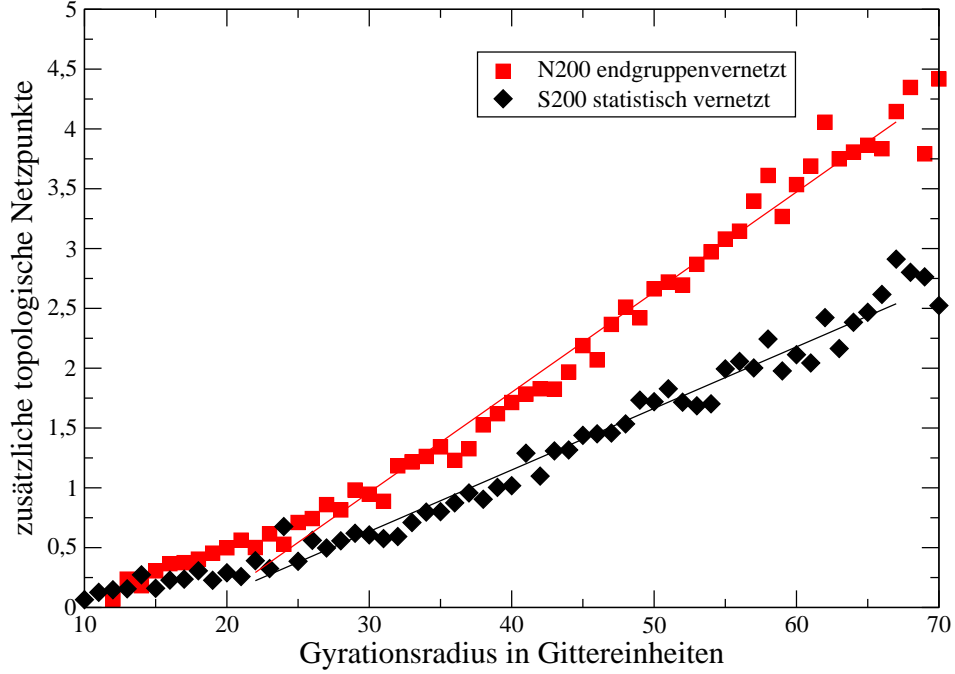


Abbildung 6.4: Anzahl der physikalischen Netzpunkte pro Masche für die Netzwerke N200 und S200 in Abhängigkeit vom Gyrationradius der Maschen.

$$f(r) \approx \alpha \exp\left(-\frac{\alpha r^3}{2 R_L^3}\right). \quad (6.4)$$

beschrieben werden. Die gefundenen Parameter $\alpha \approx 0.4$ und $R_L = 40$ sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von Everaers, der einen Wert von $\alpha \approx 0.6$ fand und dessen Verschlaufungsradius (*linking radius*) R_L ebenfalls im Bereich des Gyrationradius lag. Man erhält damit einen Ausdruck für die funktionale Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit in Gleichung (1.31). Die Parameter der Fits können allerdings nur bedingt miteinander verglichen werden, da Everaers nicht berücksichtigt, dass die Maschenlängen eines Netzwerks, wie in Abb. 3.6 gezeigt, eine Verteilung aufweisen, sondern diese als konstant annehmen. Anhand des in Abbildung 6.5 dargestellten statistisch auswertbaren Teil des Graphen kann man folgern, dass die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Entanglements für $r_{cm} < R_L$ in etwa konstant bleibt und für größere Werte von r_{cm} deutlich abfällt. R_L stellt also ein Maß für den Abstand der Maschen dar, ab dem die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Entanglements zu fallen beginnt.

Die Zahl der zusätzlichen physikalischen Netzpunkte pro Masche ist in Abb. 6.6 gegen die Subkettenlänge aller untersuchten Netzwerke aufgetragen. Man erkennt deutlich die Differenz in der Zahl der Entanglements zwischen den statistisch vernetzten und den

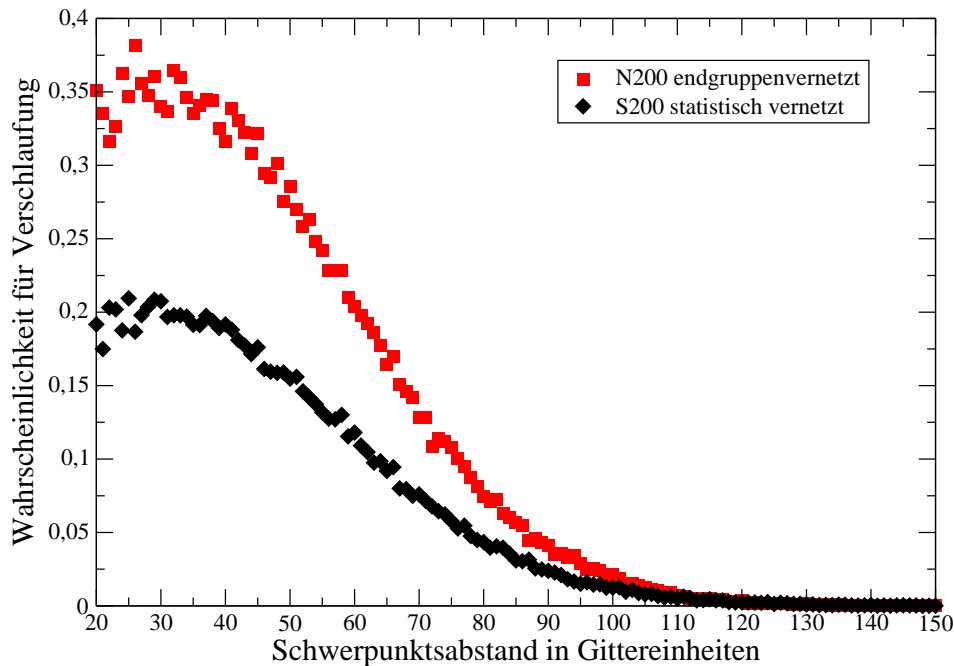


Abbildung 6.5: Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Entanglements zweier Maschen in Abhängigkeit von Abstand ihrer Schwerpunkte, dargestellt für die Netzwerke N200 und S200.

endgruppenvernetzten Systemen. Erstere zeigen über den gesamten Bereich einen linearen Anstieg mit der Kettenlänge, während bei letzteren bis zu Subkettenlängen im Bereich 100 ebenfalls ein linearer Anstieg zu beobachten ist, der sich im weiteren Verlauf etwas abflacht. Die Zahl der Entanglements ist im Fall der endgruppenvernetzten Systeme um mehr als einen Faktor zwei höher als im statistischen Fall.

Desweiteren zeigt die Abbildung den Unterschied, der sich ergibt, wenn man die komplexeren topologischen Entanglements entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren gewichtet. Die mit Kreisen bezeichneten Werte entsprechen den endgruppenvernetzten Systemen mit dieser Gewichtung. Betrachtet man dieselben Systeme und nimmt nur eine einfache Gewichtung der komplexen Entanglements vor, so erhält man die durch Quadrate gekennzeichneten Werte. Ebenso geben die Rauten die gewichteten Punkte der statistischen Netzwerke wieder, während die Dreiecke jedes Entanglement nur als einen physikalischen Netzpunkt zählen.

Der Unterschied aufgrund der Gewichtung ist bei den statistisch vernetzten Systemen auch für große Subkettenlängen nicht stark ausgeprägt. Betrachtet man hingegen die endgruppenvernetzten Systeme, so zeigt sich eine deutlich größere Diskrepanz zwischen beiden Auftragungen. Man erkennt, dass diese Systeme, wie oben dargestellt, aufgrund ihrer längeren mittleren Maschenlänge deutlich mehr komplexe Entanglements ausbilden.

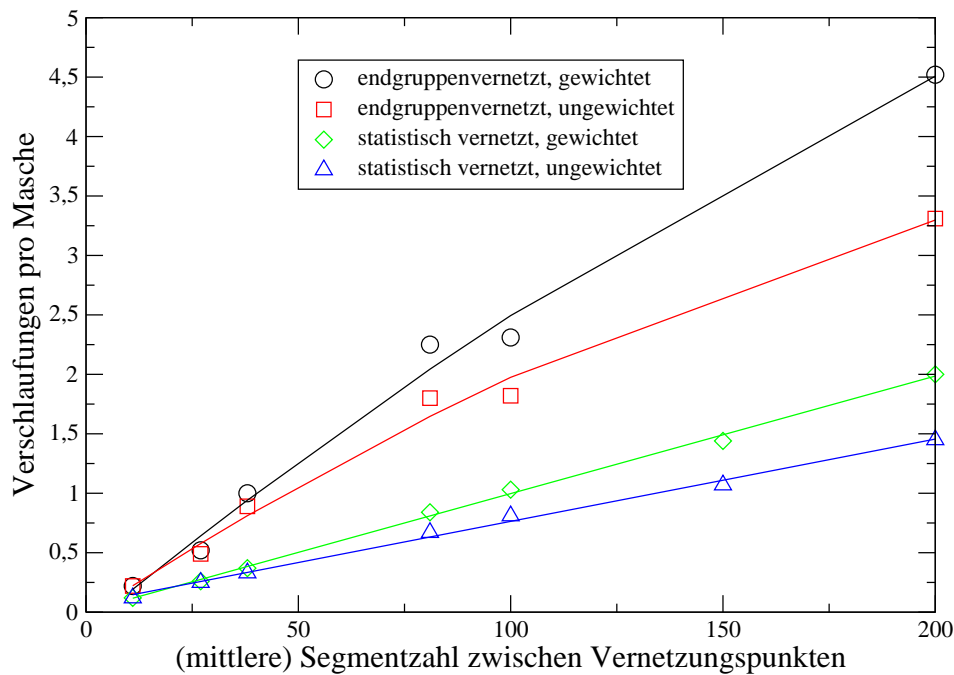


Abbildung 6.6: Mittlere Anzahl von physikalischen Netzpunkten pro Masche in Abhängigkeit von der Subkettenlänge der Netzwerke. Gezeigt sind sowohl die gewichtete als auch die ungewichtete Zahl der Netzpunkte.

Vergleicht man mit der vom Constraint-Junction Modell in Gleichung (1.23) getroffenen Vorhersage eines Anstiegs mit der Wurzel aus der Kettenlänge, so kann dieser für die statistischen Netzwerke nicht bestätigt werden, da sich aus den Simulationen eindeutig ein linearer Zusammenhang ergibt. Betrachtet man die endgruppenvernetzten Systeme, so zeigt der Verlauf der Fitfunktion, dass das Netzwerk N200 einen schwächeren Anstieg zeigt, als es ein lineares Verhalten erwarten lassen würde - der Verlauf entspricht eher dem Wurzelverhalten des Constraint-Junction-Modells. Die Gründe für dieses Verhalten sollen kurz erläutert werden.

Bei allen Netzwerken mit einer Subkettenlänge bis zu 100 konnten mehr als 95% aller Verschlingungen einem Knotentyp zugeordnet werden. Bei den größeren Systemen gelang dies bei etwa 30% der Entanglements nicht. Ein Grund für diesen Umstand liegt darin, dass die Verschlaufungen im Netzwerk nicht in ihrer minimalen Projektion vorliegen, sondern wesentlich mehr Kreuzungen k aufweisen. Mit verschiedenen Algorithmen zur Reduktion [55] konnte diese Zahl erheblich verringert werden. Da die Zahl der Rechenoperationen zur Bestimmung des Homfly-Polynoms aber mit $O(2^k)$ ansteigt, zeigte sich, dass eine Projektion mit mehr als 40 Kreuzungen nicht mehr auszuwerten war. Für die Netzwerke N200 und S200 lagen etwa 10% der Entanglements mit einer Kreuzungszahl größer als 40 vor und wurden daher nicht in die Analyse einbezogen, da sich jeder Verschlingungstyp – auch der unverschlungene Typ 0_1^2 – für diese Maschenpaare ergeben könnte.

Für die verbleibenden 20% der Entanglements, denen kein Typ zugeordnet werden konnte, ist ein weiterer Faktor verantwortlich. Die Referenztabelle für die Homfly-Polynome wurde nur für Primverschlingungen bis zur Kreuzungszahl neun und zusammengesetzte Verschlingungen bis zur Kreuzungszahl elf in der minimalen Projektion aufgestellt, da die Zahl der topologischen Typen bei komplexen Verschlaufungen deutlich ansteigt. Alle Entanglements mit höherem Typ wurden keinem Verschlingungstyp zugeordnet. Weist man beispielsweise allen restlichen Verschlingungen den Kreuzungstyp 10_x^2 zu, erhalten diese verbleibenden 20% eine fünffache Gewichtung in der Anzahl der gebildeten Entanglements. Daher ändert sich die Zahl der Entanglements pro Masche zu etwa sieben pro Masche für N200 und zu etwa vier für S200. Da diese Zahl aber nur *ex negativo* gewonnen werden konnte, wurden auch diese Entanglements von der Analyse ausgenommen. Aus diesem Grund stellen die Zahlen für N200 und S200 in Abb. 6.6 eine untere Schranke dar - es ist anzunehmen, dass das Abflachen des Graphen für N200 auf diesen Umstand zurückzuführen ist und sich auch in diesem Fall ein linearer Anstieg ergibt.

Vergleicht man abschließend die Zahl der physikalischen Netzpunkte mit denen der chemischen Netzpunkte, so ergibt sich folgendes Bild. Die Zahl der chemischen Vernetzer liegt für alle Netzwerke im Bereich von 2500. Da die Zahl der Maschen der Netzwerke im Bereich von 2000 lag, sind in einem Netzwerk mit etwa 1.25 physikalischen Netzpunkten pro Masche in etwa die gleiche Anzahl von chemischen und physikalischen Netzpunkten vorhanden. Entnimmt man Abb. 6.6 die Subkettenlänge, die einer Zahl von 1.25 Entanglements pro Masche entspricht, so ergibt sich, dass dies einem endgruppenvernetzten System einer Kettenlänge 60 bzw. einem statistischen Netzwerk der Subkettenlänge 150 entspricht - der Einfluß beider Arten von Netzpunkten wäre für diese also gleich groß.

Die Abschätzung beruht auf der Annahme, dass alle physikalischen Netzpunkte bei einem Quellungs- oder Deformationsprozess aktiv sind. Dies wird in der Realität nicht der Fall sein, da gegenseitige Abschirmungseffekte zwischen chemischen Vernetzungsstellen und den Verschlaufungen zu erwarten sind.

Um über das Verhältnis der aktiven physikalischen Netzpunkten zu den chemischen Netzpunkten quantitative Aussagen zu erhalten, wurden Quellungsexperimente an den Netzwerken N81, S81 und S200 durchgeführt. Diese Simulationen sollen im folgenden Kapitel beschrieben werden.

Kapitel 7

Simulationen zur Quellung von Netzwerken

7.1 Theoretische Modelle

Die Frage, welchen Beitrag Entanglements zum Quellungsverhalten polymerer Netzwerke liefern, wird in der Forschung bis heute kontrovers diskutiert [97].

Die Annahme, dass diese bei der Dynamik des Netzwerks das selbe Verhalten aufweisen wie chemische Vernetzungsstellen, konnte durch Nicolai *et al.* [98] mit Hilfe dielektrischer Spektroskopie gezeigt werden. Sie verglichen die Dynamik der Entanglements einer Schmelze aus Poly(oxypropylen) (POP), welches ein Dipolmoment parallel zum Rückgrat der Kette besitzt, mit der Dynamik der kovalent gebundenen Vernetzer des endgruppenvernetzten Systems. Es zeigte sich ein identisches dynamisches Verhalten in beiden Fällen. Die Entanglements müssen daher zur Beschreibung polymerer Netzwerke als gleichberechtigt zu den chemischen Vernetzern angesehen werden.

Das erste und bis heute diskutierte theoretische Modell zur Beschreibung der Quellung stammt von Flory und Rehner [99, 100]. Sie berechneten die freie Energie bei der Quellung als Summe eines Beitrags durch die Mischung von Polymer und Lösungsmittel und eines Beitrags, bedingt durch die als affin angenommene Quellung Gauß'scher linearer entropischer Federn, die lediglich durch die chemischen Vernetzungsstellen verbunden sind und deren Verhalten unabhängig von der Konzentration der Ketten ist. Sie erhielten einen Ausdruck der Form

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi \phi_p^2 = \frac{\rho}{M_{rc}} \cdot V_L \cdot \left(\frac{\phi_p}{2} - \phi_p^{1/3} \right), \quad (7.1)$$

der als Flory-Rehner-Gleichung bezeichnet wird. Die Parameter der Gleichung sind der Volumenanteil des Polymers ϕ_p , der Wechselwirkungsparameter χ zwischen Lösungsmittel und Polymer, die Dichte des Polymer ρ , das molare Volumen des Lösungsmittels V_L sowie

die relative Molekülmasse zwischen zwei Vernetzungsstellen M_{rc} . Betrachtet man ein ideales endgruppenvernetztes Netzwerk, so sollte die Netzbogendichte $\nu = \rho/M_{rc}$ exakt der Anzahldichte der Ausgangsketten des Netzwerks entsprechen, da jede Kette genau einer Gauß'schen Feder entspricht. Für hochgequollene Systeme ist die in dieser Abschätzung verwendete affine Netzwerktheorie zur Beschreibung eher ungeeignet, da die Wechselwirkungen der Ketten untereinander gering sein sollten. Eine realistische Abschätzung erhält man mit dem analogen Ausdruck, der mit Hilfe des Phantom-Netzwerk-Modells abgeleitet wird:

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2 = -(\nu - \mu) \cdot V_L \cdot \phi_p^{1/3} \quad (7.2)$$

wobei μ die Molzahl der Netzpunkte pro Volumen im Netzwerk angibt.

Eine weitere wichtige Theorie zur Quellung, die c^* -Theorie von de Gennes [101], versucht eine Abschätzung durch den Vergleich mit einer halbverdünnten Polymerlösung. Die Theorie nimmt an, dass die Konzentration des gequollenen Systems zu der Konzentration c^* proportional ist, die eine Polymerlösung einnimmt, wenn die Ketten nicht mehr unabhängig voneinander sind, sondern beginnen, sich zu überlappen. Die Ketten werden in diesem Bild durch *Blobs* dargestellt, in denen die Ketten sich frei bewegen und die sich nur an den Vernetzungspunkten berühren wie in Abbildung 7.1 dargestellt ist.

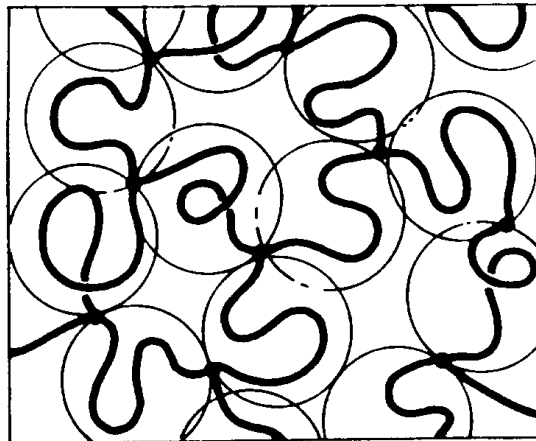


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Struktur eines gequollenen Netzwerks im Bild der c^* -Theorie von de Gennes.

Beiden Theorien ist gemeinsam, dass in einem endgruppenvernetzten System die Netzbogenlänge gleich der Ausgangskettenlänge ist. Die Tatsache, dass Entanglements die Netzbogenlänge verkürzen, wird ignoriert, es wird vielmehr angeführt, dass die Entanglements lediglich die Fluktuationen der Ketten einschränken [102, 103].

Diese Argumentation wird von mehreren Autoren bestritten. Experimentelle Arbeiten zur Quellung von PDMS-Netzwerken [104]-[107] weisen darauf hin, dass deren Quellungs-

verhalten nicht befriedigend mit den klassischen Theorien beschrieben werden kann, sondern dass die zusätzlichen Netzpunkte, die durch Entanglements entstehen, wesentlich das Quellungsverhalten beeinflussen. Patel [105] verglich beispielsweise den Elastizitätsmodul von langkettigen PDMS-Netzwerken mit der Vorhersage des affinen Netzwerkmodells und fand, dass dieses Modell den Modul um einen Faktor 10 unterschätzt.

Numerische Untersuchungen zur Struktur von endgruppenvernetzten Netzwerken wurden von Duering *et al.* durchgeführt [108]. Er simulierte Systeme mit Kettenlängen zwischen $N = 12$ und 100. Er fand, dass der Modul für kleine Kettenlängen befriedigend mit dem Phantom-Netzwerkmodell beschrieben werden kann. Andererseits zeigten die Netzwerke mit $N = 100$ einen Modul, der um einen Faktor 1.9 über dem des affinen Netzwerkmodells lag. Er benutzte die Definition von Kremer [28], der eine Entanglementlänge N_e mit $N_e \approx 35$ definiert, bei der die Dynamik der Polymerketten vom Phantom-Netzwerkmodell abweicht. Duering fand, dass etwa 2.2 Entanglementlängen notwendig sind, damit der Beitrag der Entanglements dem Einfluss der chemischen Vernetzer vergleichbar ist.

Die Simulationen sollen zeigen, ob der Einfluss der Entanglements auch für die hier modellierten Netzwerke nachgewiesen werden kann.

7.2 Implementation

Die im vorigen Kapitel vorgenommene Bestimmung der Zahl der Entanglements sagte einen deutlichen Einfluss auf das Quellungsverhalten bei Netzwerken mit Kettenlängen größer als etwa 150 voraus. In diesem Kapitel sollen daher Simulationen zur Quellung von polymeren Netzwerken durchgeführt werden. Ziel der Simulationen ist es, zu ermitteln, welcher Anteil dieser Entanglements sich als aktive Netzpunkte im Quellungsprozess nachweisen lässt.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wurde die Simulation bis zum Ende des Vernetzungsprozesses durch den Einschluss in der Simulationsbox bei einer Belegungsdichte von $\phi \approx 0.6$ durchgeführt. Dieser Zustand wird im Folgenden als “vernetzt” bezeichnet. Bei Quellungsexperimenten diffundiert Lösungsmittel in das Polymer und bewirkt, dass die Wechselwirkungen der Ketten untereinander abgeschirmt werden. Desweiteren werden temporäre Verhakungen des Netzwerks gelöst, so dass die Ketten durch den entropischen Druck hin zur Gleichgewichtskonformation expandieren.

Dieser Expansion stehen zwei Effekte gegenüber. Zum einen bewirken die chemischen Vernetzer, dass das Netzwerk seine topologische Struktur behält. Andererseits wirken die im letzten Kapitel analysierten Entanglements ebenfalls der Expansion entgegen, da die Ketten sich nicht gegenseitig durchdringen können. Im Gegensatz zum Experiment ist es aber in Simulationen möglich, die Selbstdurchdringung der Ketten zuzulassen. Dies geschieht durch die Erweiterung des in Kapitel 2 dargestellten Bondvektorsatzes.

Die Erweiterung erfolgt durch Hinzufügen der Bondvektoren

$$\mathcal{B}_{quell} = \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_{\pm} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

zu dem gegebenen Satz. \mathcal{P}_{\pm} bezeichne dabei erneut die Menge aller Permutationen und Vorzeichenkombinationen der angegebenen Vektoren. Man erhält insgesamt 128 Vektoren. In diesem neuen Vektorsatz können sich zwei Ketten durchdringen, ohne dass es zu Mehrfachbelegungen der Gitterplätze kommt.

In der Simulation wird das Lösungsmittel durch die leeren Gitterplätze der Simulationsbox modelliert. Das Netzwerk wird dazu in einer wesentlich größeren Box platziert, so dass die Ketten auch im gequollenen Zustand keinen Kontakt mit der Wand haben. Die freien Gitterplätze der neuen Box diffundieren in das Netzwerk ein und bewirken eine Quellung bis zu einem ersten Gleichgewichtszustand. Nachdem der Quellgrad in diesem im Folgenden als “verschlauft” bezeichneten Zustand ermittelt worden ist, werden die Bondvektoren \mathcal{B}_{quell} hinzugefügt, so dass sich die Ketten durchdringen können. Der Quellungsprozess startet erneut, da die topologischen Behinderungen aufgehoben sind und das Netzwerk nun dem Phantomnetzwerk-Modell entspricht. Erneut wird ein im Folgenden als “entschlauft” bezeichneter Zustand erreicht. Das Verhältnis der Quellgrade wird als Maß für den Einfluss der topologischen Behinderungen benutzt.

7.3 Ergebnisse

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, wurde das Netzwerk einem Quellungsexperiment unterworfen und anschließend dessen Ausdehnung gemessen. Als Maß wurde die Ausdehnung über die x-, y- und z-Richtung sowie über mehrere zeitlich voneinander getrennte Konfigurationen gemittelt und anschließend die Zahl der belegten Gitterplätze relativ zur Zahl im vernetzten, ungequollenen Zustand über der Ausdehnung aufgetragen.

Das Ergebnis ist für ein endgruppenvernetztes System der Subkettenlänge 81 in Abb. 7.2 dargestellt. Die innerste Kurve zeigt das Netzwerk in der Simulationsbox, in der es während des Vernetzungsprozesses eingeschlossen war, um eine Belegungsdichte von 0.6 zu gewährleisten. Die mittlere Kurve stellt die Ausdehnung dar, die einem realen System entsprechen würde, in dem sowohl die chemischen Netzpunkte als auch die Entanglements die Expansion behindern. Die äußere Kurve zeigt die Expansion, die das Netzwerk durchführt, wenn durch den erweiterten Bondvektorsatz eine Durchdringung der Ketten ermöglicht wird und nur die chemischen Netzpunkte die Quellung einschränken. Als Maß für die Expansion wurde der Wendepunkt der Kurven in der abfallenden Flanke gewählt. Die Punkte außerhalb dieses Bereichs wurden als fluktuierender Rand des Netzwerks nicht zur Ausdehnung gezählt. Vergleicht man die Ausdehnung des Netzwerks zwischen dem vernetzten Stadium (innerste Kurve) und dem gequollen-verschlauften Stadium (mittlere Kurve), so ergibt sich ein Verhältnis von 1.95. Nach dem Erlauben der Kettendurchdringung quillt das Netzwerk um einen zusätzlichen Faktor 1.12, verglichen mit dem

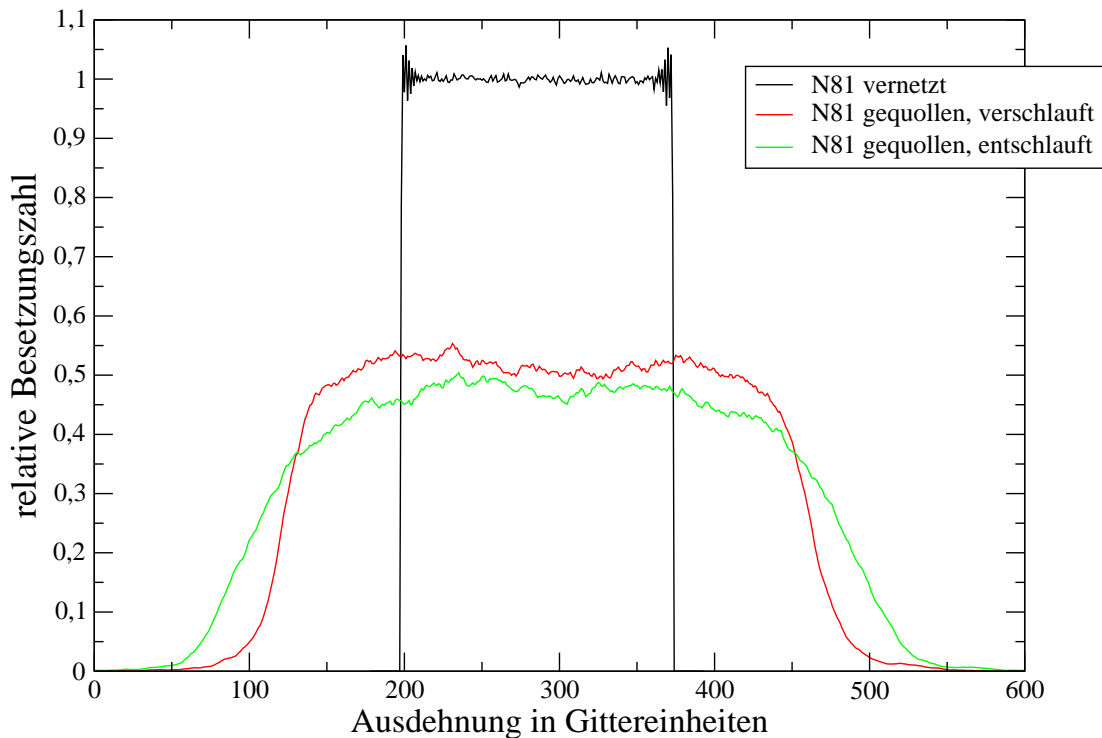


Abbildung 7.2: Profil des endgruppenvernetzten Netzwerks N81 im vernetzten, verschlaulten und entschlaulten Zustand.

verschlaulten Zustand. Die gesamte Ausdehnung zwischen dem entschlaulten und dem vernetzten Stadium beträgt 2.18.

Die Werte zeigen, dass für ein Netzwerk dieser Ausgangskettenlänge die chemischen Vernetzer deutlich stärker den Quellungsprozess beeinflussen als die Entanglements, wobei deren Beitrag nicht vernachlässigbar ist.

In Abb. 7.3 sind die Ergebnisse für das Netzwerk S81 mit gleicher mittlerer Subkettenlänge gezeigt. Wie im ersten Fall erkennt man innen die Ausdehnung im vernetzten Zustand, in dem mittleren Profil den gequollenen, aber noch verschlaulten Zustand und im äußeren Profil den entschlaulten Zustand. Bildet man erneut das Verhältnis der Ausdehnungen und vergleicht mit den Ergebnissen für das endgruppenvernetzte System, so erhält man ein überraschendes Resultat. Das Verhältnis zwischen dem gequollen-verschlaulten und dem vernetzten Zustand beträgt 1.76, das Verhältnis zwischen dem entschlaulten und dem verschlaulten Zustand 1.27 und das zwischen dem entschlaulten und dem vernetzten Zustand 2.24.

Das Ergebnis zeigt, dass das statistisch vernetzte System stärker in seiner Quellung behindert wird als das endgruppenvernetzte System. Dies ist insofern erstaunlich, als man in Abb. 6.6 erkennt, dass die Zahl der Entanglements pro Masche bei N81 etwa zwei beträgt, während diese bei S81 nur bei etwa 0.7 liegt. Die fast dreimal größere Zahl von

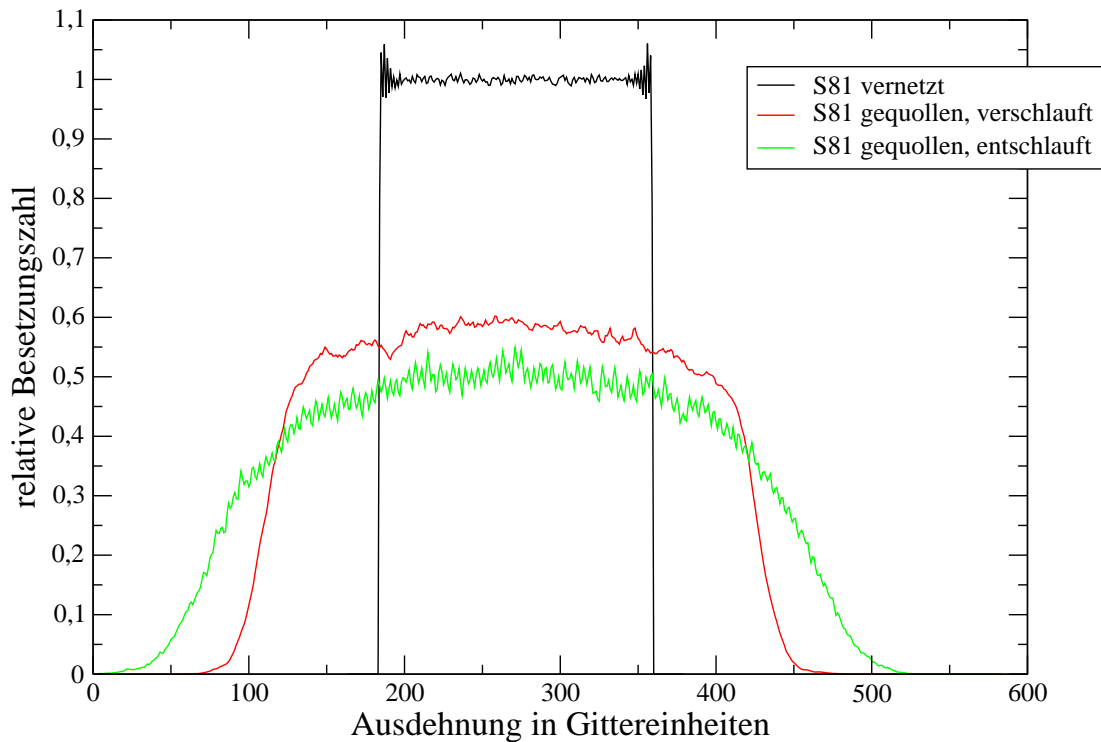


Abbildung 7.3: Profil des statistisch versetzten Netzwerks S81 im vernetzten, verschlauften und entschlauften Zustand.

Entanglements bei N81 sollte also auch zu einer stärkeren Einschränkung der Quellung führen. Tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall.

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann anhand von Abb. 7.4 gegeben werden. Die Abbildung zeigt die Verteilung der Maschen in den Netzwerken N81 und S81 in Analogie zu Abb. 3.6. Man erkennt einen großen Anteil von sehr kurzen Maschen im Fall von S81. Man kann daher annehmen, dass in diesem Fall Inhomogenitäten im Netzwerk entstehen, da sich lokale Cluster von sehr kurzen Ketten ausbilden. Diese kurzen Maschen formen wenige enge Entanglements, so dass sich deren Struktur bei der Quellung kaum aufweiten kann. Zwischen diesen Bereichen existieren stark verschlufte Bereiche, die von den langen Maschen von S81 herrühren. Im Fall der Quellung ohne Selbstdurchdringung quellen diese aufgrund der Entanglements ebenfalls nur in geringem Maße.

Erlaubt man die Selbstdurchdringung, so lösen sich die engen Entanglements der lokalen Cluster und bewirken ein Nachquellen der mit diesen verbundenen Maschen. Zusätzlich lösen aber die stark verschlufte Bereiche zwischen den lokalen Clustern ihre Verschlaufungen auf und bewirken ein deutliches Nachquellen, das den größeren Quellgrad von S81 im entschlauften Zustand im Vergleich zu N81 erklärt. Die lokale Struktur der Netzwerke wirkt sich also stärker auf das Quellungsverhalten aus als die durchschnittliche Zahl der Entanglements.

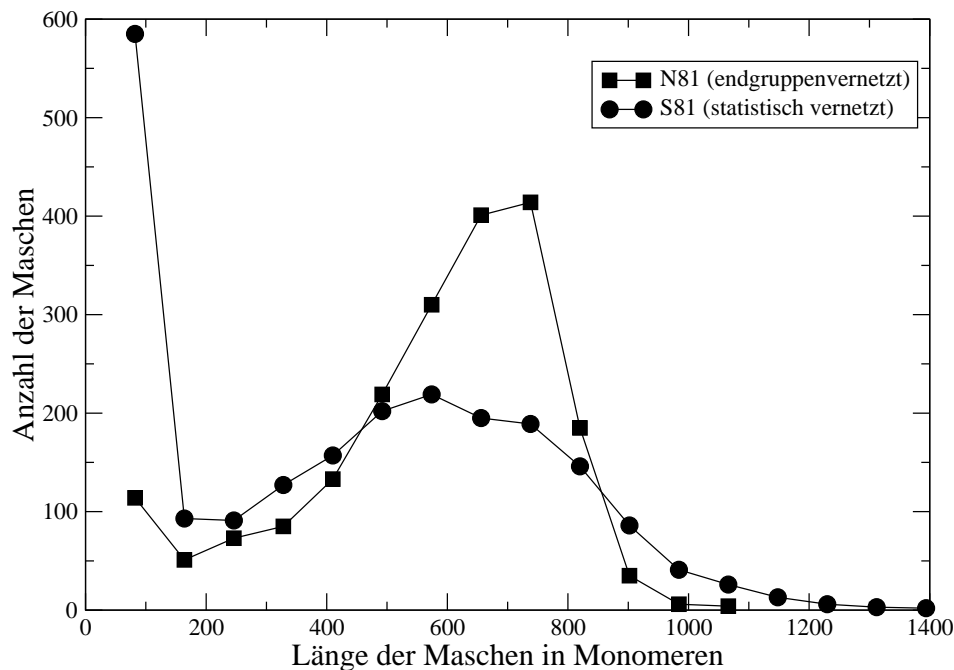


Abbildung 7.4: Verteilung der Maschenlängen für die Netzwerke N81 und S81.

Betrachtet man die in den Tabellen 6.2 und 6.3 angegebene Zahl der Entanglements, die trotz der erlaubten Selbstdurchdringung auch im entschlaufenen Zustand zu detektieren sind, so stellt man fest, dass sich sowohl für N81 also auch für S81 72% der Entanglements gelöst haben, während 28% im Netzwerk erhalten blieben. Diese 28% können also als eine Untergrenze angesehen werden, welcher Anteil der Entanglements durch die chemischen Vernetzer und andere Entanglements abgeschirmt wird. Da dieser Anteil aber für beide Arten von Netzwerken gleich ist, kann unterschiedlich starke Abschirmung für den oben beschriebenen Effekt nicht verantwortlich sein.

Schließlich soll durch den Vergleich der Ergebnisse zur Quellung von S81 und S200 noch eine Aussage bezüglich der Änderung des Verhältnisses zwischen chemischen und physikalischen Vernetzern bei unterschiedlichen Subkettenlängen gewonnen werden.

In Abb. 7.5 ist das Quellungsexperiment für das Netzwerk S200 dargestellt. Die Verhältnisse der Ausdehnungen ändern sich im Vergleich zu S81 deutlich: Das Verhältnis zwischen dem verschlaufenen und dem vernetzten Zustand beträgt nur noch 1.6, während das Verhältnis zwischen dem entschlaufenen und dem verschlaufenen Zustand auf 1.51 ansteigt. Zwischen dem entschlaufenen und dem vernetzten Zustand steigt der Wert auf 2.42.

Das Ergebnis entspricht einem deutlich gestiegenen Einfluss der physikalischen gegenüber den chemischen Netzpunkten. Das Weiterquellen nach dem Ermöglichen der Kettendurchdringung ist etwa gleich stark wie die Expansion zwischen vernetztem und verschlaufenem Zustand. Da diese Ergebnisse für ein Netzwerk gewonnen wurden, das in der Natur einem

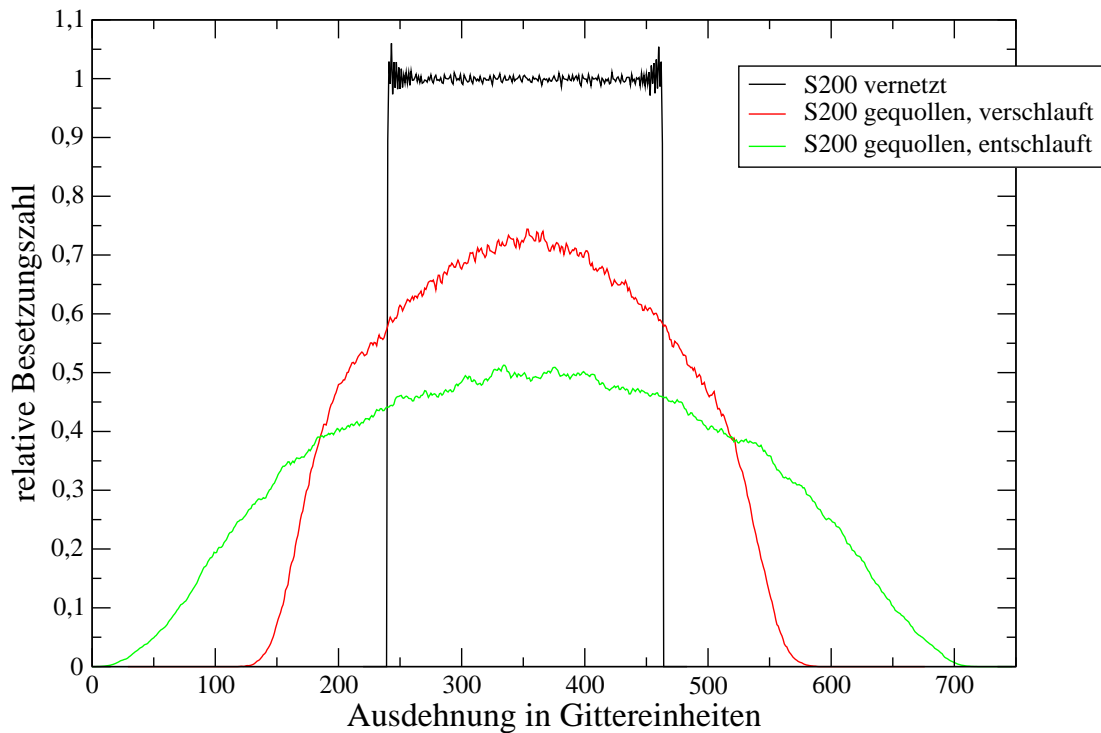


Abbildung 7.5: Profil des statistisch vernetzten Netzwerks S200 im vernetzten, verschlaupten und entschlaupten Zustand.

stramm vernetzten Gummi entspricht, zeigt die Simulation, dass die Zahl der aktiven physikalischen Netzpunkte die Zahl der chemischen Netzpunkte bei den in der Anwendung üblichen Gummis deutlich übersteigt.

Das Ergebnis wird durch Messungen von Kawamura *et al.* [109] bestätigt, die Röntgenuntersuchungen an gequollenen PDMS-Netzwerken durchführten. Das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts der Polymere variierte dabei zwischen 2850 und 184 000, also über einen sehr weiten Bereich. Sie fanden, dass schon für Ausgangsketten mit $M_n \approx 20\,000$ die Struktur der Netzwerke durch die physikalischen Netzpunkte dominiert wird. Da dieser Bereich in etwa einer Kettenlänge von 300 Monomeren entspricht, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, da die in den Simulationen verwendeten Kuhnschen Segmente mehreren Monomeren einer realen Ketten entsprechen.

Die Resultate können ebenfalls mit den oben dargestellten Ergebnissen von Duering verglichen werden. Er fand einen vergleichbaren Einfluss von chemischen und topologischen Netzpunkten für Kettenlängen mit $N \approx 100$, welches angesichts der unterschiedlichen Simulations- und Auswertemethoden eine gute Übereinstimmung dargestellt.

Wie in Kapitel 1 dargestellt wurde, beschreiben die klassischen Theorien zur Quellung und Deformation von Netzwerken Entanglements lediglich durch einen Parameter wie der Flory-Nummer. Anhand der dargestellten Ergebnisse zeigt sich, dass dieses Vorgehen für

endgruppenvernetzte Systeme, die eine vergleichsweise homogene Verteilung der Vernetzer besitzen, eine brauchbare Näherung darstellt. Versucht man das Verfahren jedoch auf statistisch vernetzte Systeme anzuwenden, die ja den weitaus größten Teil der in der Industrie eingesetzten Gummis darstellen, und die auch häufig zum Test der theoretischen Modelle benutzt werden, so muss der Aussagewert dieses Parameters stark bezweifelt werden. Er kann zwar empirisch die Stärke des Beitrags der Entanglements beschreiben, eine tatsächliche Aussage über deren Zahl ist mit diesen theoretischen Modellen nicht möglich.

Kapitel 8

Simulationen zur Deformation

Der in den bisherigen Kapiteln verwendete Algorithmus erlaubt lediglich die Simulation athermischer, also rein entropischer Vorgänge. Bei endlichen Temperaturen treten jedoch inter- und intramolekulare Kräfte auf, die bei der Simulation der Deformation des Netzwerks Berücksichtigung finden sollen. Die Frage, welche Rolle diese sogenannten energetische Beiträge beim Deformationsverhalten von polymeren Netzwerke spielen, ist bis heute nicht abschließend geklärt.

Die klassischen statistischen Theorien zur Deformation von Netzwerken beschreiben diese ausschließlich durch strukturelle und entropische Effekte. Vergleicht man das Ergebnis mit experimentellen Ergebnissen von schwefelvernetztem Naturkautschuk, so erhält man das in Abb. 8.1 gezeigte Bild [25]. Dargestellt ist die Spannung über dem Dehngrad λ . Wie in Kapitel 1 dargestellt, können diese Theorien, deren Verlauf durch die durchgezogene Linie symbolisiert wird, die experimentellen Ergebnisse gut reproduzieren, allerdings tritt für kleine Deformationen ein Unterschätzen der Spannung auf, wie man in der Abbildung erkennen kann. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz liegt darin, dass der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen, also der van-der-Waals-Anziehung der Ketten, in diesen Modellen vernachlässigt wird. Die Simulation ermöglicht es, das selbe Zug-Dehnungsexperiment mit und ohne Berücksichtigung dieses festkörperelastischen Beitrags durchzuführen. Ein Vergleich sollte Hinweise darauf geben, ob die Überhöhung der Spannung in diesem Bereich auf energetische Effekte zurückzuführen sein kann.

8.1 Implementation der Wechselwirkung

Beschrieben wird die van-der-Waals-Wechselwirkung üblicherweise durch eine empirische Näherung, das Lennard-Jones Potential V_{LJ} . Es ist gegeben durch

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \frac{\varepsilon}{2} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8.1)$$

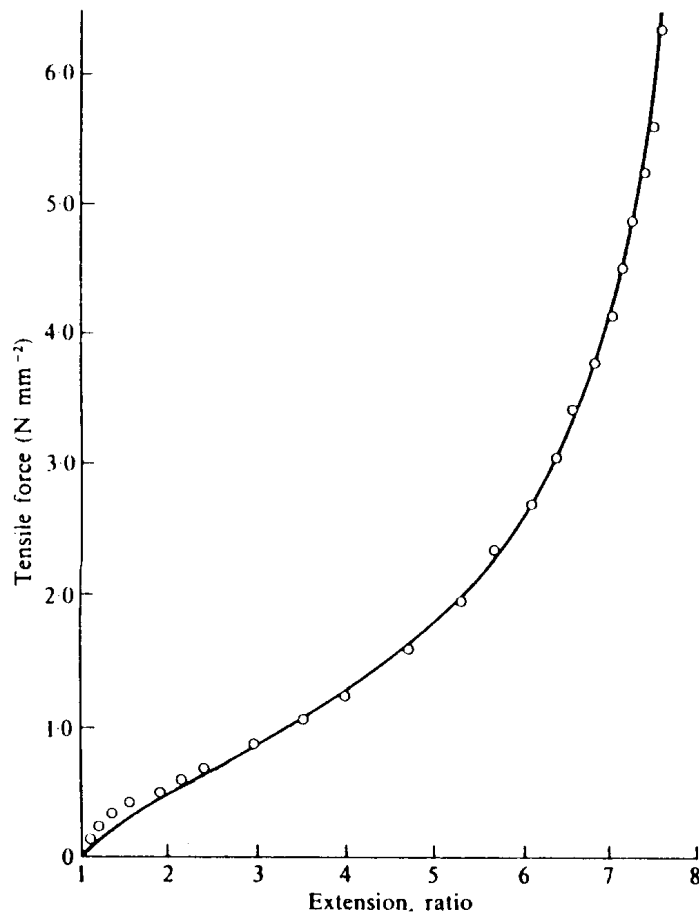


Abbildung 8.1: Vergleich der klassischen Theorien zur Dehnung polymerer Netzwerke (durchgezogene Linie) mit den mit Kreisen markierten Messpunkten.

mit dem Abstand r_{ij} der Atome i und j , dem Gleichgewichtsabstand r_0 und dem Parameter ε zur Normierung der Energie.

Die Umsetzung des Metropolis-Algorithmus bedingt, dass vor jedem Sprung die potentielle Energie des Monomers vor und nach dem Sprung in einem bestimmten Umfeld des Monomers berechnet wird, und die sich ergebende Energiedifferenz δH in Gleichung (2.9) eingesetzt wird. Der Algorithmus muss also mit Hilfe von Vektoren zu den benachbarten Gitterplätzen die Potentiallandschaft möglichst genau abtastern. Da dieses Verfahren den Algorithmus deutlich verlangsamt, wurden in der Literatur verschiedene Vereinfachungen des Potentials diskutiert. Häufig wird der attraktive Teil des Potentials durch eine Stufenfunktion

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} -\alpha & : r < r_0 \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (8.2)$$

mit den Anpassparametern r_0 und α angenähert, während der repulsive Anteil durch die Selbstvermeidung der Ketten simuliert wird. Zusätzlich wird in Gitteralgorithmen die Wechselwirkung häufig nur entlang ausgewählter Richtungen berücksichtigt. So zeichnen beispielsweise Baschnagel *et al.* [110], die ebenfalls den Bond-Fluktuations-Algorithmus verwenden, den Bondvektorsatz $\mathcal{P}_\pm[3,0,0]$ energetisch gegenüber allen anderen aus, um die Erstarrung von Schmelzen beim Glasübergang zu simulieren. Die Beschränkung auf sechs bevorzugte Richtungen bewirkt eine deutliche Reduzierung des Rechenaufwands, es ist allerdings fraglich, ob diese Vereinfachung nicht zu einer artifiziellen Strukturierung der Schmelze führt.

Lay *et al.* [111] verwenden ebenfalls den Bond-Fluktuations-Algorithmus, betrachten die Wechselwirkung aber mit allen Vektoren bis zu einem Monomerabstand von $\sqrt{6}$. Die Anzahl der zu betrachtenden Vektoren steigt gegenüber Baschnagel damit auf 24. Bei ihren Simulationen von AB-Diblock-Copolymerschmelzen und Netzwerken wird lediglich eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Monomerarten A und B betrachtet. Auch Pütz [54] und Kopf [112] betrachten ausschließlich den repulsiven Teil der van-der-Waals-Wechselwirkung, um die Selbstvermeidung bei MD-Simulationen zu ermöglichen. Hapke *et al.* [113] sowie Yamamoto [114] verwenden zur Simulation von polymeren Einzelketten das gesamte Lennard-Jones-Potential, führen allerdings einen cut-off Radius von $r = 2.5r_0$ zur Begrenzung der Rechenzeit ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Abrastern der Umgebung in Form des Vektorsatzes

$$\mathcal{B} = \mathcal{P}_\pm \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_\pm \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_\pm \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_\pm \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_\pm \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup \mathcal{P}_\pm \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

in die Simulation eingebaut. Dieser Vektorsatz entspricht allen Gittervektoren mit einer Länge kleiner oder gleich drei Gittereinheiten. Als Parameter werden $\varepsilon = 1$ und $r_0 = 1.1a$ mit a als Einheit des Gitters angenommen. Diese Werte erwiesen sich bei Simulationen zum Verhalten von Polymerschmelzen bei endlicher Temperatur als gut geeignet, die physikalischen Vorgänge zu beschreiben [115, 116]. Im Gegensatz zu der Arbeit von Lay *et al.* [111], die zur Modellierung lediglich 24 Vektoren zulassen, ergibt die hier vorgenommene Wahl einen Satz von 96 möglichen Vektoren.

Die Temperatur T der Simulation wird durch Angabe der dimensionslosen und auf die Energieeinheit ε normierten Parameters

$$\beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (8.3)$$

festgelegt. Ohne Einschränkung kann $\varepsilon = 1$ gewählt werden. Die Bestimmung eines geeigneten Wertes für β wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

8.2 Bestimmung der inversen Temperatur β

Die thermischen Simulationen zur Deformation polymerer Netzwerke sollen die Bedingungen nachstellen, die bei Raumtemperatur herrschen. Betrachtet man sehr hohe Temperaturen, so ist die thermische Energie der Monomere wesentlich höher als die Energieabsenkung durch die van-der-Waals-Wechselwirkung. Diese ist daher im sogenannten athermischen Grenzfall zu vernachlässigen. Bei niedrigen Temperaturen werden die Ketten durch die Anziehung eingefroren - das Polymer geht in den Glaszustand über.

Es gilt in der Literatur als etabliert, dass Gummi bei Raumtemperatur seinen *thermodynamischen Inversionspunkt* bei etwa 10% Dehnung besitzt [25]. Dies bedeutet, dass das Polymer bei Raumtemperatur gegenüber dem athermalen Zustand um etwa 10% komprimiert ist. Bei einem Dehngrad von $\lambda \approx 1.1$ kompensiert sich die Dehnung gerade mit der Kompression durch die van-der-Waals-Wechselwirkung. Um einen realistischen Wert für β zu erhalten, wurde analog zu den im letzten Kapitel beschriebenen Simulationen zur Quellung die Ausdehnung des Netzwerks bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Da die Deformationsexperimente an statistischen Systemen durchgeführt werden sollten, wurde repräsentativ das Netzwerk S81 untersucht. Die Kettenlänge 81 wurde als Kompromiss zwischen maximaler Kettenlänge und der notwendigen Rechenzeit gewählt, da die Einbindung der van-der-Waals-Wechselwirkung die Simulationsdauer etwa um den Faktor drei verlängert. Ausgangspunkt ist wiederum der Zustand, in dem das Netzwerk vernetzt in den Simulationskubus eingeschlossen ist. Wie in Kapitel 7 wurde das System in einer deutlich größeren Simulationsbox platziert. In diesem Fall wurde aber das Netzwerk bei fünf verschiedenen Temperaturen relaxiert, die den Werten $\beta = 0.0, 0.1, 0.15, 0.2$ und $\beta = 0.3$ entsprechen. Der Wert $\beta = 0.0$ entspricht dem athermalen Grenzfall. Simulationen von Wittkop und Hölzl [115, 116] zeigten, dass für Schmelzen ein Glasübergang im Bereich von $0.2 < \beta < 0.3$ zu erwarten ist.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 8.2 dargestellt. Aufgetragen ist die relative Besetzungszahl gegen die Ausdehnung des Netzwerks. Die Kurve für $\beta = 0.0$ ist identisch mit der Kurve des verschlauften Zustandes in Abb. 7.3. Man erkennt, dass mit steigendem β der entropische Druck gegenüber der Anziehung der Ketten mehr und mehr an Wirkung verliert. Für $\beta = 0.3$ existiert keine Ausdehnung gegenüber der Schmelze, das Netzwerk ist zum Glas erstarrt. Für diesen Wert erkennt man die Bildung eines deutlich dichter gepackten äußeren Bereichs. Verantwortlich dafür ist die Endlichkeit der Ausdehnung des Netzwerks. Die Monomere im Inneren des Kubus erfahren von allen Seiten eine etwa gleich starke anziehende Kraft, können sich also relativ frei bewegen. Geraten sie jedoch an den Rand, so ist diese Symmetrie aufgehoben, und sie spüren lediglich die starke rückhaltende Kraft, die die Ausdehnung unterbindet.

Mit Hilfe des experimentellen Ergebnisses für den thermodynamischen Inversionspunkt kann der Wert für β , der in der Simulation verwendet wird, geeicht werden. Vergleich man die Ausdehnung des Profils mit $\beta = 0.0$ mit dem für $\beta = 0.1$, so zeigt sich, dass dieses

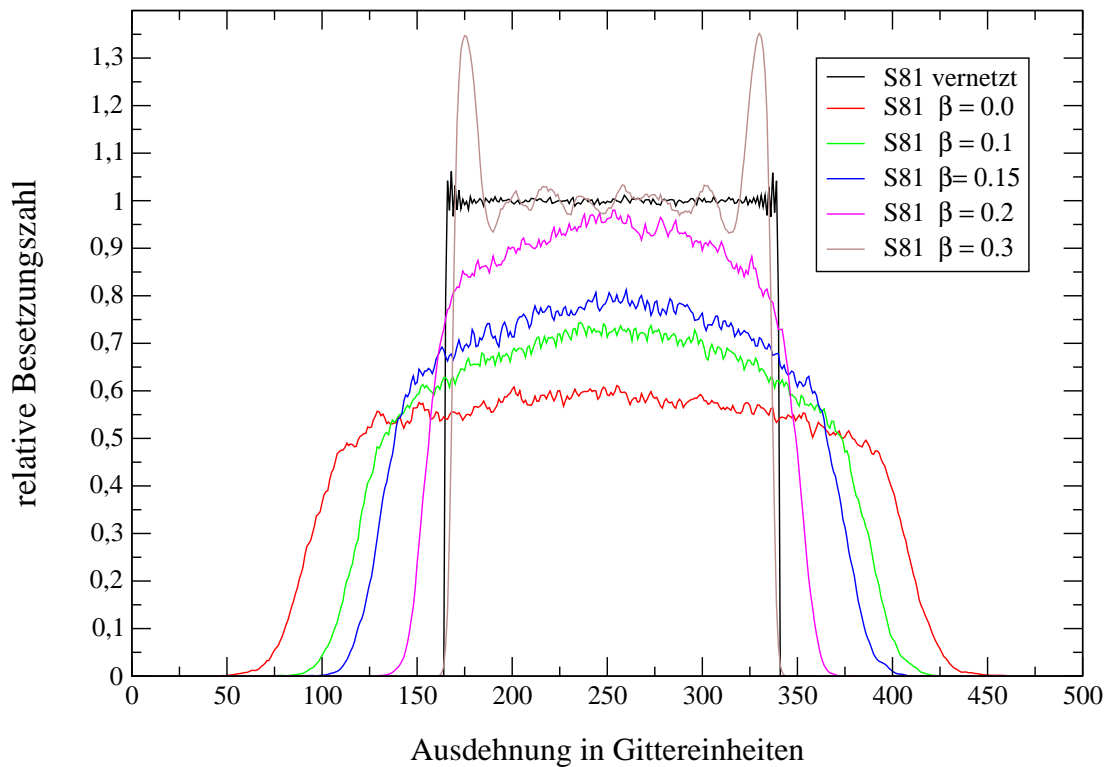


Abbildung 8.2: Profile der Ausdehnung des Netzwerks S81 für unterschiedliche Temperaturen.

eine Kontraktion von 13% erfahren hat. Simulationen mit $\beta = 0.1$ geben also den experimentell gefundenen thermodynamischen Inversionspunkt gut wieder. Aus diesem Grund wurden die Simulationen zur Deformation für $\beta = 0.0$ und $\beta = 0.1$ durchgeführt, um den Unterschied im Deformationsverhalten zwischen dem athermalen Grenzfall, in dem nur die Entropie rücktreibend wirkt, und der Dehnung bei Raumtemperatur zu ermitteln.

8.3 Theorien zum elastischen Beitrag bei der Deformation

Die Frage, in welcher Form die energetische Kraft f_e zur experimentell gemessenen Kraft f bei der Deformation beiträgt, ist bis heute in der Literatur umstritten. Dass ein solcher Beitrag existiert, ist allgemein akzeptiert, Dissens besteht aber insbesondere bei der Frage, ob im Verhältnis f_e/f der Beiträge die van-der-Waals-Wechselwirkung zu vernachlässigen ist.

Ausgangspunkt einer thermodynamischen Beschreibung einer uniaxialen Deformation [25] ist der erste Hauptsatz:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (8.4)$$

Kombiniert man diesen mit dem zweiten Hauptsatz für einen reversiblen Prozess:

$$TdS = \delta Q, \quad (8.5)$$

so erhält man

$$dU = TdS + \delta W. \quad (8.6)$$

In einer ersten Näherung wird in dem System vorausgesetzt, dass sich das Volumen des Netzwerks bei der Deformation nicht ändert, die Beziehung

$$\delta W = f dl - p dV \quad (8.7)$$

sich also zu

$$\delta W = f dl \quad (8.8)$$

mit der Länge l der Probe in Deformationsrichtung vereinfacht.

Betrachtet man die Änderung der *freien Energie* $F = U - TS$ bei konstanter Temperatur

$$dF = dU - TdS \quad (8.9)$$

und setzt Gl. (8.6) in diese ein, ergibt sich

$$dF = \delta W, \quad (8.10)$$

die Änderung der freien Energie in einem isothermen reversiblen Prozess ist also gleich der Arbeit, die am System geleistet wird.

Die Kraft f ist in in dieser Näherung also gegeben durch

$$f = \left(\frac{\partial W}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V}. \quad (8.11)$$

Setzt man (8.9) in diese Gleichung ein, so lässt sich die Kraft in einen energetischen Anteil f_e und einen entropischen Anteil f_s separieren:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V}}_{f_e} - T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}}_{f_s}. \quad (8.12)$$

Bildet man das totale Differential der freien Energie

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (8.13)$$

und setzt die Gleichungen (8.6) und (8.8) in diese Beziehung ein, so erhält man

$$dF = f dl - SdT. \quad (8.14)$$

Partielle Differentiation ergibt

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,V} = f; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{l,V} = -S. \quad (8.15)$$

Setzt man dies in die Maxwell-Relation

$$\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{l,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,V} \quad (8.16)$$

ein, erhält man

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}. \quad (8.17)$$

Setzt man schließlich dies in (8.12) ein, so ergibt sich

$$f_e = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}. \quad (8.18)$$

Das Verhältnis f_e/f lässt sich in der kompakten Form

$$\frac{f_e}{f} = -T \left[\frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T} \right]_{l,V} \quad (8.19)$$

schreiben.

Gleichung (8.18) basiert ausschließlich auf thermodynamischen Überlegungen und benötigt keine Modellannahmen für das thermodynamische Potential, das die Deformation beschreibt.

Flory stellte 1969 das Rotational-Isomeric-State-Modell vor [117], in dem er versuchte, den energetischen Beitrag zur Rückstellkraft auf Änderungen der Verteilungen der Kettenkonformationen auf die *trans*-, *gauche*- und *cis*-Lagen des Rotationspotentials einer Polymerkette zurückzuführen. Flory postuliert in diesem Modell, dass sich die van-der-Waals-Energie der Ketten bei der Deformation nicht ändert. Die van-der-Waals-Anziehung

der Ketten darf also in diesem Modell keinen Beitrag zur rücttreibenden Kraft bei der Deformation leisten.

Bei Deformationen unter Volumenkonstanz ergibt sich in diesem Modell für den energetischen Anteil die einfache Beziehung

$$\left(\frac{f_e}{f}\right)_{V,T} = T \frac{d \ln \langle r^2 \rangle_0}{dT}, \quad (8.20)$$

mit dem mittleren quadratischen Kettenendenabstand $\langle r^2 \rangle_0$ im undeformierten Zustand. Durch die temperaturabhängigen Änderung der Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Lagen des Rotationspotentials eingenommen werden, ergeben sich Änderungen in $\langle r^2 \rangle_0$, die für jedes Polymer aufgrund von Messungen des Potentialverlaufs angegeben werden können.

Die in dieser Herleitung angenommene Volumenkonstanz der Messungen ist bei realen Experimenten nur mit großen Aufwand zu realisieren [118]. Aus diesem Grund werden Messungen zumeist bei konstantem Druck durchgeführt. In diesem Fall benötigt man jedoch ein thermodynamisches Potential zur Herleitung der entsprechenden Beziehung. Flory benutzte den in Gleichung (1.14) angegebenen Ausdruck für die freie Energie im Phantom-Netzwerk-Modell und erhielt so für den energetischen Anteil [119]

$$\left(\frac{f_e}{f}\right)_{p,T} = T \frac{d \ln \langle r^2 \rangle_0}{dT} + \frac{2\phi T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \quad (8.21)$$

mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\phi = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$.

Für große Dehngrade gehen die Resultate für konstanten Druck und konstantes Volumen ineinander über und betragen etwa 10% der gesamten rücttreibenden Kraft f . Der Wert für den energetischen Anteil ist in diesem Fall konstant und hängt im Wesentlichen davon ab, ob die trans-Lage, die bei hochversteckten Polymeren mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen wird, energetisch höher oder niedriger als die gauche-Lage ist, die bei einem unverstreckten Polymerknäuel mit größerer Wahrscheinlichkeit angenommen wird.

Messungen mit Polyethylen bestätigen diese Tendenz [23]. Die trans-Lage ist bei diesem Polymer energetisch gegenüber der gauche-Lage begünstigt, so dass sich für große λ ein negativer Beitrag für f_e/f ergibt - der energetische Beitrag unterstützt also die Expansion des Polymers.

Betrachtet man andererseits Messungen, die den energetischen Anteil der Zug-Dehnungskurve bei verschiedenen Temperaturen bestimmen, so zeigt sich ein deutlicher Widerspruch des Modells zum Experiment [120]. Während das Flory-Modell eine Verringerung des energetischen Anteils mit sinkender Temperatur voraussagt, zeigt das Experiment im Gegensatz dazu einen deutlichen Anstieg. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung, deren Beitrag bei geringen Temperaturen steigen sollte, nicht zu vernachlässigen ist.

Mit Hilfe von Simulationen zur Dehnung von Polymeren soll untersucht werden, ob die van-der-Waals-Wechselwirkung einen signifikanten Beitrag zu f_e liefern kann. Die Simulationen werden ohne Berücksichtigung der Rotationspotentiale eines realen Polymers durchgeführt, so dass kein Beitrag aufgrund der Rotationsisomeren vorhanden ist. Insbesondere soll geklärt werden, ob das Flory'sche Paradigma der Dehnungsunabhängigkeit des Beitrags der van-der-Waals-Wechselwirkung bestätigt oder widerlegt werden kann.

8.4 Modellierung der Deformation

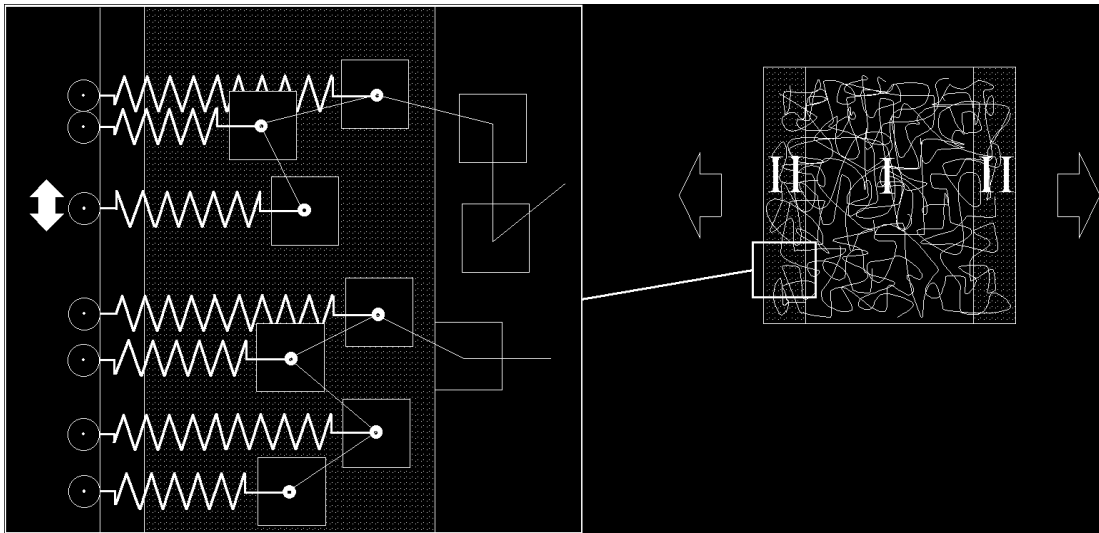


Abbildung 8.3: Prinzipskizze für die Modellierung der Deformation im Simulationsalgorithmus.

Das Konzept für die Modellierung der Deformation ist in Abbildung 8.3 schematisch dargestellt. Die Deformation wird durch das Angreifen von Kräften an Monomere in der Grenzschicht (Bereich II) realisiert. Die Kräfte ziehen die Probe auf beiden Seiten nach außen und deformieren somit auch den inneren Teil des Netzwerks (Bereich I). Verwirklicht wurde dies durch masselose, durchdringbare Federn, die an der Simulationsbox befestigt sind und variable Ruhelängen besitzen. Das mit der Feder i der Ruhelänge $l_{i,0}$ verknüpfte harmonische Potential ist gegeben durch

$$V(l_1, \dots, l_m) = \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^m (l_i - l_{i,0})^2 \quad (8.22)$$

mit der Federkonstante γ , die so gewählt wird, dass ein genaues Ausmessen der Zug-Dehnungskurve ermöglicht wird. Ein Deformationsschritt entspricht dann der Verschiebung der Federn um eine bestimmte Zahl an Gittereinheiten in Deformationsrichtung. Bei

der Frage nach Akzeptanz oder Ablehnung des Sprungversuchs eines Monomers muss nun zusätzlich zur van-der-Waals-Wechselwirkung das Federpotential im Metropolis-kriterium berücksichtigt werden:

$$\delta H = \Delta E_{LJ} + \Delta E_{feder}, \quad (8.23)$$

wobei

ΔE_{LJ} : Differenz der van-der-Waals-Energie vor und nach dem möglichen Sprung,

ΔE_{feder} : Differenz der Federenergie vor und nach dem möglichen Sprung.

Der Probe wird anschließend Zeit zur Relaxation ins Gleichgewicht gegeben, bevor der nächste Dehnschritt vorgenommen wird. Um die Kraft bei einem gegebenem Deformationsgrad λ zu ermitteln, wird der Potentialnullpunkt der Federn auf diesen Dehngrad gesetzt. Die energetische und entropische Kraft versucht das Netzwerk gegen dieses Potential in deren Potentialminimum zu bringen. Die dafür aufgewendete Kraft wird jeweils mit und ohne Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung bestimmt. Auf diese Weise können sukzessive Wertepaare der Spannung-Dehnungsrelation ermittelt werden.

8.5 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System S11 aus statistisch vernetzten Ketten einer mittleren Subkettenlänge von 11 Monomeren im Bereich zwischen $\lambda = 1$ und $\lambda = 2.7$ gedehnt und die rücktreibende Kraft mit und ohne van-der-Waals-Wechselwirkung ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 8.4 dargestellt. Sie zeigt die Kraft als Funktion des Dehngrades. Die mit Quadraten gekennzeichnete Kurve gibt den Verlauf unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung an, während der mit Kreisen gezeichnete Verlauf den rein entropischen Anteil wiedergibt. Die Kurve kann in drei Bereiche untergliedert werden. Im ersten Bereich $1 < \lambda < 1.2$ zeigt die obere Kurve einen deutlichen Anstieg mit dem Dehngrad. Die untere Kurve weist zunächst Werte kleiner Null auf und besitzt bei $\lambda \approx 1.1$ einen Nulldurchgang. Dieses Verhalten zeigt, dass im Anfangsbereich die entropische Kraft das System expandieren will. Der Grund dafür ist, dass das System in diesem Bereich durch die van-der-Waals-Anziehung eine Ausdehnung besitzt, die kleiner ist, als es dem entropischen Gleichgewicht entspricht. Die Wahl von $\beta = 0.1$ im letzten Kapitel wird also durch das Resultat bei der Deformation bestätigt. Die genaue Auswertung mit Hilfe von Abb. 8.6 zeigt ein Simulationsergebnis von $\lambda = 1.09$ im Vergleich zum experimentellen Ergebnis von $\lambda = 1.07$ für Naturkautschuk.

Im zweiten Bereich $1.2 < \lambda < 2.2$ zeigen beide Kurven einen annähernd linearen Anstieg. Die Steigung der Gesamtkraft ist allerdings etwas schwächer als die der entropischen Kraft, so dass sich beide in diesem Bereich annähern.

Im dritten Bereich $2.2 < \lambda < 2.7$ zeigen beiden Kurven einen geringen Abstand unabhängig vom Dehngrad. Die Steigung beider Kurven steigt in diesem Bereich deutlich an.

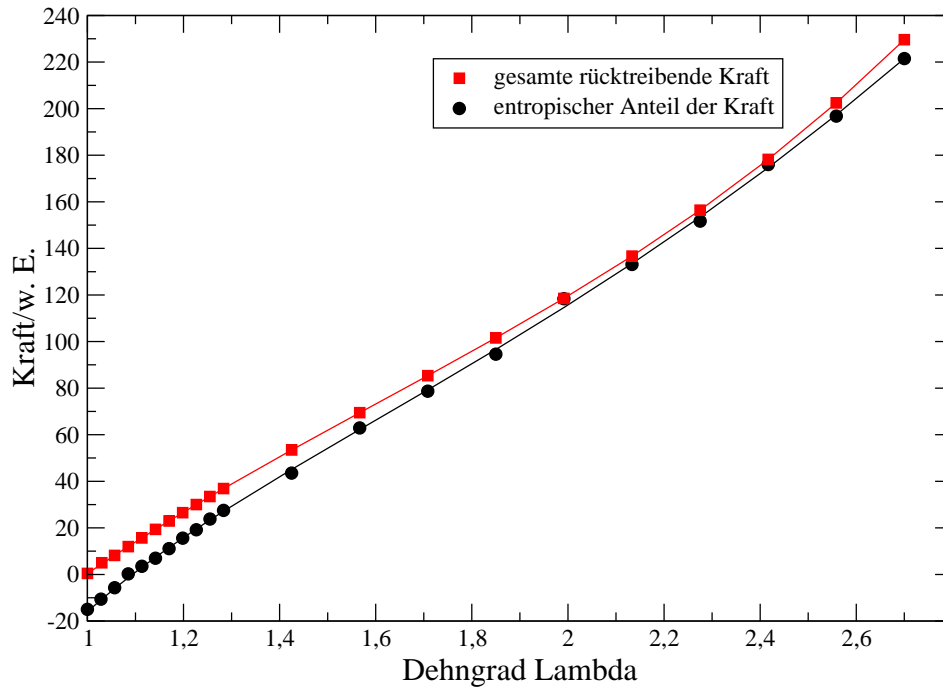


Abbildung 8.4: Simulation der Zug-Dehnungskurve des statistisch vernetzten Systems S11 mit einer mittleren Subkettenlänge von 11 Monomeren. Die mit Quadraten markierte Kurve zeigt den Verlauf der rücktreibenden Kraft unter Einschluss der van-der-Waals-Wechselwirkung, die mit Kreisen markierte Kurve den entropischen Anteil der Kraft. Die Kraft ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

Die Ketten nähern sich der Vollstreckung an, so dass ein weiteres Dehnen des Netzwerks nur durch große Umlagerungen möglich und daher mit einer großen Kraft verbunden ist. In der Theorie wird dieser Bereich üblicherweise durch das Inverse der Langevin-Funktion

$$\mathcal{L} = \coth x - \frac{1}{x} \quad (8.24)$$

beschrieben.

Gleichung (1.17) des affinen Netzwerkmodells wird in folgender Weise erweitert:

$$\sigma = \frac{Nk_B T}{3} Z \cdot \left[\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda}{Z^{1/2}} \right) - \lambda^{-3/2} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{\lambda^{1/2} Z^{1/2}} \right) \right] \quad (8.25)$$

mit Z als der Zahl der Monomere pro Kette eines unimodal-endgruppenvernetzten Systems. Die inverse Langevin-Funktion kann in eine Reihe entwickelt werden:

$$\mathcal{L}^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \dots \quad (8.26)$$

Betrachtet man nur die ersten beiden Terme der Entwicklung, so ergibt sich die Gleichung

$$\sigma = Nk_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \frac{3}{5} Nk_B T \cdot Z \left(\lambda^3 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (8.27)$$

Der erste Term ist gleich dem Neo-Hookeschen Gesetz (1.17), während der zweite das Ansteigen der Kurve für große Dehngrade beschreibt.

Der Verlauf der Zug-Dehnungskurve ohne Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung wurde mit dieser Funktion angepasst. Man erkennt, dass der Verlauf mit dieser Funktion gut zu beschreiben ist. Eine quantitative Anpassung der Kurvenparameter würde allerdings voraussetzen, dass Simulationen verwendet werden, die polymerspezifische Eigenschaften beinhalten. Dies ist im verwendeten Algorithmus noch nicht realisiert. Deutlich erkennbar ist aber, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung nur im dritten Bereich einen vernachlässigbaren Beitrag zeigt.

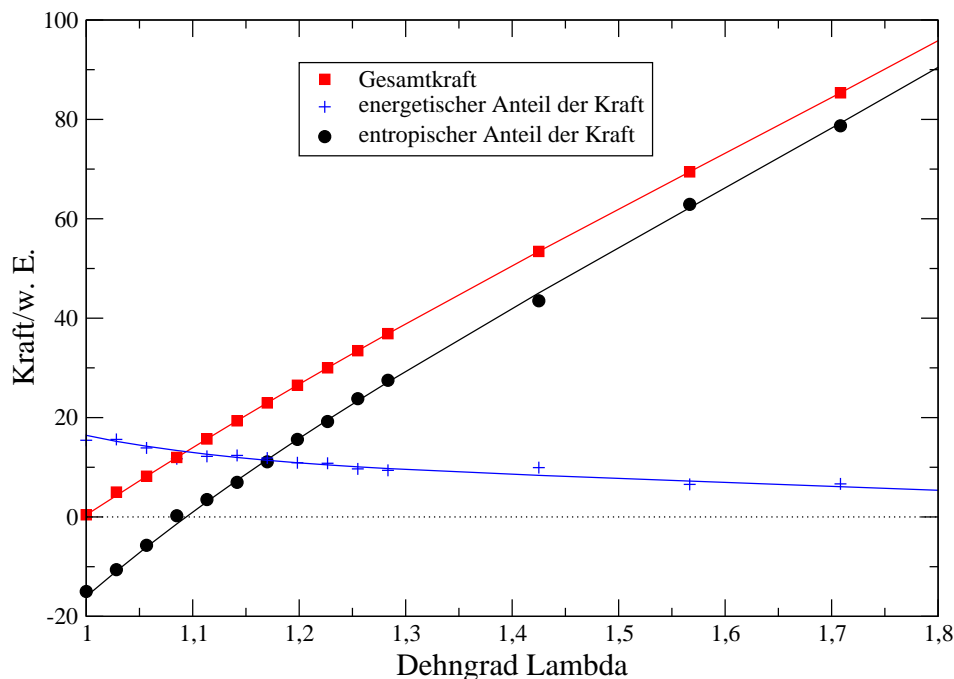


Abbildung 8.5: Vergrößerte Darstellung des Bereichs $1 < \lambda < 1.8$ der Zug-Dehnungskurve. Zusätzlich ist in dieser Abbildung der energetische Anteil der Kraft durch Kreuze dargestellt.

In Abbildung 8.5 ist der Bereich $1 < \lambda < 1.8$ herausvergrößert. Zusätzlich ist in dieser Graphik die energetische Kraft eingezeichnet. Um diese zu erhalten, wurde die Differenz der beiden Kurven von Abb. 8.4 gebildet. Da man zu diesem Zweck die Differenz zweier großer Zahlen bildet und daher der statistische Fehler groß ist, kann für diese Kurve keine Vorhersage für die exakte Form, sondern lediglich für die Tendenz angegeben werden.

Man erkennt, dass der Einfluss für sehr kleine Dehngrade am größten ist, und für große Dehnungen kontinuierlich auf vernachlässigbare Werte absinkt.

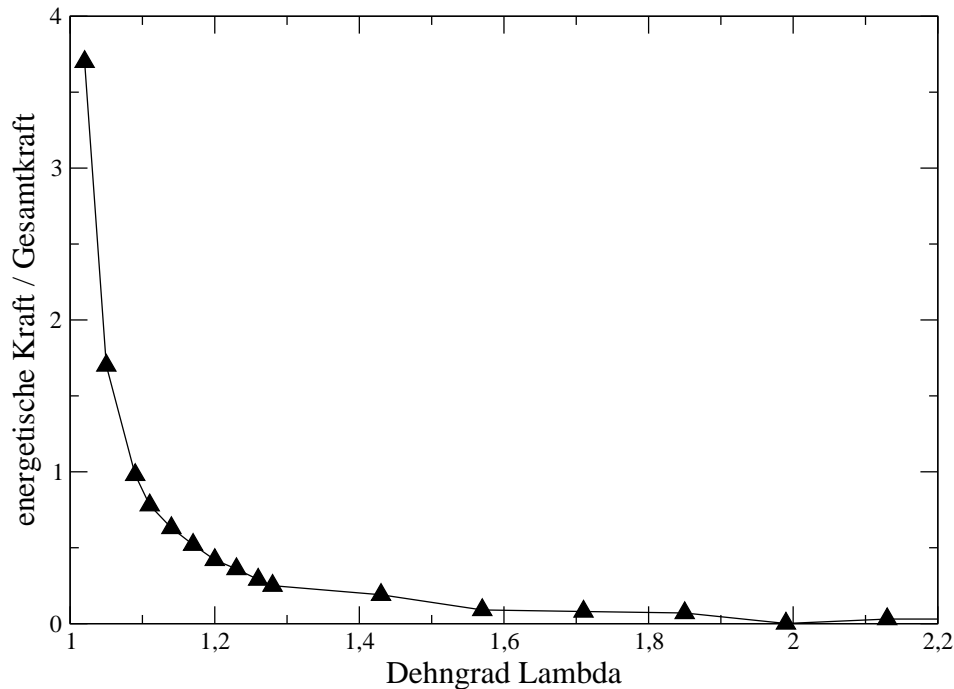


Abbildung 8.6: Darstellung des Quotienten aus energetischer Kraft und Gesamtkraft. Die energetische Kraft bildet bis zu Werten von $\lambda \approx 1.5$ einen signifikanten Beitrag zur Gesamtkraft.

Klar erkennbar ist der Einfluss dieser Kraft, wenn man das Verhältnis zwischen energetischer Kraft und Gesamtkraft gegen den Dehngrad aufträgt. Dies ist in Abb. 8.6 dargestellt. Da im Flory'schen Modell der energetische Beitrag ausschließlich aufgrund der Rotationsisomeren zustande kommt, und dieser Beitrag in der Simulation gleich Null ist, sollte sich in dieser Abbildung eine Nulllinie zeigen. Im Gegensatz dazu erkennt man aber, dass für kleine Deformationen $1 < \lambda < 1.2$ der van-der-Waals-Beitrag das Deformationsverhalten dominiert. Erst für Deformationen ab einem Wert von $\lambda \approx 1.5$ kann dieser vernachlässigt und der energetische Beitrag durch die Änderung der Verteilung der Rotationsisomeren erklärt werden.

Das Verhältnis beider Beiträge kann direkt mit dem Experiment verglichen werden. In Abb. 8.7 ist der von Hofmann [120] für Messungen an Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) gefundene Verlauf wiedergegeben. In dieser Graphik ist der energetische Anteil der Spannung σ_e gegen die Gesamtspannung σ aufgetragen. Man erhält die Spannung durch die Normierung der Kraft f auf den Flächeninhalt der Fläche, an der die Kraft senkrecht angreift. Man erkennt auch hier die Dominanz der energetischen Kraft für kleine Dehngrade sowie den starken Abfall mit steigendem Dehngrad. Für SBR wird in der Literatur mehrheitlich die Ansicht vertreten, dass die gestreckte Konformation energetisch

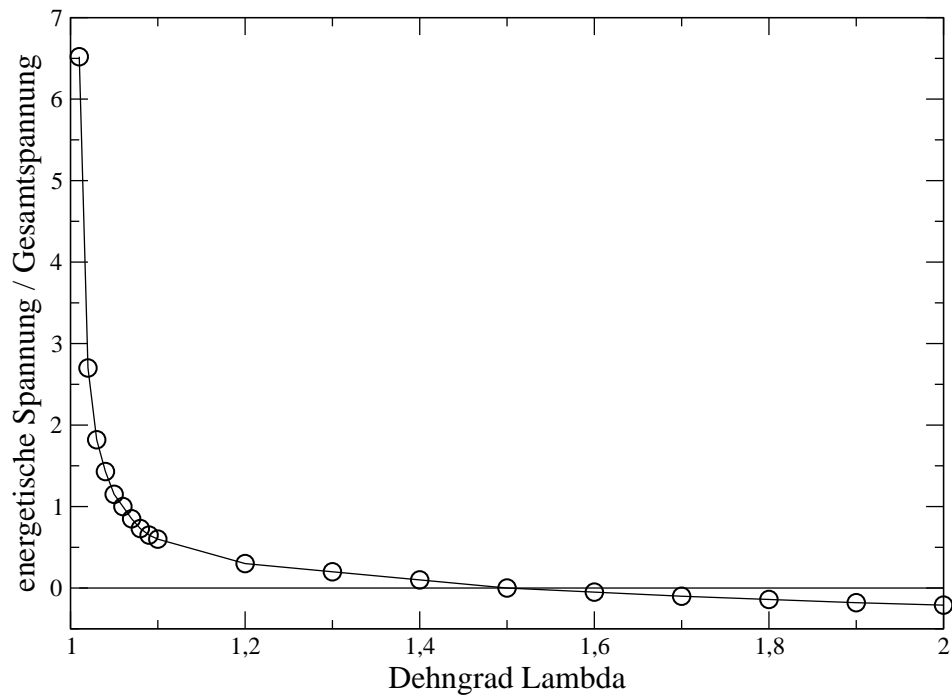


Abbildung 8.7: Dehnungskalorimetrische Messung des Quotienten aus dem energetischen Beitrag der Spannung und der Gesamtspannung für Messungen an SBR mit 15.4 Vol% Ruß bei -20°C .

gegenüber der Knäuelkonformation leicht bevorzugt ist. Das Absinken von σ_e unter Null für $\lambda > 1.5$ kann daher mit Hilfe des Rotationsisomerenmodells erklärt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Simulationsergebnisse in deutlicher Weise dem Flory'schen Postulat der Dehnungsunabhängigkeit der van-der-Waals-Wechselwirkung widersprechen. Für kleine Dehngrade stellen diese den dominierenden Beitrag zur rücktreibenden Kraft bei der Deformation dar. Erst für Dehngrade $\lambda > 1.5$ ist deren Einfluss vernachlässigbar, so dass das Flory'sche Rotationsisomerenmodell zur Anwendung kommen kann.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die Arbeit untersuchte die Struktur von polymeren Netzwerken sowie den Einfluss von topologischen und energetischen Eigenschaften auf deren Quellungs- und Deformationsverhalten. Zunächst wurden die wichtigsten Theorien zur Deformation von Polymeren vorgestellt. Es zeigte sich, dass in diesen versucht wird, die komplexe Topologie der Netzwerke durch empirische Parameter zu beschreiben. Eine Zuordnung dieser Parameter zu strukturellen Größen der Netzwerke gelingt dabei nur bedingt. Einander widersprechende Modellannahmen beschreiben die Zug-Dehnungskurve eines Gummis mit vergleichbarer Präzision. In allen Modellen werden dehnungsabhängige energetische Beiträge zur Deformation vernachlässigt.

Aus diesem Grund wurden mit Hilfe des Bond-Fluktuations-Algorithmus endgruppenvernetzte sowie statistisch vernetzte Polymere im Computer generiert, um detaillierte Informationen über deren Struktur zu erhalten. Aufgrund des großen Rechenzeitaufwandes ergab sich die Notwendigkeit, den Algorithmus auf verschiedene Architekturen anzupassen. Es wurden Implementationen für Vektorrechner und für Parallelrechner mit verteiltem sowie mit gemeinsamen Hauptspeicher entworfen und programmiert.

Zur Auswertung wurden Algorithmen programmiert, mit denen das Netzwerk in Maschen zerlegt und hinsichtlich der Entanglements charakterisiert werden konnte. Die Zerlegung erfolgte durch Abbildung des Netzwerks auf einen gewichteten Graph, für dessen Gewichtung Kriterien ermittelt wurden, um die Zerlegung so zu optimieren, dass die Summe der Maschenlängen minimiert wurde.

Um Einflussgrößen auf die Maschenlängenverteilung der Netzwerke besser abschätzen zu können, wurde ein mathematisch-statistischer Algorithmus entwickelt, der allein aufgrund von Wahrscheinlichkeiten für die Bildung einer Masche in einer zufälligen Topologie Aussagen über die Auswirkungen von Simulationsparametern wie dem Vernetzungsgrad, der Ausgangskettenlänge oder der Dichte der Schmelze ermöglicht, ohne zeitaufwändige Simulationen durchführen zu müssen.

Zur Charakterisierung der Maschen und ihrer Entanglements wurden die Maschen des Netzwerks mit Hilfe der Knotentheorie einem topologischen Knotentyp bzw. alle Paare

von Maschen einem Verschlaufungstyp zugeordnet. Zu diesem Zweck wurde ein Algorithmus entwickelt, der das Alexander- und das Homfly-Polynom der Verschlaufung ermittelt. Aufgrund dieser Zuordnung konnte die Zahl der Entanglements der Netzwerke mit großer Genauigkeit angegeben werden. Es zeigte sich, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Masche einen nicht-trivialen Knoten ausbildet, linear mit der Subkettenlänge ansteigt. Die Bestimmung der Entanglements zeigte deutliche Unterschiede zwischen den statistisch vernetzten und den endgruppenvernetzten Systemen. Für beide konnte ein linearer Anstieg der Zahl der Verschlaufungen pro Masche festgestellt werden, die Steigung im Fall der endgruppenvernetzten Systeme lag jedoch deutlich höher - es bildeten sich in diesem Fall mehr als doppelt so viele Entanglements pro Masche.

Vergleicht man die Zahl der chemischen mit den physikalischen Netzpunkten, so sagt die topologische Analyse voraus, dass für Netzwerke mit einer Subkettenlänge von etwa 100 Monomeren ein signifikanter Einfluss der Entanglements auf das Quellungs- und Deformationsverhalten sichtbar sein sollte.

Diese Voraussage wurde im folgenden Kapitel überprüft. Es wurden Quellungsexperimente an Netzwerken mit einer (mittleren) Subkettenlänge von 81 bzw. 200 Monomeren durchgeführt. Eine Erweiterung des Vektorsatzes im Bond-Fluktuations-Algorithmus erlaubte, dass der Anteil der aktiven Entanglements am Quellgrad mit und ohne Selbstdurchdringung der Ketten abgelesen werden konnte. Die Ergebnisse zeigten, dass für Netzwerke mit Subkettenlänge 81 die chemischen Netzpunkte die Quellung dominieren, während bei dem statistischen Netzwerk mit mittlerer Subkettenlänge 200 beide Anteile bereits in etwa gleich sind. Der Vergleich zwischen endgruppenvernetzten und statistisch vernetzten Systemen zeigte, dass letztere zwar weniger Entanglements aufweisen, die induzierten Inhomogenitäten in der Struktur das Quellungsverhalten aber stärker beeinflussen als die absolute Zahl der Entanglements.

Schließlich wurde der Einfluss der van-der-Waals-Wechselwirkung auf den Deformationsprozess untersucht. Anhand von Simulationen zur Beweglichkeit der Ketten bei verschiedenen Temperaturen wurde diese so angepasst, dass sie einem Gummi oberhalb des Glaspunktes entsprach. Mit dieser Eichung wurden Simulationen zur Deformation eines statistischen Netzwerk mit der mittleren Subkettenlänge 11 durchgeführt. Der Vergleich der Ergebnisse für die Zug-Dehnungskurve mit und ohne Berücksichtigung der van-der-Waals-Wechselwirkung zeigte einen wesentlichen Beitrag des energetischen Anteils zur Deformation für kleine Dehngrade $1 < \lambda < 1.5$. Für große Dehnungen sinkt dieser auf vernachlässigbare Werte ab.

Die Ergebnisse zur Deformation stehen in Widerspruch zum Flory'schen Theorie, in der die van-der-Waals-Wechselwirkung keinen Beitrag zur rücktreibenden Kraft leistet. Für kleine Dehngrade stellt diese sogar den dominierenden Anteil dar. Erst für große Dehngrade kann dieser Anteil vernachlässigt werden, so dass die Flory'sche Theorie in diesem Bereich als anwendbar angesehen werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] H. M. James, E. Guth *Ind. Eng. Chem.* **33**, 624 (1941)
- [2] H. M. James, E. Guth *Ind. Eng. Chem.* **34**, 1365 (1942)
- [3] H. M. James, E. Guth *J. Chem. Phys.* **15**, 669 (1947)
- [4] H. M. James, E. Guth *J. Polym. Sci.* **4**, 153 (1949)
- [5] H. M. James, E. Guth *J. Chem. Phys.* **21**, 1039 (1953)
- [6] F. T. Wall *J. Chem. Phys.* **10**, 132 (1942)
- [7] F. T. Wall *J. Chem. Phys.* **10**, 485 (1942)
- [8] F. T. Wall *J. Chem. Phys.* **11**, 527 (1943)
- [9] P. J. Flory *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950)
- [10] F. T. Wall, P. J. Flory *J. Chem. Phys.* **19**, 1435 (1951)
- [11] G. Ronca, G. Allegra *J. Chem. Phys.* **63**, 4990 (1975)
- [12] P. J. Flory *J. Chem. Phys.* **66**, 5720 (1977)
- [13] B. Erman, P. J. Flory *J. Chem. Phys.* **68**, 5363 (1978)
- [14] P. J. Flory, B. Erman *Macromolecules* **15**, 800 (1982)
- [15] B. Erman, P. J. Flory *Macromolecules* **15**, 806 (1982)
- [16] S.F. Edwards *Proc. R. Soc. London* **91**, 513 (1967)
- [17] M. Warner, S. F. Edwards *J. Phys. A* **11**, 1649 (1978)
- [18] G. Heinrich, E. Straube, G. Helmis *Adv. Polym. Sci.* **85**, 34 (1988)
- [19] W. W. Graessley, D. S. Pearsson *J. Chem. Phys.* **66**, 3363 (1977)
- [20] A.V. Vologodskii, A.V. Lukashin, M.D. Frank-Kamenetskii, V.V. Anshelevich *Sov. Phys.-JETP* **39**, 1059 (1974)

- [21] A.V. Vologodskii, A.V. Lukashin, M.D. Frank-Kamenetskii *Sov. Phys.-JETP* **40**, 932 (1974)
- [22] B. Erman, J. E. Mark *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer* Wiley, New York 1988
- [23] B. Erman, J. E. Mark *Structures and Properties of Rubberlike Networks* Oxford University Press, Oxford 1997
- [24] R. Everaers *New J. Phys.* **1**, 12.1 (1999)
- [25] L. R. G. Treloar *The Physics of Rubber Elasticity* Clarendon Press, Oxford 1975
- [26] G. Heinrich, E. Straube, G. Helmis *Adv. Rev. Phys. Chem.* **40**, 351 (1989)
- [27] L. S. Priss *J. Polym. Sci. Part C* **53**, 195 (1975)
- [28] K. Binder(Hrsg.) *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science* Oxford University Press, New York 1995
- [29] B. Mergell, R. Everaers *Macromolecules* **34**, 5675 (2001)
- [30] P. G. de Gennes *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971)
- [31] M. Gottlieb, R. J. Gaylord *Polymer* **24**, 1645 (1983)
- [32] S. F. Edwards *Br. Polym. J.* **9**, 140 (1977)
- [33] G. Marrucci *Macromolecules* **14**, 434 (1981)
- [34] R. J. Gaylord *Polym. Bull.* **8**, 325 (1982)
- [35] R. J. Gaylord *Polym. Bull.* **9**, 181 (1983)
- [36] R. S. Rivlin *Phil. Trans. R. Soc. A* **241**, 379 (1948)
- [37] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)
- [38] I. Carmesin, K. Kremer *Macromolecules* **21**, 2819 (1988)
- [39] I. Carmesin, K. Kremer *J. Phys. France* **51**, 915 (1990)
- [40] H.-P. Deutsch, K. Binder *J. Chem. Phys.* **93**, 8983 (1990)
- [41] H.-P. Deutsch, K. Binder *J. Chem. Phys.* **94**, 2294 (1991)
- [42] H.-P. Deutsch *Dissertation* Universität Mainz, 1991
- [43] Y.-K. Leung, B. E. Eichinger *J. Chem. Phys.* **80**, 3877 (1984)

- [44] Y.-K. Leung, B. E. Eichinger *J. Chem. Phys.* **80**, 3885 (1984)
- [45] O. F. Olaj, W. Lantschbauer *Macromol. Chem. (Rapid Comm.)* **3**, 847 (1982)
- [46] M. Mansfield *J. Chem. Phys.* **77**, 1554 (1982)
- [47] S. Kreitmeier, M. Wittkop, H.-L. Trautenberg, Th. Hölzl, D. Göritz *J. Comput. Phys.* **133**, 181 (1997)
- [48] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, K. Kremer *J. Phys. II (France)*, **1**, 37 (1991)
- [49] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, K. Kremer *J. Chem. Phys.*, **95**, 7726 (1991)
- [50] M. Gottlieb, C. W. Macosco, G. S. Benjamin, K. O. Meyers, E. W. Merrill *Macromolecules* **14**, 1039 (1981)
- [51] <http://www.top500.org>
- [52] W. K. Chui, J. Glimm, F. M. Tangerman, H. Zhang, V. Prasad *J. Cryst. Growth* **180**, 534 (1997)
- [53] S. Kain *Diplomarbeit* Universität Regensburg, 1999
- [54] M. Pütz, A. Kolb, B. Dünweg in *Supercomputer 1997* (H.-W. Meuer, ed.) K.G. Saur Verlag München 1997
- [55] M. Lang *Diplomarbeit* Universität Regensburg, 2000
- [56] J. Clark, D. A. Holton *Graphentheorie* Spektrum Verlag, Heidelberg 1994
- [57] R. C. Prim *Bell System Tech. J.* **36**, 1389 (1957)
- [58] J. B. Kruskal *Proc. Amer. Math. Soc.* **7**, 48 (1956)
- [59] A. Nijenhuis, H. S. Wilf *Combinatorial Algorithms* Academic Press, New York, 1975
- [60] M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier *J. Chem. Phys.* **114**, 7627 (2001)
- [61] S.F. Edwards *J. Phys. A* **1**, 15 (1968)
- [62] W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier and D. Göritz *Phys. Rev. E* **64**, 012801 (2001)
- [63] K. Iwata *J. Chem. Phys.* **76**, 6363 (1982)
- [64] J.P.J. Michels, F.W. Wiegel *Proc. R. Soc. Lond. A* **403**, 269 (1986)
- [65] K. Iwata *J. Chem. Phys.* **78**, 2778 (1983)
- [66] M. G. Brereton, M. Filbrandt *Polymer* **26**, 1134 (1985)
- [67] K. Iwata, S. F. Edwards *Macromolecules* **21**, 2901 (1988)

- [68] R. Everaers, K. Kremer *Phys. Rev. E* **53**, R37 (1996)
- [69] C. Adams *Das Knotenbuch* Spektrum-Verlag, Heidelberg 1995
- [70] J. Stillwell *Classical Topology and Combinatorial Group Theory* Springer, New York 1980
- [71] G. Burde, H. Zieschang *Knots* de Gruyter, Berlin 1985
- [72] R. Crowell, R. Fox *Introduction to Knot Theory* Blaisdell, New York 1963
- [73] A. Kawauchi *A Survey of Knot Theory* Birkhäuser, Basel 1996
- [74] P. Freyd, D. Yetter, J. Hoste, W.B.R. Lickorish, K. Millet, A. Ocneanu *Bulletin of the Am. Math. Soc.* **12**, 239 (1985)
- [75] L. Kauffman *Knots and Physics* World Scientific, Singapore 1991
- [76] G. Gouesbet, S. Meunier-Guttin-Cluzel, C. Letellier *Appl. Math. Comput.* **105**, 271 (1999)
- [77] J.P.J. Michels, F.W. Wiegel *Phys. Lett.* **90A**, 381 (1982)
- [78] J.P.J. Michels *Comput. Physics Comm.* **44**, 289 (1987)
- [79] J.P.J. Michels, F.W. Wiegel *J. Phys. A: Math. Gen.* **22**, 2393 (1989)
- [80] S. Windwer *J. Phys. A: Math. Gen.* **22**, L605 (1989)
- [81] S. Windwer *J. Chem. Phys.* **93**, 765 (1990)
- [82] D.W. Sumners, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **21**, 1689 (1988)
- [83] E. Orlandini, M.C. Tesi, E.J.J. van Rensburg, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **29**, L299 (1996)
- [84] E.J.J. van Rensburg, D.W. Sumners, E. Wasserman, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 6557 (1992)
- [85] E.J.J. van Rensburg, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **23**, 3573 (1990)
- [86] E. Orlandini, M.C. Tesi, E.J.J. van Rensburg, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, 5953 (1998)
- [87] E. Orlandini, E.J.J. van Rensburg, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **27**, 335 (1994)
- [88] E. Orlandini, M.C. Tesi, S.G. Whittington *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, L181 (2000)
- [89] M. Lal *Mol. Phys.* **17**, 57 (1969)

- [90] N. Madras, A. D. Sokal *J. Stat. Phys.* **47**, 543 (1988)
- [91] T. Deguchi, K. Tsurusaki *J. Phys. Soc. Japan* **62**, 1411 (1993)
- [92] T. Deguchi, K. Tsurusaki in: *Random Knotting and Linking* World Scientific, Singapore 1994
- [93] K. Koniaris, M. Muthukumar *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2211 (1991)
- [94] S.A. Wasserman, N.R. Cozzarelli *Science* **232**, 951 (1986)
- [95] S.Y. Shaw, J.C. Wang *Science* **260**, 533 (1993)
- [96] V.V. Rybenkov, N. Cozzarelli, V. Vologodskii *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 5307 (1993)
- [97] M. Pütz, K. Kremer, R. Everaers *Phys. Rev. Lett.* **84**, 298 (2000)
- [98] T. Nicolai, F. Prochazka, D. Durand *Phys. Rev. Lett.* **82**, 863 (1999)
- [99] P.J. Flory, J. Rehner *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943)
- [100] P. J. Flory *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, Ithaca 1953
- [101] P. G. de Gennes *Scaling Concepts in Polymer Physics* Cornell University Press, Ithaca 1979
- [102] R. W. Brotzman, P.J. Flory *Macromolecules* **20**, 351 (1987)
- [103] V.K. Soni, R. S. Stein *Macromolecules* **23**, 5257 (1990)
- [104] S. Candau, A. Peters, J. Herz *Polymer* **22**, 1504 (1981)
- [105] S. K. Patel, S. Malone, C. Cohen, J. R. Gillmore, R. H. Colby *Macromolecules* **25**, 5241 (1992)
- [106] S. P. Obukhov, M. Rubinstein, R. H. Colby *Macromolecules* **27**, 3191 (1994)
- [107] K. Urayama, T. Kawamura, S. Kohjiya *J. Chem. Phys.* **105**, 4833 (1996)
- [108] E. R. Duering, K. Kremer, G. S. Grest *J. Chem. Phys.* **101**, 8169 (1994)
- [109] T. Kawamura, K. Urayama, S. Kohjiya *J. Chem. Phys.* **112**, 9105 (2000)
- [110] J. Baschnagel, K. Binder, H.-P. Wittmann *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1597 (1993)
- [111] S. Lay, J.-U. Sommer, A. Blumen *J. Chem. Phys.* **110**, 12173 (1999)
- [112] A. Kopf, B. Dünweg, W. Paul *J. Chem. Phys.* **107**, 6945 (1997)
- [113] T. Hapke, A. Linke, G. Pätzold, D. W. Heermann *Surface Science* **373**, 109 (1997)

- [114] T. Yamamoto *J. Chem. Phys.* **107**, 2653 (1997)
- [115] M. Wittkop, Th. Hölzl, S. Kreitmeier, D. Göritz *J. Non-Cryst. Solids* **201**, 199 (1996)
- [116] Th. Hölzl, M. Wittkop, S. Kreitmeier, H.-L. Trautenberg, D. Göritz *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 2185 (1997)
- [117] P. J. Flory *Statistical Mechanics of Chain Molecules* Wiley-Interscience, New York 1969
- [118] G. Allen, M. J. Kirkham, J. Padget, C. Price *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1278 (1971)
- [119] P. J. Flory *Trans. Faraday Soc.* **57**, 829 (1961)
- [120] R. Hofmann *Diplomarbeit* Universität Regensburg, 1998

Publikationsliste

Veröffentlichungen

1. W. Michalke, S. Kreitmeier “Quantum-Monte-Carlo simulations of polyethylene”, *Eur. Phys. J. B* **4**, 469 (1998)
2. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, “A statistical model for the length distribution of meshes in a polymer network”, *J. Chem. Phys.* **114**, 7627 (2001)
3. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, “Optimized Decomposition of Simulated Polymer Networks Into Meshes”, *Macromol. Theory Simul.* **10**, 204 (2001)
4. W. Michalke, S. Kreitmeier, M. Lang, A. Buchner, D. Göritz, “Monte Carlo simulations of the spatial structure of end-linked bimodal polymer networks: part II”, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **11**, 459 (2001)
5. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz “Simulations on the number of entanglements of a polymer network using knot theory”, *Phys. Rev. E* **64**, 012801 (2001)
6. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz “Comparison of topological properties between end-linked and statistically cross-linked polymer networks”, *J. Chem. Phys.*, *accepted*

Tagungsbeiträge (Poster) und Vorträge

1. S. Kreitmeier, M. Wittkop, W. Michalke, “Computer simulations on equilibrium and non-equilibrium effects during cyclic deformations”, Symposium on “New Trends in Physics, Chemistry and Biology with Single Molecules”, Wiesbaden (1999)
2. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, “Untersuchungen zur Topologie polymerer Netzwerke mit Hilfe der Knotentheorie”, DPG Tagung Potsdam (2000)
3. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, “Investigations on the number of entanglements of polymer networks using knot theory”, Vortrag beim *15th Polymer Networks Group Meeting*, Krakau 2000
4. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz “Untersuchungen zur Topologie unimodaler und statistischer Netzwerke mit Hilfe der Knotentheorie”, DPG Tagung Regensburg (2002)

Danksagung

Ein großes Dankeschön an

Herrn Prof. Dr. D. Göritz. Sowohl das Schaffen eines hervorragenden Arbeitsklimas in der Gruppe, als auch die ideale Mischung aus Arbeit und Freiräumen haben bewirkt, dass die Promotion unter Ihrer Leitung so viel Spaß gemacht hat.

Herrn PD Dr. Stefan Kreitmeier, der als Ansprechpartner immer dann gute Ideen lieferte, wenn es nicht nur um technische Probleme ging, sondern besonders physikalischer Durchblick gebraucht wurde. Neben der fachlichen Seite wurde durch seine Badmintonbegeisterung auch meine körperliche Form im Rahmen der Promotion entscheidend vorangebracht.

Herrn Dipl.-Phys. Stefan Kain, der sich mit der Parallelisierung der unimodalen Schmelzen beschäftigt hat. Seine herausragenden Kenntnisse im Bereich der Programmierung der Hochleistungsrechner haben die technische Implementation des Algorithmus auf den vielen verschiedenen Architekturen ermöglicht.

Herrn Dipl.-Phys. Michael Lang, der sich im Rahmen seiner Diplomarbeit mit der Auswertung der Netzwerke mit Hilfe des Alexander-Polynoms und dem statistischen Algorithmus beschäftigt hat. Sein Ideenreichtum, sein Arbeitseinsatz und die vielen Diskussionen über die mathematischen Probleme der Arbeit haben zum Gelingen der Promotion wesentlich beigetragen.

Alle Mitglieder der Arbeitsgruppe, die als Zimmerkollegen oder in ungezählten Stunden im Kaffeezimmer die Promotion zu einer wunderbaren Zeit gemacht haben.