

Bildung und Struktur von polymeren Netzwerken

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

vorgelegt von

Michael Lang

aus

Berching

Regensburg 2004

Promotionsgesuch eingereicht am: 2. August 2004
Tag der mündlichen Prüfung: 4. November 2004

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. S. Kreitmeier

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. T. Wettig
Erstgutachter:	Prof. Dr. S. Kreitmeier
Zweitgutachter:	Prof. Dr. U. Krey
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. A. Penzkofer

Eine Theorie sollte so einfach wie möglich sein, aber auch nicht einfacher.

Albert Einstein (1879-1955)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Polymere	3
2.2	(Polymere) Netzwerke	6
2.2.1	Netzwerke und Graphen	6
2.2.2	Zufällige Graphen	7
2.2.3	Besonderheiten polymerer Netzwerke	9
2.3	Reaktionsmechanismen zur Bildung polymerer Netzwerke und Klassifizierung möglicher Strukturen	9
3	Beschreibung der Simulationen	13
3.1	Modellierung von polymeren Systemen	13
3.2	Monte-Carlo-Verfahren	13
3.3	Die Bond-Fluktuations-Methode	15
3.4	Simulation von Polymerisation und Vernetzung	16
3.5	Simulation von Quellung und Deformation	18
3.6	Simulation von inhomogenen Netzwerken und Netzwerken ohne triviale Zyklen	20
3.7	Modellierung zufälliger Netzwerke	20
3.8	Simulierte Systeme	22
3.8.1	Endgruppenvernetzt homogen via BFM	22
3.8.2	Endgruppenvernetzt inhomogen via BFM	23
3.8.3	Endgruppenvernetzt ohne triviale Zyklen via BFM	23
3.8.4	Statistisch vernetzt homogen via BFM	24
3.8.5	Statistisch vernetzt inhomogen via BFM	24
3.8.6	Statistisch vernetzt ohne triviale Zyklen via BFM	24
3.8.7	Zufällige Netzwerke endgruppenvernetzt via RAA	24
3.8.8	Zufällige Netzwerke statistisch vernetzt via RAA	25
3.9	Tabellarische Übersicht über die Nomenklatur	25
4	Die Vernetzungsreaktion - Teil I: Reaktionskinetik	27
4.1	Ideale Reaktionen	27
4.2	Reale Reaktionen	30
4.3	Übergangsraten in den Simulationen	31
4.4	Reaktionskinetik der Simulationen	35
4.5	Vernetzung inhomogener Systeme	46
4.6	Zusammenfassung	52
5	Die Vernetzungsreaktion - Teil II: Die Kettenlängen einer statistischen Quervernetzungsreaktion	53
5.1	Grundlagen für die Theorie	53
5.2	Idealisierte Netzwerke	54
5.3	Reale Netzwerke	60
5.4	Verallgemeinerung der Theorie	65

5.5	Vergleich mit Computersimulationen	65
5.6	Zusammenfassung	73
6	Die Vernetzungsreaktion - Teil III: Globale Konsequenzen	75
6.1	Die ideale konnektive Struktur: Klassische Mean-Field Ansätze	75
6.1.1	Die Theorie von Flory und Stockmayer	75
6.1.2	Kaskadentheorie	81
6.1.3	Der Ansatz von Miller und Macosko	83
6.2	Abweichungen von der idealen Struktur	89
6.2.1	Theorien zu Ringbildung für schrittweise Reaktionen	89
6.2.2	Ergebnisse der Simulationen	92
6.2.3	Diskussion der Ergebnisse	97
6.3	Erweiterung der klassischen Theorien hinsichtlich intramolekularer Reaktionen	101
6.3.1	Verschiebung des Gelpunktes und der Reaktionsumsätze	101
6.3.2	Molekulargewichtsverteilungen	106
6.4	Zusammenfassung	112
7	Charakterisierung der konnektiven Struktur	113
7.1	Die zufällige räumliche Natur polymerer Netzwerke	113
7.2	Die Längenverteilung ringförmiger Strukturen in einem polymeren Netzwerk	116
7.2.1	Theorie	116
7.2.2	Simulationsergebnisse	121
7.3	Der Zyklenrang eines Netzwerkes	125
7.3.1	Theorie	125
7.3.2	Vergleich verschiedener Reaktionsmechanismen	127
7.3.3	Vergleich mit Simulationen und vorausgegangenen theoretischen Arbeiten	129
7.4	Zusammenfassung	137
8	Topologische Struktur	139
8.1	Grundlagen der Knotentheorie und Auswertemethoden	140
8.2	Gestalt und Häufigkeit von Knoten und Verschlingungen	147
8.3	Abschätzung der Dichte von Trapped Entanglements in polymeren Netzwerken.	151
8.4	Die Existenzwahrscheinlichkeit eines Trapped Entanglements zwischen zwei disjunkten ringförmigen Strukturen	156
8.5	Verallgemeinertes topologisches Konzept und verbesserte Bestimmung von Entanglements	159
8.6	Zusammenfassung	162
9	Zusammenhänge zwischen mikroskopischer Struktur und makroskopischen Eigenschaften	163
9.1	Grundgedanken der Theorien zur makroskopischen Beschreibung polymerer Netzwerke	163
9.2	Quellungsexperimente mit dem Computer	166
9.3	Deformationsexperimente mit dem Computer	172
9.4	Simulationen zur Beweglichkeit und Aktivität einzelner Monomere	177
9.5	Zusammenfassung	193
10	Zusammenfassung	195

1 Einleitung

Die Forschung an Netzwerken hat in den letzten Jahren in vielen Bereichen der Wissenschaft eine herausragende Bedeutung angenommen. Die Mathematik beschäftigt sich mit Definition und Analyse statistischer oder skalenfreier Netzwerke und legt dabei einen Focus auf deren Klassifikation, allgemeinen Eigenschaften und Stabilität [1]-[4]. In der Biologie werden Netzwerke zur Beschreibung von Nahrungsketten [5], Protein-Netzwerken [6], bakteriellen Zell-Zyklen [7] oder zur Beschreibung der Kommunikation in neuronalen Netzwerken verwendet [8]. Psychologen untersuchen soziale Bindungen zwischen Menschen in unterschiedlichem persönlichen Kontext [9, 10] oder betrachten Computernetzwerke als soziale Netzwerke, da sie Menschen, Organisationen oder Wissen miteinander verbinden [11]. Auch das World Wide Web wurde bereits mehrfach untersucht, insbesondere hinsichtlich Konnektivität, sowie Stabilität und Anfälligkeit gegenüber Angriffen [1, 12, 13]. Auch in der Physik und der Chemie findet sich ein weites Feld an Anwendungen, das von Stromnetzwerken und Perkulations-Theorie zu polymeren oder anderen molekularen Netzwerken reicht [1, 13]. Gerade aber die polymeren Netzwerke waren zu Beginn und in der Mitte des letzten Jahrhunderts zusammen mit der Graphentheorie eine Triebfeder für die Grundlagenforschung an Netzwerken. Deshalb basieren viele Methoden und Erkenntnisse aktueller Brennpunkte wissenschaftlichen Interesses auf Ergebnissen, die in diesen Bereichen erarbeitet wurden.

In den neueren Forschungsgebieten an Netzwerken wie der Biologie, Psychologie oder der Forschung am Internet ist meist nur die konnektive Struktur des Gesamtsystems von Interesse. Bei Betrachtungen im Rahmen von Chemie und Physik hingegen spielen zusätzlich räumliche Lage und Art der Verbindung eine entscheidende Rolle. An diesen Unterschied ist auch eine Abhängigkeit jeder Struktur von ihrer Bildung, d.h. im Sinne von polymeren Netzwerken beispielsweise von der Vernetzungsreaktion und den Ausgangsubstanzen gekoppelt. Dies verkompliziert eine allgemeine Betrachtung dieser Netzwerke deutlich [14].

Die rasante Entwicklung von leistungsfähigen Rechnersystemen und hochspezialisierter Software [15, 16] eröffnete in den letzten Jahren zunehmend Möglichkeiten, Netzwerke im Rechner zu realisieren und zu analysieren. So stellt die Simulation polymerer Netzwerke mittlerweile ein wichtiges Bindeglied für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen der mikroskopischen Struktur und den makroskopischen Eigenschaften dar. Dabei kann nicht nur die Struktur der Netzwerke mit großer Genauigkeit analysiert, sondern auch durch Simulation von Quellungs- und Deformationsexperimenten direkt auf die Eigenschaften makroskopischer Systeme geschlossen werden [17]-[19]. Außerdem bietet die Simulation eine hervorragende Möglichkeit, Annahmen einzelner Theorien direkt zu überprüfen und gegebenenfalls zu verbessern. Es ist sogar möglich, Einflussfaktoren wie beispielsweise die Bildung von dauerhaften Entanglements zu quantifizieren [17, 18, 20, 21], die in einem realen Experiment in ihrer Wirkung kaum von chemischen Netzstellen getrennt werden können und sich so eines direkten experimentellen Zugangs entziehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Computer-Simulationen bestehende Ansätze und Theorien hinsichtlich Bildung und Struktur von polymeren Netzwerken zu überprüfen. Diese werden zusätzlich in Bezug auf weitere, nicht direkt messbare Einflussfaktoren wie Entanglements, inaktive Ringstrukturen, räumliche Inhomogenitäten und Auswirkungen einer unterschiedlichen chemischen Prozessführung zur Netzbildung diskutiert.

Zu diesem Zweck werden in Abschnitt 2 kurz einige Grundprinzipien zur Beschreibung von Polymeren und (polymeren) Netzwerken behandelt. Zudem wird die Vielzahl an möglichen linearen und nichtlinearen Polymerisationsreaktionen hinsichtlich ihrer Konnektivität und räumlichen Struktur auf zwei grundlegende Beispielfälle reduziert, mit denen man im Prinzip alle denkbaren räumlichen polymeren Strukturen erzeugen kann. Abschnitt 3 beschreibt wie diese Strukturen effizient mit einem Computerprogramm räumlich und zeitlich unter Berücksichtigung physikalischer und chemischer Prinzipien modelliert werden können und welche Auswahl für die freien Parameter in der Simulation getroffen wurde.

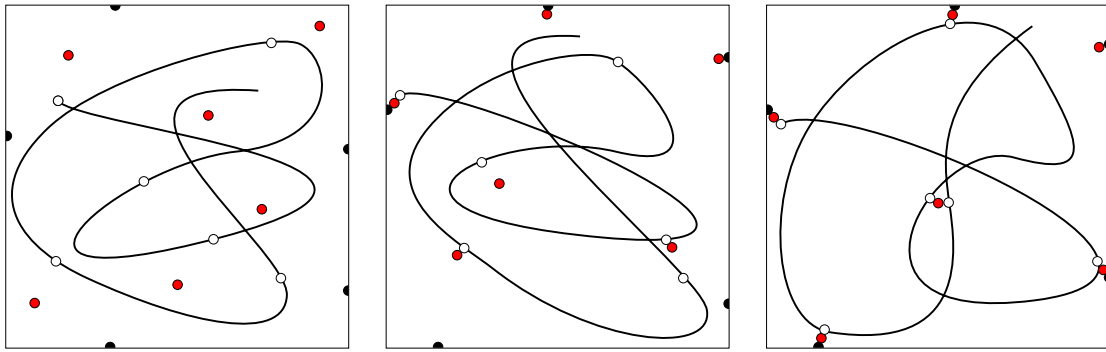


Abbildung 1.1: Vereinfachende Skizze zur Verdeutlichung der Prinzipien einer Netzwerkbildung.

Zur Erläuterung der weiteren Vorgehensweise in dieser Arbeit dient Abbildung 1.1, die schematisch die Vernetzungsreaktion eines einzelnen Polymers (Linie) zu drei verschiedenen Zeitpunkten zeigt. Einige Unter-einheiten (weiße Kreise) des Polymers besitzen die Fähigkeit mit anderen Molekülen zu reagieren. Der Rand der jeweiligen Box subsumiert schematisch alle umliegenden Polymere, wobei die schwarzen Halbkreise deren reaktive Einheiten darstellen. Graue Kreise symbolisieren in diesem Bild sowohl alle Bedingungen für eine chemische Reaktion wie auch eine mögliche Substanz, die zwei Moleküle verbinden kann. Betrachtet man lokal die Reaktionsschritte, so stellt man fest, dass mehrere Schritte für eine Reaktion erforderlich sind, was durch die Agglomeration der Kreise symbolisiert wird. Die zeitliche Abfolge dieser Schritte wird in Abschnitt 4 untersucht. Die lokalen Konsequenzen dieser Reaktionen hinsichtlich der Bildung einer Netzwerkstruktur sind das Thema von Abschnitt 5, das sich mit der Längenverteilung von Subketten in einem Netzwerk befasst. Abschnitt 6 beschäftigt sich mit dem Aufbau einer makroskopischen Struktur über die mikroskopischen Vernetzungsreaktionen und mit Phänomenen, die nicht lokal aus der Vernetzungsreaktion gefolgert werden können. Dazu zählen beispielsweise der Gelpunkt, der Sol-Gel Übergang oder die Molekulargewichtsverteilungen.

Ab Abschnitt 7 verschiebt sich schrittweise der Blickwinkel von der mikroskopischen Struktur der Netzwerke auf eine Beschreibung ihrer makroskopischen Eigenschaften. Basierend auf den statistischen Fluktuationen der Polymere kann man zeigen [22], dass die Zahl an ringförmiger Strukturen in einem Netzwerk ein Maß für die Einschränkung der Freiheitsgrade im System ist. Abschnitt 7 beschäftigt sich daher vor allem mit der Zahl, dem Volumenanteil und der Längenverteilung dieser Strukturen. Abbildung 1.1 ist nur zweidimensional, erlaubt also nicht einen Blick in die räumliche Anordnung der Polymere. Dieser Blick wird in Abschnitt 8 vollzogen und basiert auf der Analyse ringförmiger Strukturen. Da die räumliche Anordnung der Moleküle zu einer weiteren Einschränkung der Freiheitsgrade des Systems führt, sind diese Beiträge ebenfalls für die Eigenschaften polymerer Netzwerke von Bedeutung.

Der letzte Abschnitt führt teilweise bereits über die eigentlichen Ziele dieser Arbeit hinaus, da er sich mit dem Brückenschlag von einer mikroskopischen Struktur zu deren makroskopischen Eigenschaften befasst. Dieser Abschnitt diskutiert an einfachen Beispielen im Vergleich mit bestehenden Theorien die Bedeutung der Resultate dieser Arbeit. Das rechte Bild in Abbildung 1.1 verdeutlicht bereits die Komplexität dieses Problems, wenn alle mikroskopischen Eigenschaften eines makroskopischen Systems aufsummiert werden müssen: Eine einfache vertikale Dehnung dieses Bildes als Modell für die Deformation eines Netzwerkes hängt sowohl von Lage und Beschaffenheit der Anknüpfungspunkte auf dem Rand ab, wie auch von der Lage der reaktiven Punkte auf der Kette oder der Verknüpfung zwischen diesen Punkten oder räumlichen Verhakungen zwischen den Teilketten. Wie leicht zu sehen ist, ist eine eindeutige Behandlung aller möglichen Fälle selbst in diesem einfachen Beispiel sehr schwierig und für ein komplexes makroskopisches Netzwerk kaum denkbar. Im Rahmen der Simulationen kann aber gezeigt werden, welche Prinzipien zur Beschreibung dieser Systeme geeignet sind und wie die Struktur der Netzwerke ihre Eigenschaften beeinflusst.

2 Grundlagen

2.1 Polymere

Ein *Polymer* kann man abstrakt als eine Verknüpfung von einzelnen identischen Grundbausteinen, den *Monomeren*, betrachten. Es ergibt sich dabei meist eine lineare Anordnung [14] (*lineare Polymerisation*), die man schematisch als $E - [\text{Monomer}]_n - E'$ notieren kann, wobei der *Polymerisationsgrad* n die Zahl der Monomere angibt und E bzw. E' die *Endgruppen* der Ketten bezeichnen.

Betrachtet man ein Polymer auf einer atomaren Längenskala, so legen die Bindungen zwischen den Monomeren deren Lage zueinander fest. Untersucht man diese relativen Monomerpositionen auf einer immer größeren Längenskala, so ist nur noch eine statistische Aussage über die Lage der Monomere möglich. Im Prinzip kann diese Verteilung der Monomerpositionen aus der Art der chemischen Bindungen zwischen den Atomen, den möglichen Bindungswinkeln und deren Wahrscheinlichkeitsverteilung sowie der Berücksichtigung des Eigenvolumens der Monomere errechnet werden [23]. Es konnte aber gezeigt werden, dass mit zunehmender Länge diese Wahrscheinlichkeitsverteilungen gegen einfachere statistische Verteilungen konvergieren [24]. Da polymere Netzwerke Strukturen auf großen Längenskalen darstellen, bietet es sich an, diese einfacheren statistischen Verteilungen als Näherungen für die Konformationen der Polymere zu verwenden. Für die theoretische Beschreibung werden dazu zwei Grenzfälle diskutiert, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt: Ein idealer *Random Walk* (RW, Linien) und ein idealer *Self Avoiding Walk* (SAW, Kugeln). Die beiden (dreidimensionalen) Walks in Abbildung 2.1 sind tatsächlich identisch, aber zeigen trotzdem einen deutlichen Unterschied: Ein idealer RW erlaubt es beliebig oft an jeden Punkt des Raumes zurückzukehren. Ein idealer SAW kann mathematisch als eine zusammenhängende Kette identischer Kugeln interpretiert werden, wobei nur direkte Kettennachbarn genau einen gemeinsamen Punkt besitzen und alle weiteren Kugeln paarweise disjunkt sind. Das gesamte Volumen, das von den Kugeln besetzt ist, kann so nicht für weitere Schritte verwendet werden.

Ein idealer SAW ist ein gutes Modell für die Konformationen einer isolierten Kette, bei der als einzige räumliche Einschränkung die Monomere der eigenen Kette gewertet werden. Ein polymeres Netzwerk dagegen besteht aus einer Vielzahl von Ketten, die sich räumlich überlappen müssen. Das Eigenvolumen der Monomere anderer Ketten schränkt ebenfalls die Konformationen und das erlaubte Volumen einer Kette ein. Mit zunehmender Länge der untersuchten Kettenteilstücke und zunehmender Dichte der Polymere konvergiert die Verteilung der Monomerpositionen gegen die Verteilung eines RWs, obwohl für kurze Kettenteilstücke

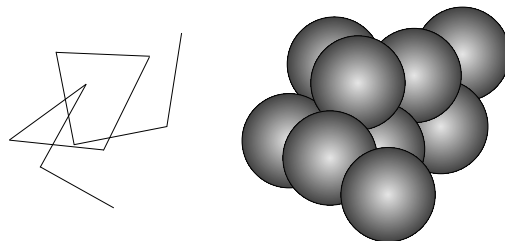


Abbildung 2.1: Prinzipielle Unterschiede zwischen einem Random Walk (links) und einem Self Avoiding Walk (rechts).

immer noch ein SAW vorliegen muss. Dieser Übergang hängt zusätzlich von der chemischen Struktur der Ketten und der Temperatur des Systems ab. Zudem zeigt die Vernetzungsreaktion einen weiteren Einfluss auf die Statistik der Ketten [25]. Eine exakte Beschreibung der Kettenstatistik in einem Netzwerk ist daher kaum möglich. Obige Grenzfälle werden hier nur kurz mathematisch beschrieben, um einen Vergleichspunkt für die Ergebnisse dieser Arbeit zu besitzen.

In beiden Grenzfällen gibt es keine direkten Vorgaben für die Winkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Segmenten (d.h. den Bindungen zwischen zwei Monomeren), im Gegensatz zu einem chemisch realistischen Polymer. In Abhängigkeit von dessen Struktur muss man deswegen mehrere chemische Monomere zu *statistischen Segmenten* zusammenfassen, die in Näherung mit den Schritten eines RWs oder eines SAWs übereinstimmen (vgl. [26], Abb. 2.1). Auf diese Weise kann ein Polymer in Näherung als RW oder als SAW beschrieben werden.

Bereits im Jahre 1934 wurde von Kuhn [27] eine allgemeine Lösung für die Abstandsverteilung eines RWs gefunden, die auch als Gaußsche Verteilung für die Kettenendenabstände bezeichnet wird. Man beachte, dass diese Verteilung nur für eine große Zahl N an statistischen Schritten der Länge b gültig ist. Die allgemeine Form lautet

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2}\right) \quad (2.1)$$

wobei \mathbf{R} den Gesamtvektor des RWs bezeichnet und damit den Verbindungsvektor der Kettenenden. Diese Verteilung ist isotrop. Effektiv geht nur der Betrag des Vektors in die Berechnungen ein. Wichtig für die späteren Betrachtungen ist die Verteilung für $|\mathbf{R}| = 0$, für die man

$$\Phi(\mathbf{R}, N) \sim N^{-3/2} \quad (2.2)$$

findet. Gleichung (2.1) ist auch für beliebige Teilketten eines RWs anwendbar. Aus Gleichung (2.1) folgt [14] für den quadratischen Kettenendenabstand $\langle R_N^2 \rangle$ der Mittelwert

$$\langle R_N^2 \rangle = Nb^2 \quad (2.3)$$

und für den quadratischen Gyrationradius S_N^2

$$S_N^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \quad (2.4)$$

der Mittelwert

$$\langle S_N^2 \rangle = \frac{1}{6} \frac{N+2}{N+1} Nb^2. \quad (2.5)$$

In Gleichung (2.4) bezeichnen dabei die \mathbf{r}_i ($i = 0, 1, \dots, N$) die Ortsvektoren der Monomere und \mathbf{r}_{cm} die Position des Kettenschwerpunktes. Der quadratische Gyrationradius gibt gleichzeitig die mittleren Abstände der Monomere zum Kettenschwerpunkt und innerhalb einer Kette an.

Für einen SAW ist eine Berechnung der Abstandsverteilung zweier Monomere auf einer Kette nicht mehr allgemein möglich [26], da die Resultate zusätzlich von der Länge der Kette und der Lage der Monomere auf der Kette abhängen. Folgende einfache Näherung ist aber geeignet, um den prinzipiellen Unterschied zu einem RW zu quantifizieren: Analog zu einem RW gilt für den SAW einer langen Kette formal ein Skalengesetz der Form [28]

$$\langle R_N^2 \rangle \sim \langle S_N^2 \rangle \sim N^{2\nu}, \quad (2.6)$$

wobei für einen SAW ein Exponent von $\nu \approx 0.588 \pm 0.001$ [29] angenommen wird, der damit größer als der ideale Wert 0.5 eines RWs ist. Für die Simulationen dieser Arbeit müssen diese Werte zwischen beiden Grenzfällen liegen, in Abhängigkeit von der Dichte des Systems und der Länge der untersuchten Kette.

Polymere Netzwerke entstehen über die chemische Reaktion von Molekülen. Dazu müssen geeignete Monomere oder Atome in räumlichen Kontakt treten, was nur über eine Diffusion und Kollision der Teilchen erreicht werden kann. Diese ist aber wiederum von der Struktur und Viskosität der Umgebung abhängig. Für kurzkettige Polymere in einer Schmelze oder freie Ketten erwartet man nach dem Rouse-Modell [30, 31] für die mittleren Verschiebungsquadrate g_1 der Monomere

$$g_1(t) = \frac{1}{5} \sum_{i=N/2-2}^{N/2+2} \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (2.7)$$

ein Skalenverhalten von

$$g_1(t) \sim \begin{cases} t^1 & : t < \tau_0 \\ t^{1/2} & : \tau_0 \leq t < \tau_R \\ t^1 & : t \geq \tau_R \end{cases} \quad (2.8)$$

Für sehr kurze Zeiten $t < \tau_0$ verhalten sich die Monomere wie freie Teilchen, bevor die Bindungen zu den Nachbarmonomeren die Bewegung einschränken. Nach der Rouse-Relaxationszeit τ_R , der längsten Relaxationszeit der Kette, dominiert die freie Diffusion der Kette die Zeitabhängigkeit der Bewegung.

Für lange Ketten in einem dichten Polymersystem hingegen ergibt sich ein Übergang zu einer komplexeren Bewegung, die aus den eingeschränkten Möglichkeiten für die Konformationen einer Kette resultiert. Im Bild der Reptationstheorie [28, 32, 33] erwartet man

$$g_1(t) \sim \begin{cases} t^1 & : t < \tau_0 \\ t^{1/2} & : \tau_0 \leq t < \tau_e \sim N_e^2 \\ t^{1/4} & : \tau_e \leq t < \tau_R \sim N^2 \\ t^{1/2} & : \tau_R \leq t < \tau_d \sim N^3/N_e \\ t^1 & : \tau_d \leq t \end{cases} \quad (2.9)$$

Im neuen Zeitbereich $\tau_e \leq t < \tau_R$ wird eine zusätzliche Rouse-Diffusion der Kette entlang ihrer eigenen Röhre angenommen, die man als Vergrößerung der räumlichen Kettenanordnung betrachten kann. Dieser Zeitbereich ist nur möglich, wenn N größer als die Entanglementlänge N_e ist und somit die Rouse-Relaxationszeit τ_R der Kette größer als die Relaxationszeit der Entanglements τ_e . Die Relaxationszeit τ_d beschreibt in der Reptationstheorie den Zeitbereich, in dem eine Kette ihre Röhre verlässt. Die Entanglementlänge¹ N_e hängt sowohl von den mittleren räumlichen Konformationen einer Kette, also deren Länge und Steifigkeit wie auch von der Dichte der Polymere ab. Deswegen müssen sich nicht nur die ermittelten Werte für unterschiedliche Simulationen wie beispielsweise einem Bead-Spring-Modell wie in Ref. [35] oder dem Bond-Fluctuations-Modell [16], sondern auch die Werte chemisch unterschiedlicher Polymere unterscheiden. In dieser Arbeit wird ausschließlich das Bond-Fluctuations-Modell (vgl. Abschnitt 3) angewendet. Zur Orientierung werden noch kurz die Größenordnungen für die Relaxationszeiten in den Simulationen angegeben. Diese sind in etwa $\tau_e \approx 2 \cdot 10^5$ MCS, $\tau_R \approx 2 \cdot 10^6$ MCS und $\tau_d \approx 5 \cdot 10^7$ MCS für ein System mit 60% Polymerdichte in der Simulation und $N = 200$ [36]. Mit der Abkürzung MCS wird dabei die Zahl der Simulationsschritte je Monomer bezeichnet. Auf die Details der Simulationen und die Bedeutung dieser Resultate wird später noch genauer eingegangen. Zu beachten ist aber, dass mit sinkender Dichte der Polymere die Entanglementlänge deutlich steigt. Mit abnehmender Dichte wird dieses Verhalten zudem von einem graduellen Übergang zu frei diffundierenden Ketten begleitet, der sich makroskopisch in einer Änderung der Viskosität η von $\eta \sim N^{3.4}$ zu $\eta \sim N^1$ ausdrückt [37].

¹In der Literatur findet man unterschiedliche Werte und unterschiedliche Definitionen für die Entanglementlänge [34]. Ein genauer Zusammenhang kann deswegen noch nicht angegeben werden.

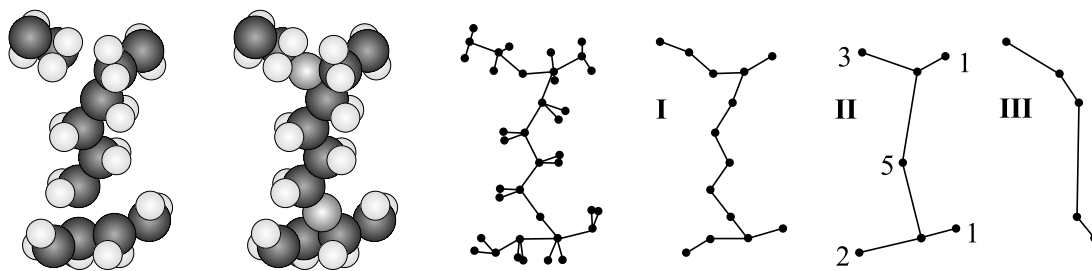


Abbildung 2.2: Darstellung polymerer Systeme in der Graphentheorie mit verschiedenen Vereinfachungen (Ausschnitte). Von links nach rechts: unvernetztes Polyethylen, Polymernetzwerk, atomare graphentheoretische Darstellung, Vereinfachung Typ I, Vereinfachung Typ II, Vereinfachung Typ III.

2.2 (Polymere) Netzwerke

Vor allem die Mathematik befasst sich mit der Klassifizierung und strukturellen Beschreibung von Netzwerken. Ein polymeres Netzwerk ist nach mathematischer Definition ein räumlicher Graph, für den aber noch weitere Besonderheiten gelten. Dies wird in den folgenden Abschnitten genauer ausgeführt.

2.2.1 Netzwerke und Graphen

Ein *Graph* ist die mathematische Darstellung der konnektiven Struktur eines Netzwerkes. Diese besteht aus einem Paar von Mengen $G = \{V, E\}$, wobei V eine Menge an N Punkten (oder *Ecken* oder *vertices* v) ist und E eine Menge an *Linien* (oder *Kanten* oder *Bindungen* oder *edges* e), die zwei Elemente von V verbinden, ist [38, 39, 40, 41]. Im Bezug auf polymere Netzwerke könnte man das beispielsweise mit den Atomen und ihren Bindungen identifizieren (vgl. Abb. 2.2). Für eine sinnvolle Anwendung empfehlen sich aber weitere Vereinfachungen des Graphen, die hinsichtlich bestimmter Eigenschaften invariant sind.

Typ I dieser Vereinfachungen reduziert den Graphen auf die Atome, die tatsächlich die Topologie und Konnektivität der Ketten beschreiben. Dieser Vereinfachungstyp entspricht prinzipiell Simulationen von Polymeren im united atom model und heißt im Folgenden *topologisch invariant*. Die Auswertung der Topologie in Abschnitt 8 beruht auf dieser Darstellung. Typ II ist eine *längeninvariante Vereinfachung*, die nur zwischen strukturell verzweigenden und verbindenden Einheiten unterscheidet. Die Zahl bei den verbindenden Einheiten gibt dabei die Zahl der ursprünglichen Ecken zwischen den Verzweigungspunkten als Bindungslänge an. Verzweigende Einheiten sind in dieser Darstellung nicht zwingend mit der chemischen Vernetzungssubstanz identisch (vgl. Abb. 2.2). Diese Darstellung wird zur Konnektivitätsanalyse und zur Aufteilung des Netzwerkes für die topologische Analyse verwendet. Typ III fokussiert auf den Vernetzungsvorgang und beschreibt alle Moleküle vor der Reaktion als Ecke und alle Bindungen, die während dieser Reaktion entstehen, als Kanten. Diese dritte Darstellung ist invariant gegenüber dem *Zyklusrang* ξ , der die Zahl der ringförmigen Strukturen² beschreibt, die während der Vernetzungsreaktion gebildet werden. Der *Zyklusrang* [22] stellt in den frühen Netzwerktheorien von James und Guth [42]-[47] sowie Wall und Flory [48]-[52] den einzigen Strukturparameter der Netzwerke dar [53] und ist ein einfaches Maß für die mechanischen Eigenschaften polymerer Netzwerke.

Ein Graph ohne ringförmige Strukturen heißt *Baum*. Ein *spannender Baum* verbindet alle Ecken eines Graphen und der Terminus *Wald* bezeichnet eine beliebige Menge an Bäumen. Jedes beliebige Netzwerk kann daher durch Entfernen von Bindungen zu einem Baum oder Wald reduziert werden. Aus diesen Definitionen folgt: Ein Baum aus e Ecken besteht aus $v - 1$ Kanten. Ein Wald aus t Bäumen besteht aus $v - t$ Kanten. Der *Zyklusrang* ξ in einem beliebigen Netzwerk beträgt daher genau

²In der Literatur auch als "Maschen" bezeichnet.

$$\xi = e - (v - t), \quad (2.10)$$

da jede Bindung zusätzlich zu den $v - t$ Bindungen des Waldes entweder zwei Bäume verbindet oder durch die Verbindung zwei Ecken eines Baumes eine zusätzliche ringförmige Struktur erzeugt.

Ein Graph $G_1 = \{P_1, E_1\}$ ist ein *Subgraph* von $G = \{P, E\}$, wenn $P_1 \subset P$ und $E_1 \subset E$. Ein Subgraph G_1 heißt *isoliert*, wenn alle Kanten des Graphen G , die einen Punkt von P_1 verbinden in E_1 enthalten sind. Ein isolierter Subgraph wird auch als *Komponente des Graphen* oder als *Cluster* bezeichnet. Der *Durchmesser* eines Graphen ist definiert als der maximale Abstand zwischen einem beliebigen Paar an Punkten. Für einen Graphen mit mehr als einer Komponente wäre dieser nach Definition ∞ . In dieser Arbeit wird deswegen der Begriff Durchmesser als der maximale Durchmesser aller Komponenten eines Graphen verwendet.

Ein *bewerteter Graph* ist ein Graph, bei dem jeder Kante e eine reelle Zahl $w(e)$ zugeordnet wird, die *Bewertung* oder *Wert der Kante* heißt. Ein Graph vom Typ II in Abbildung 2.2 ist ein Prototyp dafür. Aus einem bewerteten Graphen kann ein *minimaler spannender Baum* mit dem Algorithmus von Kruskal [54] oder Prim [55] bestimmt werden, der hinsichtlich der Bewertungen eine minimale Summe aufweist [39]. Wird zu einem spannenden Baum eine zusätzliche Kante hinzugefügt, dann entsteht genau ein Zyklus, d.h. genau eine ringförmige Struktur. Sukzessives Hinzufügen einer weiteren Kante des Netzwerkes, die nicht Teil des Baumes ist, führt jeweils zu einem weiteren neuen Zyklus, der sich mindestens durch die neue Kante von allen bisherigen Zyklen unterscheidet. Auf diese Weise kann ein *spannender Satz von verschiedenen Zyklen* erzeugt werden, der alle möglichen zyklischen Strukturen des Netzwerkes beschreibt [56].

Der *Grad* f einer Ecke beschreibt die Zahl der Kanten, die mit dieser Ecke verbunden sind. Ecken mit $f = 0$ heißen *frei*, mit $f = 1$ *terminierend*, mit $f = 2$ *verbindend* und mit $f \geq 3$ *verzweigend*. Bei polymeren Netzwerken ist chemisch ein maximaler Grad für eine beliebige Ecke vorgegeben, der die Netzwerkbildung dominiert und nicht zwingend abgesättigt ist. Dieser wird mit *Funktionalität* bezeichnet. In den Modellnetzwerken dieser Arbeit besitzen jeweils alle Ecken eines Systems den gleichen maximalen Grad, der bei der Bezeichnung der Netzwerke als *Funktionalität des Netzwerkes* angegeben wird. Der Begriff Funktionalität oder Grad kann dann zur Beschreibung der momentanen Zahl an Kanten an einer Ecke des Netzwerkes verwendet werden, ohne dafür einen neuen Begriff einführen zu müssen. Folgt die Verteilung der Grade der Punkte eines Netzwerkes einem Potenzgesetz $P(f) \sim f^{-\gamma}$, so wird das Netzwerk als *skalenfrei* bezeichnet [2]. Gibt es keine Einschränkung oder Regelung für die Auswahl einer Bindung zwischen zwei noch unverbundenen Punkten, so heißt der resultierende Graph *Zufallsgraph* oder *zufälliger Graph*.

2.2.2 Zufällige Graphen

Die wesentlichen Grundzüge zufälliger Graphen wurden bereits 1959 von Erdős und Rényi beschrieben [57]. Ein zufälliger Graph besteht aus N Punkten verbunden über n Kanten, die zufällig aus den $N(N - 1)/2$ möglichen Kanten ausgewählt werden. Insgesamt ergeben sich also $N(N - 1)/2$ über n gleichwahrscheinliche Graphen mit N Punkten und n Kanten. Dies entspricht aber genau einer binomialverteilten Zufallsgröße mit $E(n) = p(N(N - 1)/2)$ und p als Verbindungswahrscheinlichkeit für zwei beliebige Punkte.

Die Evolution zufälliger Graphen wird über eine Erhöhung von p beschrieben [1]. In Abhängigkeit von p findet man eine Eigenschaft Q eines Graphen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit. Für viele Eigenschaften existiert dabei eine kritische Wahrscheinlichkeit $p_c(N)$ in Abhängigkeit von der Systemgröße N , bei der die Wahrscheinlichkeit für diese Eigenschaft sprunghaft von nahezu null auf nahezu eins wächst. Wenn dabei beispielsweise $p(N)$ schneller wächst als $p_c(N)$ mit $N \rightarrow \infty$, dann geht die Wahrscheinlichkeit der Eigenschaft Q für fast jeden Graphen mit Verbindungswahrscheinlichkeit $p(N)$ gegen Null oder kurz: $\lim_{N \rightarrow \infty} P_{N,p}(Q) = 0$, wenn $\frac{p(N)}{p_c(N)} \rightarrow 0$ und analog dazu $\lim_{N \rightarrow \infty} P_{N,p}(Q) = 1$, wenn $\frac{p(N)}{p_c(N)} \rightarrow \infty$. Diese kritische Wahrscheinlichkeit $p_c(N)$ ist ähnlich zu betrachten wie etwa p_c in der Perkolationstheorie, aber mit einem grundlegenden Unterschied: Der exakte Wert für p_c in der Perkolationstheorie wäre der Grenzwert $p_c^* = p_c(N \rightarrow \infty)$, der über finite size scaling ermittelt wird. Finite size scaling setzt aber voraus, dass dieser Grenzwert existiert, was normalerweise in endlichdimensionalen Systemen erfüllt ist. Im Gegensatz

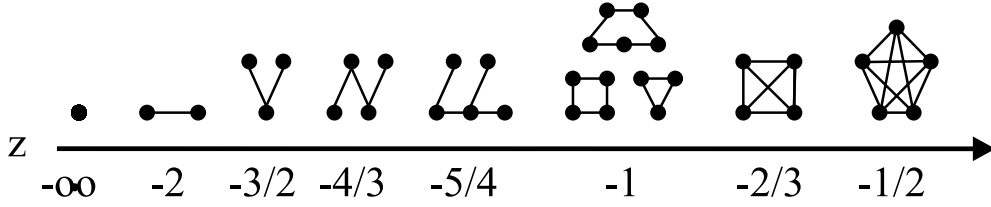


Abbildung 2.3: Evolution der Subgraphen in Abhängigkeit von z . Für $-2 < z < -1$ findet man Bäume wachsender Größe mit wachsendem z . Bei $z = -1$ entstehen gleichzeitig Zyklen beliebiger Größe. Für größere Werte von z findet man vollständige Subgraphen mit einer größeren Zahl an Punkten. Für $z = 0$ ist der Zufallsgraph vollständig.

dazu sind zufällige Netzwerke per Definition unendlich dimensional: Beispielsweise kann die Zahl der Nachbarn bei konstantem p mit der Systemgröße anwachsen. Deswegen wird in der Netzwerktheorie p immer als Funktion von N betrachtet. In zufälligen Graphen gibt es deswegen kaum fixe kritische Wahrscheinlichkeiten, sondern überwiegend Funktionen für die Schwellenwerte. Der mittlere Grad $\langle f \rangle = 2n/N \simeq pN$ des Graphen besitzt aber den kritischen Wert 1 unabhängig von der Systemgröße [1].

Für zufällige Netzwerke kann man zeigen [58], dass die Wahrscheinlichkeit für einen (nicht notwendigerweise isolierten) Subgraphen mit k Punkten und l Kanten

$$p_c(N)_{k,l} \sim N^{-k/l} \quad (2.11)$$

ist. Daraus folgt für einen Baum aus k Punkten $p_c(N) \sim N^{-k/(k-1)}$ und für einen Zyklus aus k Punkten $p_c(N) \sim N^{-1}$ sowie für einen vollständigen Subgraphen, bei dem alle k Punkte paarweise verbunden sind, $p_c(N) \sim N^{-2/(k-1)}$.

Wenn für ein zufälliges Netzwerk mit N Punkten die Verbindungswahrscheinlichkeit $p(N)$ wie N^z skaliert, wobei $-\infty \leq z \leq 0$ ein frei wählbarer Parameter ist, so kann man in Abhängigkeit von z die Schwellenwahrscheinlichkeiten für bestimmte Subgraphen angeben (vgl. Abbildung 2.3). Der Punkt $z = -1$ ist von besonderem Interesse, da hier $p \sim N^{-1}$ und Zyklen und Bäume beliebiger Größe koexistieren.

Für $0 < \langle f \rangle < 1$ sind daher nach Gleichung (2.11) nahezu alle Komponenten des Graphen Bäume oder Cluster mit höchstens einem Zyklus. Die Zahl der Punkte im größten Cluster ist proportional zu $\ln N$. Für $\langle f \rangle > 1$ wird der Graph von einer Hauptkomponente dominiert, die den Anteil $S = 1 - g(\langle f \rangle)$ an Punkten besitzt, wobei $g(x)$ eine Funktion ist, die für $x \rightarrow \infty$ exponentiell von $g(1) = 1$ zu 0 abfällt. In der Nähe des kritischen Punktes $p_c \simeq 1/N$ wächst die Größe der Hauptkomponente proportional zum Abstand:

$$S \sim (p - p_c). \quad (2.12)$$

In einem Zufallsgraphen mit Verbindungswahrscheinlichkeit p ist der Grad f_i eines Punktes i binomial verteilt [1] mit den Parametern $N - 1$ und p

$$P(f_i = k) = \binom{N-1}{k} p^k (1-p)^{N-1-k}, \quad (2.13)$$

weil von einem bestimmten Punkt aus genau k Verbindungen existieren und $N - 1 - k$ der möglichen Verbindungen fehlen. Mit dem Erwartungswert $\lambda_k = NP(f_i = k)$ kann diese Verteilung für große N mit der Poissonverteilung $P(k) \simeq e^{-\langle f \rangle} \frac{\langle f \rangle^k}{k!}$ angenähert werden.

Der Durchmesser eines zufälligen Graphen besitzt für $pN > 1$ den Erwartungswert [1]

$$d = \ln(N) / \ln(pN). \quad (2.14)$$

Für den mittleren Abstand l zweier Punkte im Graphen erwartet man analog

$$l \sim d. \quad (2.15)$$

Polymere Netzwerke sind keine idealen zufälligen Graphen. Sie besitzen noch weitere Eigenschaften, die für die Beschreibung der Struktur eine Rolle spielen oder die Bandbreite möglicher Graphen einschränken. Dies wird nun kurz skizziert.

2.2.3 Besonderheiten polymerer Netzwerke

Mathematische Graphen sind abstrakte Objekte, die in beliebigen Dimensionen diskutiert werden können. Ein polymeres Netzwerk dagegen ist eine dreidimensionale Struktur. Jedes Polymer besitzt eine endliche Länge, eine limitierte Funktionalität und eine eindeutige Position im Raum. Darüber hinaus verfügt es über ein Eigenvolumen, das nicht mit anderen Atomen oder Molekülen geteilt werden kann.

Eine weitere Besonderheit eines polymeren Netzwerkes resultiert aus der Tatsache, dass es verschiedene chemische Wege zur Erzeugung der Netzwerkstruktur gibt. Daher ist es denkbar, dass äquivalente Strukturen auf verschiedenem Weg erzeugt werden, oder der Entstehungsprozess des Netzwerkes mit der Struktur des Produktes in Zusammenhang steht. Im anschließenden Abschnitt wird diskutiert, welche Gemeinsamkeiten verschiedene chemische Reaktionen hinsichtlich der Erzeugung einer Netzwerkstruktur zeigen. Dies geschieht, um mit möglichst wenigen möglichst einfachen Simulationen eine möglichst große Bandbreite technisch und theoretisch interessanter Systeme und Strukturen zu untersuchen. Die Ergebnisse der folgenden Diskussion bilden die Grundlage für die Auswahl der Simulationsparameter in Kapitel 3.

2.3 Reaktionsmechanismen zur Bildung polymerer Netzwerke und Klassifizierung möglicher Strukturen

In der Literatur finden sich verschiedene Möglichkeiten, Polymerisationsreaktionen hinsichtlich prinzipieller chemischer Unterschiede zu schematisieren [59]. In dieser Arbeit muss aber eine abstrakte Aufteilung der Reaktionen hinsichtlich der verwendeten und erzeugten Strukturen getroffen werden³. Dies wird im Folgenden zunächst unabhängig von chemischen Mechanismen diskutiert. Der Transfer auf spezielle chemische Systeme ergibt sich meist aus dem Mechanismus für die Reaktion (vgl. dazu [14], Kapitel IX). Einige wichtige Beispiele für die Theorie (Homopolymerisation, schrittweise Copolymerisation) und für die Anwendung (Vulkanisation) werden aber explizit in diesem Abschnitt angeführt.

Zur Vereinfachung beginnt man die Diskussion mit dem Endprodukt, dem Netzwerk, um dann in Verbindung mit möglichen Polymerisationsreaktionen zu überlegen, wie unterschiedliche Netzwerkstrukturen entstehen können. Den Ausgangspunkt dazu bildet die Graphentheorie. Graphen unterscheiden sich nur hinsichtlich der verwendeten Ecken und Kanten, ihrer Konnektivität und hinsichtlich der Einbettung des Graphen im Raum [41].

Für die Ecken ist das einzige Charakteristikum der Grad, für die Ketten ist deren Länge das bestimmende Kriterium, wenn beide isoliert vom Graphen betrachtet werden. Die Chemie bietet mehrere Möglichkeiten, den maximalen Grad einer Ecke vor der Reaktion festzulegen. Genauso kann die Länge der Ketten vor der Reaktion festgelegt werden, indem man nur Reaktionen an ihren Enden erlaubt. Können dagegen beliebige Monomere miteinander reagieren, so entwickelt sich die Längenverteilung der Ketten zwischen den Vernetzungspunkten kontinuierlich mit fortschreitender Reaktion.

Den Einfluss der Konnektivität eines Netzwerkes kann man am besten verstehen, wenn man diese variiert. Das geschieht *per se*, wenn man die Entstehung eines Netzwerkes betrachtet, da mit zunehmender Ausbildung von Bindungen die Konnektivität des Systems wächst. Darüber hinaus ist es interessant, ausgewählte

³In der Literatur konnte diesbezüglich keine systematische Aufteilung gefunden werden. Ansatzweise findet sich dies aber in [14] oder [60].

konnektive Strukturen zu unterdrücken oder zu fördern, um zusätzliche Informationen über die Bildung der Struktur oder für den Zusammenhang von mikroskopischer Struktur und makroskopischen Eigenschaften zu gewinnen. Für eine zufällige Struktur aus Partikeln, die einer statistischen Bewegung unterliegen, lässt sich die Einbettung im Raum nur über die Konzentration der Partikel steuern. In unserem Falle bedeutet dies, dass sowohl die Dichte des Gesamtsystems wie auch die Dichteverhältnisse von Ecken und Kanten, d.h. von verzweigenden Molekülen und linearen Molekülen global und lokal variiert werden müssen.

Eine weitere Einflussgröße, die allerdings nicht aus der Graphentheorie abgeleitet werden kann, ist die Prozessführung während der Reaktion. Es ist schwierig, wenn nicht gar unmöglich, alle denkbaren Fälle im Rahmen dieser Arbeit zu diskutieren. Die konträren Grenzfälle idealer diffusionskontrollierter und reaktionskontrollierter Reaktionen geben aber einen guten Anhaltspunkt darüber, in wie weit diese Prozessführung für die Struktur und Bildung polymerer Netzwerke eine Rolle spielt. Diese beiden Grenzfälle sind nach der dominierenden Bedingung für die Ausbildung einer Reaktion benannt: Bei einer diffusionskontrollierten Prozessführung ist die Reaktionswahrscheinlichkeit so hoch, dass nur das Aufeinanderprallen der Reaktionspartner, also die Diffusion der Teilchen, das entscheidende Kriterium für eine Reaktion ist. Umgekehrt ist für eine reaktionskontrollierte Prozessführung die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion so gering, dass die Bewegung der Teilchen für die Betrachtung der Reaktionen vernachlässigt werden kann.

Die Freiheitsgrade für die Struktur verschiedener Netzwerke sind damit diskutiert. Es bleibt lediglich zu klären, welche Reaktionsmechanismen welche Freiheitsgrade einschränken, um die Möglichkeiten für die Struktur der resultierenden Netzwerke abzuschätzen. Gleichzeitig wird damit der Rahmen für die Simulationen abgesteckt, die im folgenden Kapitel dargestellt werden.

Dazu werden weitere Begriffe aus der Chemie eingeführt. Sind alle Moleküle zu Beginn einer Polymerisation identisch, so heißt diese Reaktion *Homopolymerisation*. Reagieren unterschiedliche Moleküle miteinander, so wird dies allgemein als *Copolymerisation* bezeichnet. Bei letzterer ergeben sich prinzipiell folgende Möglichkeiten: a) zufällige Kombination beliebiger Moleküle beliebigen Typs oder b) energetische Bevorzugung einer speziellen Kombination zwischen den Molekülen.

Dazu wird zunächst die Copolymerisation nur zweier unterschiedlicher Typen *A* und *B* von Monomeren der Funktionalitäten *f* beziehungsweise *g* betrachtet. Im Fall a) kann man das Reaktionsschema prinzipiell als eine Homopolymerisation einer Mischung aus *f* und *g* Molekülen gleichen Typs betrachten, da hinsichtlich der Struktur keine Ordnungsmechanismen greifen. Im Fall b) hängt es davon ab, welche Art von Bindung bevorzugt wird. Ist dies eine Bindung zwischen Molekülen gleichen Typs, so führt das zu einer Entmischung des Systems über die Reaktionen⁴. Ist die Bindung zwischen Monomeren unterschiedlichen Typs bevorzugt, so entsteht ein regelmäßiges Copolymer. Prinzipiell sind noch weit komplexere Reaktionen und Kombinationsmöglichkeiten für eine beliebige Zahl an unterschiedlichen Molekültypen denkbar. Die prinzipiellen Mechanismen können aber von einer Homopolymerisation und einer regelmäßigen Copolymerisation abgeleitet werden. Darauf wird später in Kapitel 6 noch genauer eingegangen. Anstelle von regelmäßiger Copolymerisation findet sich in der Literatur oft auch die Bezeichnung *schrittweise Copolymerisation* im Kontrast zur *zufälligen Copolymerisation* in Fall a).

Für eine Homopolymerisation muss die Funktionalität der Moleküle größer als zwei sein, da sonst maximal nur lineare Strukturen erzeugt werden können. Abbildung 2.4 zeigt idealisiert, dass eine entsprechende schrittweise Copolymerisation prinzipiell die gleiche Struktur wie eine Homopolymerisation erzeugen kann. Als Bedingung dazu müssen die Arme des Homopolymers genau halb so lang sein wie die Ketten der Copolymerisation. Auch müssen die Funktionalitäten der Verzweigungspunkte in beiden Systemen gleich sein. Zusätzlich sollte in beiden Systemen eine sehr schmale Verteilung für die Kettenlänge vorliegen, da sonst bei der Homopolymerisation die resultierende Kettenlänge im Netzwerk von der Reaktion abhängt. Für diese Reaktionstypen sind nur die Enden der Ketten reaktiv, da sonst die Funktionalität der Moleküle oder Ketten nicht eindeutig bestimmt ist. Diese Art von Reaktionen bezeichnet man daher auch als *Endvernetzungsreaktionen*. In beiden Systemen sind auf diese Weise nur ringförmige Strukturen möglich, die ein ganzzahliges Vielfaches der Kettenlänge der Copolymerisation sind. Abbildung 2.4 zeigt zudem, dass im

⁴ Auf diese Weise kann man beispielsweise Blockcopolymere erzeugen. Diese sind vor allem interessant wegen der Überstrukturen, die sich aus der Entmischung der Monomere bilden. Für eine allgemeine Studie über polymere Netzwerkstrukturen sind sie aber gerade deswegen nicht geeignet.

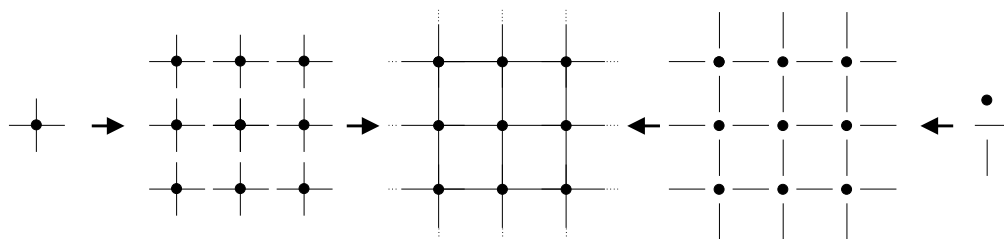


Abbildung 2.4: Vergleich zwischen einer idealen Homopolymerisation aus vierfunktionalen Sternpolymeren (links) einer idealen zweidimensionalen Netzwerkstruktur (in der Mitte) und der entsprechenden Copolymerisation von vierfunktionalen Vernetzern und linearen Ketten (rechts).

Fälle einer Homopolymerisation eine Reaktion ausreichend ist, um zwei Ecken der Struktur zu verbinden, bei einer schrittweisen Copolymerisation sind dies zwei. Da bei einer schrittweisen Copolymerisation die jeweils letzte Reaktion einer Kette ebenfalls zwei Verzweigungspunkte verbindet, kann man diese Reaktion als Modell für eine Homopolymerisation betrachten, wenn man den Reaktionsumsatz auf die jeweils letzte Reaktion der Ketten umnormiert. Dies wird auch in der Analogie für die theoretische Beschreibung beider Systeme in Kapitel 6 deutlich.

Allgemein ist noch zu ergänzen, dass jedes beliebige polymere Netzwerk als schrittweise Copolymerisation von endvernetzten Ketten der entsprechenden Längen und Vernetzern mit der entsprechenden Verteilung der Funktionalitäten dargestellt werden kann. Dies folgt direkt aus der mathematischen Definition eines Graphen. Der Spezialfall einer schrittweisen Copolymerisation von identischfunktionalen Vernetzern mit Ketten einheitlicher Länge ist daher ein wichtiger und grundlegender Ausgangspunkt für die allgemeine Beschreibung von polymeren Netzwerken.

Eine *Quervernetzung* bezeichnet im Folgenden eine Reaktion, bei der im Prinzip alle Monomere einer Kette reagieren können. Sowohl bei einer Quervernetzung als auch bei der zufälligen Copolymerisation punktförmiger zweifunktionaler Moleküle mit punktförmigen verzweigenden Molekülen ist die Länge der resultierenden Ketten abhängig von der Reaktion. Nimmt man eine zufällige räumliche Verteilung der verzweigenden Moleküle an, so ist in beiden Fällen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül in der Struktur ein Verzweigungspunkt ist, nur abhängig von der Dichte der Verzweigungspunkte in der Struktur. Die entstehenden Strukturen sind daher äquivalent⁵. Für eine Quervernetzungsreaktion gibt es wiederum zwei Möglichkeiten: a) eine direkte Verbindung der Ketten wie etwa bei einer Strahlenvernetzung der Polymere und b) eine Verknüpfung der Ketten über ein weiteres, meist lineares Molekül, wie beispielsweise die Vulkanisation mit Schwefel. Analog zu obigem Vergleich zwischen Homo- und Copolymerisation ist Fall b) der allgemeinere und wird deswegen in dieser Arbeit simuliert. Genauso muss man aber auch hier berücksichtigen, dass erst die zweite Reaktion des verbindenden Moleküls die Verbindung erzeugt, wenn man die Ergebnisse auf eine direkte Verknüpfung der Ketten überträgt. Prinzipiell wäre es möglich, sogar die Verteilung der reaktiven Gruppen auf einem Polymer zu steuern [61, 62]. Dieser Sonderfall wird aber nicht in dieser Arbeit berücksichtigt⁶. Der allgemeine Fall einer statistischen Herausbildung von Verzweigungspunkten auf den Ketten über eine zufällige Reaktion wird im Folgenden mit *statistischer Vernetzung* bezeichnet.

Diese Erkenntnisse schränken die nötigen Simulationen für einen Vergleich unterschiedlicher Netzwerkstrukturen deutlich ein, da eine schrittweise Copolymerisation und eine statistische Vernetzung über ein weiteres Molekül Verallgemeinerungen anderer Reaktionen sind. Für diese beiden Reaktionstypen wurden in dieser Arbeit systematisch alle oben erwähnten Parameter für die Struktur variiert, um einen umfassenden Überblick über die möglichen Netzwerkstrukturen zu gewinnen. Wie dies im Detail bewerkstelligt wurde, wird im nun folgenden Kapitel beschrieben.

⁵Wenn zudem die Dichte der terminierenden Monomere identisch ist und in beiden Fällen von einer homogenen Verteilung beider molekularer Spezies ausgegangen werden kann.

⁶In gewissem Maße kann aber die Auswertung der inhomogenen statistisch vernetzten Netzwerke einen Aufschluss darüber geben (vgl. Abschnitt 3.8.4)

3 Beschreibung der Simulationen

3.1 Modellierung von polymeren Systemen

Bereits seit Mitte der siebziger Jahre [63, 64] wird versucht, polymere Systeme im Computer zu erzeugen und zu analysieren. Im Mittelpunkt des Interesses steht seit dieser Zeit eine Analyse der mikroskopischen Eigenschaften wie Topologie und Konnektivität der Moleküle und deren Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des Gesamtsystems [65, 66, 15]. Nach wie vor ist es aber eine Herausforderung, polymere Systeme in einem Maßstab zu simulieren, der sowohl eine sinnvolle Analyse der Topologie, als auch eine Extrapolation auf ein makroskopisches Netzwerk zulässt [67].

Der Grund dafür ist in der Struktur der Polymere zu finden. Das Molekulargewicht einer Polymerkette liegt meist im Bereich von $10^3 - 10^7 \frac{g}{mol}$, weil diese aus bis zu einer Million Atomen bestehen kann. Um die Dynamik der Ketten in einer Polymerschmelze realistisch untersuchen zu können wäre es nötig, mehrere hundert oder tausend Ketten zu generieren und die Atome unter Berücksichtigung aller möglichen Potentiale und Bewegungsmechanismen zu bewegen. Diese reichen von Oszillationen zwischen Kohlenstoffatomen im Bereich von $10^{-13}s$ bis zu kollektiven Phänomenen wie etwa Reptation im Bereich von $10^{-5}s$ und implizieren so für die Simulation einen Zeittakt von weniger als $10^{-13}s$ und eine Simulationsdauer von deutlich über 10^9 Bewegungen für jedes der mindestens 10^7 Atome. Ein gut optimiertes Programm könnte eine Bewegung in wenigen hundert Zeittakten des Rechners durchführen. Damit würde ein moderner Computer mit $3GHz$ für diese Simulation von minimal 10^{18} Rechenschritten immer noch mindestens 30 Jahre benötigen, hätte aber nur ein einziges, gerade ausreichend großes System erzeugt. Eine Möglichkeit ist es, diese Probleme auf Großrechnern mit speziellen parallelisierten und vektorisierten Algorithmen zu lösen. Dieser Weg musste vor allem in frühen Arbeiten [17, 20, 35, 68] beschritten werden, um überhaupt Ergebnisse erzielen zu können. Mittlerweile ist aber die Leistungsfähigkeit einfacher Rechner soweit angestiegen, dass sich eine weitere sinnvolle Alternative anbietet, wenn es möglich ist, die Simulationen auf besondere Problemstellungen hin weiter einzuschränken oder zu optimieren.

Molekulardynamische Simulationen zielen auf Phänomene, die mit bestimmten chemischen Eigenschaften der Polymere in Verbindung stehen und daher atomare Details der Moleküle berücksichtigen und darstellen müssen. Zur Bewegung der Teilchen müssen numerisch ihre Bewegungsgleichungen unter Einbeziehung aller relevanten Potentiale integriert werden. Diese Simulationen sind daher auf kurze Zeitskalen und niedermolekulare Systeme beschränkt und eignen sich nicht für die Ziele dieser Arbeit. Monte-Carlo-Verfahren hingegen zielen auf allgemeine Eigenschaften großer Systeme auf langen Zeitskalen und bilden so einen guten Ansatzpunkt zur Simulation von polymeren Netzwerken und Schmelzen. Dies wird im folgenden Abschnitt näher ausgeführt.

3.2 Monte-Carlo-Verfahren

Eine Anwendung der statistischen Physik ist es, aus einem Hamiltonian H für ein System von N Teilchen Mittelwerte wie beispielsweise die mittlere Energie E je Teilchen $E = \langle H \rangle_T / N$ zu ermitteln. Der thermische Mittelwert einer Observablen $A(\mathbf{x})$ in einem kanonischen Ensemble ist definiert [69] als

$$\langle A(\mathbf{x}) \rangle_T = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{x} \exp(-\beta H(\mathbf{x})) A(\mathbf{x}), \quad (3.1)$$

3 Beschreibung der Simulationen

wobei $\beta = 1/k_B T$, $Z = \int d\mathbf{x} \exp(-\beta H(\mathbf{x}))$ und der Vektor \mathbf{x} im Phasenraum symbolisch für Variablen x_1, x_2, \dots steht, die die betreffenden Freiheitsgrade beschreiben¹. Der normalisierte Boltzmann-Faktor

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(\mathbf{x})) \quad (3.2)$$

spielt dabei die Rolle einer Wahrscheinlichkeitsdichte und beschreibt das statistische Gewicht, mit dem die Konfiguration \mathbf{x} im thermischen Gleichgewicht auftritt. Gleichung (3.2) beschreibt zwar formal exakt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\mathbf{x})$, eine Berechnung des Integrals wird aber unmöglich, wenn die Zahl der Teilchen oder der Freiheitsgrade stark ansteigt.

Die Idee zur Verwendung eines Monte-Carlo-Verfahrens in der statistischen Physik setzt genau bei diesem Problem an. Eine Näherung für Gleichung (3.1) findet man, wenn man nicht über alle möglichen Punkte \mathbf{x} des Phasenraumes integriert, sondern einen charakteristischen Teil der Phasenraumpunkte $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M\}$ als Stichprobe aufsummiert. Im Grenzwert $M \rightarrow \infty$ konvergiert die Summe

$$\overline{A(\mathbf{x})} = \frac{\sum_{l=1}^M \exp(-\beta H(\mathbf{x}_l)) A(\mathbf{x}_l)}{\sum_{l=1}^M \exp(-\beta H(\mathbf{x}_l))} \quad (3.3)$$

gegen die exakte Lösung aus Gleichung (3.1). Im *Simple sampling* als einfachstem Simulationsverfahren werden voneinander unabhängige Systeme zufällig erzeugt und decken so den gesamten Phasenraum gleichmäßig ab. Dieses Verfahren ist relativ ineffizient, da viele Konfigurationen mit geringem statistischen Gewicht erzeugt werden, die nicht um den Erwartungswert der Observablen verteilt sind und so kaum in den Mittelwert eingehen. Aus diesem Grunde werden im *importance sampling* die Zustände x aus den Bereichen des Phasenraumes ausgewählt, die bei der untersuchten Temperatur wichtig sind. Dazu müssen die Punkte im Phasenraum gemäß ihrem statistischen Gewicht ausgewählt werden. Für ein kanonisches Ensemble ergibt sich mit der einfachsten Möglichkeit aus Gleichung (3.2)

$$\overline{A(\mathbf{x})} = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M A(\mathbf{x}_l). \quad (3.4)$$

Realisiert wird diese Auswahl über einen Markov-Prozess, bei dem der Zustand \mathbf{x}_{i+1} aus einem Zustand \mathbf{x}_i hervorgeht. Verschiedene Phasenpunkte \mathbf{x} , \mathbf{x}' sind dabei mit einer Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')$ verbunden. Bei geeigneter Wahl dieser Übergangswahrscheinlichkeiten konvergiert die Verteilung $P(\mathbf{x}_i)$ der generierten Zustände gegen ihre Gleichgewichtsverteilung $P_{eq}(\mathbf{x}_i)$ [70]

$$P(\mathbf{x}_i) \rightarrow P_{eq}(\mathbf{x}_i) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(\mathbf{x}_i)) \quad (3.5)$$

für $M \rightarrow \infty$. Hinreichend dafür ist, dass die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts

$$P_{eq}(\mathbf{x}) W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = P_{eq}(\mathbf{x}') W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}) \quad (3.6)$$

eingehalten wird. Verwendet man Gleichung (3.5) für $P_{eq}(\mathbf{x})$, so erhält man

$$\frac{W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')}{W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})} = \exp(-\beta \delta H), \quad (3.7)$$

wobei $\delta H = H(\mathbf{x}') - H(\mathbf{x})$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind damit nicht eindeutig festgelegt. Eine einfache und oft verwendete Wahl für W ist das Metropolis-Kriterium [70] mit Vorfaktor eins

¹In dieser Arbeit werden ausschließlich Messgrößen betrachtet, die nur von den räumlichen Koordinaten der Monomere abhängen. Insofern kann H mit der potentiellen Energie und \mathbf{x} mit den Koordinaten identifiziert werden.

$$W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \begin{cases} \exp(-\beta\delta H) & : \Delta E > 0 \\ 1 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (3.8)$$

In der Simulation wird das Metropolis-Verfahren dadurch umgesetzt, dass man die Energiedifferenz berechnet, die eine beabsichtigte Bewegung im System hervorrufen würde. Würde durch die Bewegung potentielle Energie wegen $\delta H < 0$ abgebaut, so wird die Bewegung durchgeführt. Andernfalls wird eine Zufallszahl z aus dem Intervall $[0,1]$ ermittelt und mit dem Boltzmannfaktor verglichen. Nur im Falle $z < \exp(-\beta\delta H)$ wird dann die Bewegung auch ausgeführt.

Die Vernetzung der polymeren Netzwerke dieser Arbeit wurden ausschließlich im athermischen Grenzfall $T \rightarrow \infty$ simuliert, da der Vernetzungsprozess in einer dichten Schmelze bei hohen Temperaturen stattfindet. Die Quellungs- und Deformationsexperimente wurden ebenfalls athermisch durchgeführt, um den Grenzfall eines idealen Lösungsmittels zu simulieren. Bei den Deformationen wurde aber an speziellen, ausgewählten Monomeren (vgl. Abschnitt 3.5) ein Potential angelegt und das System über das Metropoliskriterium aus Gleichung (3.8) relaxiert.

3.3 Die Bond-Fluktuations-Methode

Die Bond-Fluktuations-Methode (BFM) wurde 1988 von Carmesin und Kremer [16] entwickelt und in einer zweidimensionalen Version numerischen Tests unterzogen. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Methode sowohl zur Simulation verzweigender Strukturen geeignet ist, als auch ergodische² Resultate in einer dynamischen Simulation liefert. Zwei Jahre später wurde von Deutsch, Dickman und Binder [71, 72] eine dreidimensionale Variante vorgestellt und diskutiert, die in dieser Arbeit Anwendung findet und im Folgenden näher dargestellt ist.

Mehrere Monomere eines Polymers werden idealisiert zu statistischen Segmenten zusammengefasst [27], die auch Kuhnsche Segmente genannt werden. Die Korrelationen zwischen den Atomen, wie etwa Valenzwinkel, Rotationsbarrieren, etc. können für eine ausreichende Zahl an Monomeren vernachlässigt werden [67], so dass sich die statistischen Segmente nahezu frei³ zueinander einstellen können. Diese statistischen Segmente verbinden effektive Monomere, in denen Masse und Volumen der zugrundeliegenden Monomere des realen Polymers subsummiert werden. Im Kontext der Simulationen werden im Folgenden statistische Segmente und effektive Monomere kurz als Segmente und Monomere bezeichnet. Die Monomere werden dabei als Elementarzelle auf einem kubischen Gitter dargestellt und belegen so acht Gitterplätze (vgl. Abbildung 3.1), wobei eine Doppelbelegung der Gitterplätze nicht erlaubt ist, um die Excluded Volume Bedingung realer Polymere zu modellieren. Die Segmente werden auf die Menge B

$$B = P \pm \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup P \pm \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cup P \pm \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cup P \pm \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \cup P \pm \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cup P \pm \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

an 108 Bindungsvektoren zwischen den Monomeren eingeschränkt, um eine Durchdringung der Ketten zu verhindern [73] und die wechselseitige räumliche Behinderung der Ketten zu realisieren. $P \pm$ bezeichnet dabei die Menge aller möglichen Permutationen und Vorzeichenkombinationen der Vektorkoordinaten. Auf diese Weise sind 87 verschiedene Winkeleinstellungen zwischen den Segmenten und Bindungslängen zwischen 2 und $\sqrt{10}$ möglich. Die BFM ist damit weitaus flexibler als andere Simulationen auf dem Gitter [67, 26]. Die Bewegung eines Monomers wird in dieser Simulation auf folgende Weise durchgeführt:

Über einen Zufallszahlengenerator wird statistisch ein Monomer zur Bewegung ausgewählt. Über eine weitere Zufallszahl wird eine der sechs erlaubten Bewegungen um genau einen Gitterplatz parallel zu einer

²d.h. das Zeitmittel einer Observablen in einer dynamischen Simulation entspricht dem ursprünglichen kanonischen Ensemble-Mittelwert.

³Bis auf Selbstvermeidung der beteiligten Monomere.

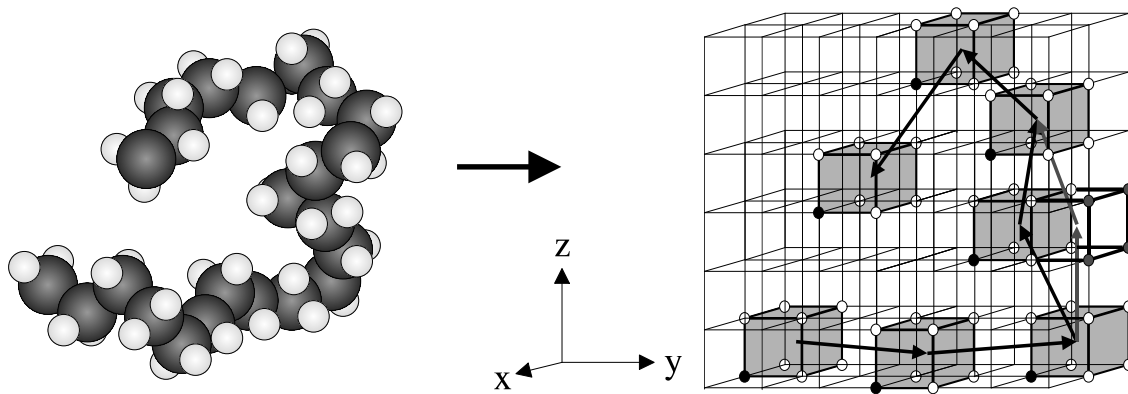


Abbildung 3.1: Das Bond-Fluktuations-Modell als abstrakte Darstellung von Polymeren auf einem Gitter. Die Bewegung eines Monomers in der Simulation ist in der rechten Abbildung für das mittlere Monomer der Kette angedeutet.

Koordinatenachse festgelegt. Anschließend wird überprüft, ob für die neue Position des Monomers die Bindungsvektoren zu den Kettennachbarn immer noch erlaubt sind, und ob der Gitterplatz noch frei ist. Sind diese Kriterien erfüllt, so wird die Bewegung durchgeführt, andernfalls wird ein neuer Sprungversuch unternommen. Abbildung 3.1 zeigt einen Sprungversuch in positive y-Richtung, bei dem alle Voraussetzungen erfüllt sind. Die Dauer einer Simulation wird analog zu obiger Vorgehensweise in versuchten Monte-Carlo Schritten je Monomer, kurz MCS, gezählt.

Die Vergrößerung der Struktur in diesem Modell verhindert eine Anwendung auf Eigenschaften, die direkt mit der atomaren Struktur oder speziellen chemischen Eigenschaften der Ketten zusammenhängen. Für eine Generierung und Untersuchung der topologischen Struktur polymerer Netzwerke ist dies kein Nachteil, da die Struktureinheiten der Netzwerke wie Ketten oder Zyklen eindeutig abgebildet werden (vgl. Abb. 2.2) und in ihren strukturellen Eigenschaften gut mit Theorie oder molekulardynamischen Simulationen übereinstimmen [16, 72]. Hinsichtlich der Bewegung der Monomere ist diese Vergrößerung sogar ein deutlicher Gewinn gegenüber molekulardynamischen Methoden: Ein Simulationsschritt entspricht nun der kollektiven statistischen Bewegung mehrerer Atome. Diese findet in der Realität auf einer langsameren Zeitskala statt.

3.4 Simulation von Polymerisation und Vernetzung

Vor einer Simulation müssen einige Parameter gewählt werden, die anhand eines begleitenden einfachen Exempels erläutert werden. Angestrebt wird die Erzeugung einer dichten Schmelze von 200 Ketten aus exakt 20 Monomeren. Simulationen von Kreitmeier [36] und Paul [74] zeigen eine Übereinstimmung zwischen simulierter und realer Dynamik für eine Belegungsdichte von $\phi \geq 0.5$ auf dem Gitter. Ebenso ist bekannt [19], dass ab einer Belegungsdichte $\phi \geq 0.64$ die Bewegungsmöglichkeiten für die Monomere stark eingeschränkt werden und die Simulationsdauer so stark ansteigt, dass die BFM nicht mehr sinnvoll anwendbar ist. Da ein Monomer acht Gitterplätze belegt, errechnet sich so eine Gittergröße⁴ von $40 \times 40 \times 40$ Gitterplätzen für die 4000 Monomere bei $\phi = 0.5$.

Zu Beginn der Simulation wird das Gitter erzeugt, auf das die Monomere statistisch plaziert werden. Um die Polymerisation starten zu können, wird für jede Kette genau ein Monomer zufällig ausgewählt und als aktives Zentrum für die Polymerisation markiert, anschließend wird die statistische Bewegung aller Monomere gestartet. Treffen während der Bewegung ein aktives und ein passives Monomer im minimalen Abstand $P \pm (2, 0, 0)$ aufeinander, so wird eine Bindung zwischen den Monomeren ausgebildet und die Aktivität auf

⁴An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass alle Simulationen dieser Arbeit ohne periodische Randbedingungen durchgeführt wurden, um spätere Quellungs- und Deformations-Simulationen zu ermöglichen (vgl. Abschnitt 3.5).

das bislang passive Monomer weitergegeben. Diese Kettenpolymerisation wird solange fortgesetzt, bis die gewünschte Kettenlänge erreicht ist⁵.

Da es statistisch sehr unwahrscheinlich ist, auf diese Weise die exakte Zahl an Ketten der gewünschten Länge in einer sinnvollen Zeitspanne zu erreichen, werden in der Praxis überzählige aktive und passive Monomere zugegeben. Sobald die angestrebte Zahl an Ketten polymerisiert ist, werden diese entfernt. Dadurch muss das System anschließend in einem zusätzlichen Simulationsschritt wieder ins Gleichgewicht relaxiert werden.

Eine Polymerschmelze, die auf diese Weise erzeugt wurde, kann zu einer Analyse der Kettenkonformationen oder einer Simulation der Kettendynamik verwendet werden. Eine weitere mögliche Anwendung ist, die Schmelze zu einem Netzwerk zu verknüpfen. Prinzipiell sind dazu aus der Chemie eine Vielzahl von Strategien bekannt. Ein Teil dieser Strategien ist in Theorie und Anwendung von besonderem Interesse (vgl. dazu Abschnitt 2.3). Deren Umsetzung in der Simulation wird nun kurz beschrieben.

Bei der Endgruppenvernetzung können nur die Endmonomere der Ketten eine Bindung mit den Vernetzern eingehen. Dieser Vernetzungsmechanismus lässt die Subkettenlänge zwischen den Netzpunkten konstant. Systeme unimodaler Ausgangskettenlängen sind daher besonders interessant für eine theoretische Beschreibung polymerer Netzwerke, bei der oft zu dieser vereinfachenden Annahme gegriffen wird [53]. Im Gegensatz zu vorausgehenden Simulationen [17, 20, 68] wurde die Funktionalität der Netzpunkte nicht konstant zu vier gesetzt, sondern zwischen drei und sechs variiert, um unterschiedliche chemische Vernetzungssubstanzen modellieren zu können. In der Literatur sind auch Modellnetzwerke mit Funktionalitäten $6 < f \leq 37$ (vgl. [53], Kap. 10) bekannt, die Größe dieser hochfunktionalen chemischen Vernetzer kann aber in der Simulation kaum mehr durch ein einzelnes Monomer approximiert werden. Die Zahl der Netzstellen wurde so eingestellt, dass sich die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten an Vernetzern und Kettenenden entsprechen (stöchiometrische Reaktionsbedingungen). Für unser Exempel ergeben sich so beispielsweise 100 Netzstellen mit $f = 4$ für die 200 Ketten mit 400 reaktiven Endgruppen. Die geringe Dichte möglicher Reaktionspartner in Verbindung mit den topologischen Behinderungen der Moleküle verhindert eine vollständige Absättigung der Reaktionsmöglichkeiten, wodurch für endvernetzte Systeme ein Abbruchkriterium für die Vernetzungsreaktion nötig wird. In Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten [75] und vorausgehenden Simulationen in der Arbeitsgruppe [19, 76] wurde die Endgruppenvernetzung bei etwa 95% Vernetzungsumsatz abgebrochen, sofern dies später nicht explizit anders angegeben ist.

Bei der statistischen Vernetzung sind alle Monomere der Ketten mögliche Reaktionspartner für die Vernetzer, die hier nur mit maximal zwei Monomeren reagieren können. Effektiv ergeben sich so vierfunktionale Netzpunkte [77]. Dieser Reaktionsmechanismus erzeugt eine variable Subkettenlänge zwischen den Netzstellen. Um einen effizienten Vergleich der Netzwerkstruktur mit endgruppenvernetzten Systemen zu ermöglichen, wurde die Kettenlänge in der Polymerisation anhand folgender Bedingungen errechnet: a) Die erwartete mittlere Subkettenlänge sollte mit den endgruppenvernetzten Systemen übereinstimmen, b) auch die mittlere Zahl der Netzstellen je Kette sollte im Einklang mit der Literatur (vgl. [14], Kap. IX) stehen, und c) die Volumenanteile baumartiger, einfach an das Netzwerk gebundener Strukturen sollten für die gewählten Reaktionsparameter in Näherung mit den endgruppenvernetzten [14] Systemen bei 95% Umsatz vergleichbar sein. Aus diesen Gründen wurde für alle statistischen Netzwerke die Zahl der Netzstellen je Kette auf durchschnittlich 19 Reaktionen je Kette eingestellt und die 20-fache Kettenlänge der endgruppenvernetzten Systeme verwendet. Für unser Beispielsystem bedeutet das, dass die Kettenlänge für die Polymerisation auf etwa 400 Monomere angehoben werden muss, da in Näherung die 19 Netzstellen die Ketten in 20 Subketten unterteilen. In beiden Fällen erhält man in erster Näherung 10% an baumartigen, einfach gebundenen Strukturen, die als elastisch inaktiv angesehen werden. Für die statistische Vernetzung kann prinzipiell immer ein Reaktionsumsatz von 100% erzielt werden⁶. Aus technischen Gründen mussten noch die Kettennachbarn eines reagierten Monomers von weiteren Reaktionen ausgeschlossen werden. Dies wird in der Auswertung berücksichtigt.

⁵In der Realität sind die Ketten einer Schmelze keineswegs streng unimodal. Die Fixierung der Kettenlänge in der Simulation vereinfacht lediglich eine theoretische Modellbildung.

⁶Mit Ausnahme weniger, sehr inhomogener Systeme, vgl. dazu Abschnitt 3.6.

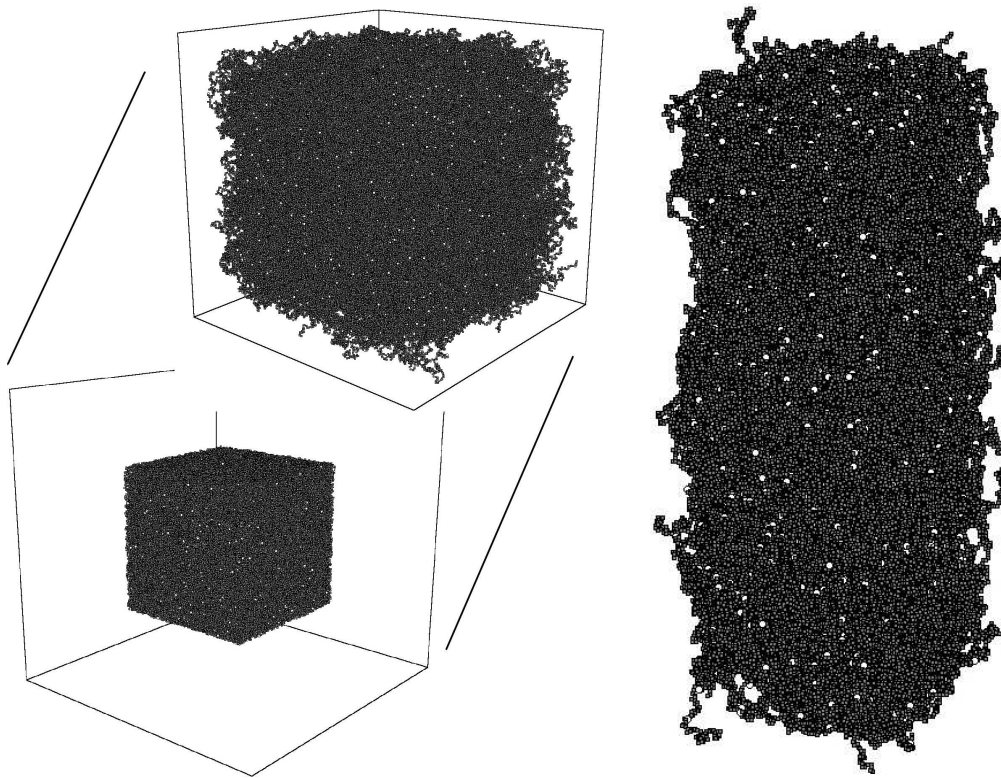


Abbildung 3.2: Quellungs- (links) und Deformationsexperimente (rechts) an Netzwerken im Computer. Netzpunkte sind in der Abbildung als weiße Kugeln hervorgehoben.

3.5 Simulation von Quellung und Deformation

Nach der Erzeugung der Netzwerke werden diese zentriert in ein größeres Gitter gesetzt und erneut relaxiert (vgl Abb. 3.2). Die unbesetzten Gitterplätze diffundieren in das Netzwerk ein und wirken dabei effektiv als ideales Lösungsmittel.

Die Verwendung periodischer Randbedingungen wäre für die Simulation eines Quellungsperiments deutlich von Nachteil. Im Prinzip sind diese Experimente immer noch möglich, wegen des zugrunde liegenden Gitters und der erlaubten Bonds können sie aber nur über sehr artifizielle und spezifische Simulationsmechanismen realisiert werden.

Zudem führt die Korrelation des Netzwerkes über periodische Randbedingungen in diesem Falle zu künstlichen Effekten: Die Weglänge längs der Ketten und Vernetzer ist von einer Seite des Systems zur gegenüberliegenden Seite polydispers verteilt. Bei periodischen Randbedingungen kann man aber nach Durchlaufen des Systems wieder an den Ausgangspunkt zurück finden und so eine Weglängenverteilung beispielsweise in Quellrichtung erhalten. Eine Quellung ist dabei gleichbedeutend mit einer Deformation dieser Wege. Die Weglänge kann man für eine einfache Überlegung invers mit einer Federhärte korrelieren. Extrapoliert man nun die Simulationen und vergleicht dabei ein fiktives, unendlich ausgedehntes System mit einer unendlichen Hintereinanderschaltung eines Netzwerkes in periodischen Randbedingungen, so findet man im ersten Fall, dass in Quellrichtung Federn beliebiger Härte statistisch hintereinander geschaltet werden. Im zweiten werden dagegen Fall Federn identischer Härte hintereinandergeschaltet. Netzwerke in periodischen Randbedingungen können deswegen nicht relaxieren. Mit periodischen Randbedingungen ist es außerdem unmöglich, einen Quellgrad zu bestimmen, da die Quellung gesteuert werden muss und das System nicht selbst einen Gleichgewichtszustand erreichen kann.

Genau die gleichen Gründe sind anzuführen, wenn man ein Deformationsexperiment mit periodischem Rand

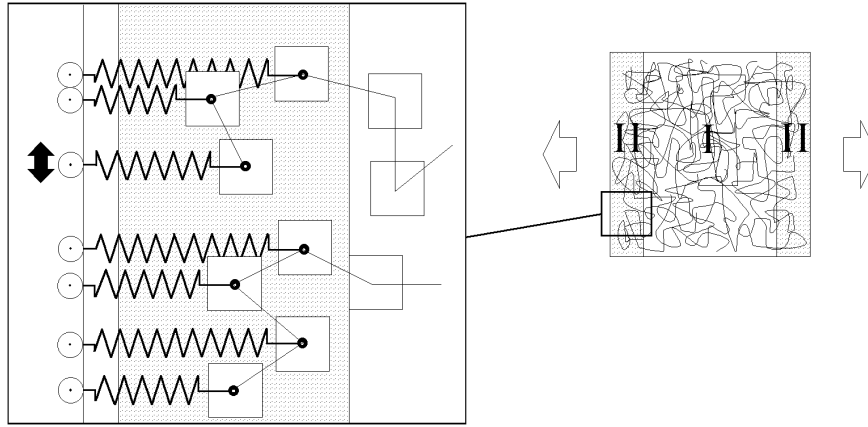


Abbildung 3.3: Implementierung der Deformation.

durchführen will. Der Versuch, beispielsweise eine athermische, volumenkonstante uniaxiale Deformation eines Netzwerkes durchzuführen, ist so zum Scheitern verurteilt, weil eine zusätzliche Kraft senkrecht zur Deformationsrichtung aufgebracht werden müsste, um den entropischen Druck der Ketten zu kompensieren. Durch diese Kraft werden die Ketten zusätzlich in Deformationsrichtung orientiert und die resultierende Kraft in Deformationsrichtung verfälscht. Bei der Deformation eines gequollenen Netzwerkes ohne periodische Randbedingungen sind aber entropischer Druck der Ketten und ihre eigene Vorspannung im dynamischen Gleichgewicht, es ist somit nicht nötig, irgendeine Kraft zu kompensieren. Zudem ist das System in der Lage, in Abhängigkeit von der angelegten Kraft in Deformationsrichtung in ein Gleichgewicht zu relaxieren. Wie dieser Krafteinfluss implementiert wurde, ist im Folgenden nun kurz dargestellt.

Abbildung 3.3 zeigt das grundlegende Konzept, das bei der Realisierung der Deformation in den vorausgehenden Arbeiten von Hölzl [18] und Michalke [19] angewendet wurde. Für ein gequollenes Netzwerk wird zunächst eine Deformationsrichtung festgelegt. Anschließend wird das Netzwerk in die beiden Kontaktbereiche II und den Innenbereich I so aufgeteilt, dass jeweils 10% der Vernetzer in jedem der Bereiche II liegen. In dieser Arbeit wurden nur die Vernetzer in Bereich II in einen Potentialtopf gelegt, der ausschließlich in Deformationsrichtung wirkt (in der Abbildung durch eine Feder dargestellt). In die anderen Raumrichtungen wird kein Potential angelegt. In diese Richtungen können sich die Kontaktmonomere frei bewegen.

Um eine Deformation zu realisieren, werden schrittweise die Potentialnullpunkte x_{i_o} symmetrisch um Δx nach außen geschoben, das System anschließend relaxiert und die resultierende Kraft bestimmt. Die Bewegung der n Kontaktmonomere in ihren Potentialtöpfen wird dabei über das Metropolis-Kriterium aus Gleichung (3.8) gesteuert. Der Vorfaktor γ für das Gesamtpotential in Deformationsrichtung

$$V_n = \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{i_o})^2, \quad (3.10)$$

bestimmt so im Wechselspiel mit dem Faktor β des Metropoliskriteriums die Bewegungseinschränkung der Monomere im jeweiligen Potential. Für diese Arbeit wurden durchgehend $\beta = 1.0$ und $\gamma = 0.05$ verwendet.

Um die Relaxation innerhalb der Kontaktbereiche zu verbessern und ein Umlagern von Monomeren zwischen den Bereichen zu ermöglichen, wurde die Vorgehensweise der bisherigen Arbeiten geringfügig abgeändert: Nach jedem Deformationsschritt werden nun die Bereiche I und II neu ermittelt und damit auch die Kontaktmonomere und die Potentialnullpunkte. Der Deformationsgrad wird dann für jeden Schritt neu direkt aus dem wachsenden mittleren Abstand der Kontaktmonomere in den Bereichen II ermittelt. Diese neue, abgeänderte Deformationsmethode entspricht damit besser der Vorstellung, dass ein Teilstück eines unendlich ausgedehnten Netzwerkes deformiert wird und steht so im Einklang mit obiger Diskussion über die Wirkung von periodischen Randbedingungen.

3.6 Simulation von inhomogenen Netzwerken und Netzwerken ohne triviale Zyklen

Viele Theorien über polymere Netzwerke vernachlässigen das Auftreten kurzer inaktiver Zyklen [53], die oft auch als triviale Zyklen bezeichnet werden. Experimentell ist es unmöglich, Netzwerke ohne triviale Zyklen zu generieren. Um diese Theorien überprüfen zu können, wurden in vorausgehenden Simulationen idealisierte Netzwerke erzeugt, deren Ketten und Vernetzer beispielsweise in einer Diamantstruktur [20, 17] angeordnet waren. Diese Simulationen sind wegen der zugrundeliegenden artifiziellen Netzwerkstruktur nicht geeignet, die Eigenschaften zufälliger Netzwerke zu prognostizieren oder insbesondere die Wirkung inaktiver Zyklen auf die Eigenschaften des Netzwerkes abzuschätzen. Um aber ein Maß für die Wirkung trivialer Zyklen zu bestimmen, wurden zusätzliche Modell-Netzwerke erzeugt, bei denen die Bildung trivialer Zyklen während der Vernetzungsreaktion in erster Näherung (vgl. dazu Kapitel 9) verhindert wurde. Hinreichende Bedingung dafür ist es (unabhängig vom Vernetzungsmechanismus), keine mehrfache Reaktion eines Vernetzers mit der gleichen Kette zu erlauben. Bis auf diesen minimalen Eingriff entspricht der Simulationsablauf dieser Modellnetzwerke den Simulationen der übrigen Netzwerke.

Experimentell wird eine Endgruppenvernetzung meist in Lösung realisiert, um eine bessere Verteilung der Vernetzungssubstanz während des Einmischens zu gewährleisten [14, 53, 75], [78]-[81]. In den theoretischen Ansätzen zur Beschreibung der Netzbildung wird für diese Systeme eine statistische Verteilung von Vernetzungssubstanz und Polymer zu Beginn der Reaktion vorausgesetzt. Es existieren aber experimentelle Hinweise, dass die geforderte statistische Verteilung deutlich verfehlt wird [80]. Aus diesem Grund wurde das Simulationsprogramm um eine Routine erweitert, die es ermöglicht, die Wirkung von Dichteschwankungen der Vernetzungssubstanz zu Beginn des Vernetzungsprozesses exemplarisch zu studieren.

Um Effekte der Stärke der Dichteschwankungen von Effekten der Anordnung möglicher Domänen zu trennen⁷ und die Größe der benötigten Systeme sinnvoll einzugrenzen, wurde auf eine zufällige Anordnung der Domänen verzichtet. Für die Simulationen wurden die Vernetzer in Domänen gleicher Größe gleichmäßig⁸ bereits vor Beginn der Polymerisation auf dem Gitter angeordnet. Die Größe der Domänen wurde zu 4096, 512, 64 und 8 Vernetzern je Domäne gewählt, die Gesamtzahl der ausschließlich vierfunktionalen Vernetzer war für alle Systeme konstant bei 4096. Zum Vergleich wurde ein Referenzsystem erstellt, bei dem nach der Polymerisation die 4096 Vernetzer an zufälligen Positionen zwischen den 8192 Ketten eingefügt wurden.

Abbildung 3.4 zeigt die Position aller 4096 Vernetzer zu Beginn der Vernetzungsreaktion für fünf Systeme, die bis auf die Anordnung der Domänen der Vernetzer vergleichbar sind. Die Polymere sind in dieser Abbildung jeweils nicht dargestellt. In Abhängigkeit von Zahl und Anordnung der Systeme werden diese im Folgenden mit C1 bis C512 und R gekennzeichnet, je nachdem, ob 1, 8, 64 oder 512 Domänen oder eine zufällige Anordnung aller Vernetzer vorliegen (vgl. Abschnitt 3.8). In Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten [53, 78] wurden der Volumenanteil des Lösungsmittels (vgl. Abschnitt 3.5) und die Reaktionsgeschwindigkeit über eine Reaktionswahrscheinlichkeit von 1 bis zu 0.0001 variiert (vgl. dazu [83]).

Bislang [21, 83, 84] wurden die Simulationen bei einem Vernetzungsumsatz von etwa 95% abgebrochen, der für die inhomogenen Systeme vom Typ C1 und C8 sowie für einige Systeme mit sehr niedriger Reaktionswahrscheinlichkeit nicht immer erreicht werden konnte. Für diese Simulationen wurde ein Zeitlimit bei $3 \cdot 10^7$ MCS je Monomer gesetzt. Diese Erkenntnis regte zusätzliche Langzeitexperimente an, bei denen Netzwerke mit zufälligen Vernetzerpositionen ebenfalls über die Dauer von $3 \cdot 10^7$ MCS vernetzt wurden, um den Einfluss des Abbruchs bei 95% Vernetzungsumsatz zu quantifizieren.

3.7 Modellierung zufälliger Netzwerke

Die Besonderheit polymerer Netzwerke ist die wechselseitige Einflussnahme von räumlicher Lage möglicher Reaktionspartner und einer bereits bestehenden Netzwerk- und Kettenstruktur während der Netzwerk-

⁷Eine zufällige Aggregation kleiner Domänen führt effektiv zu größeren Domänen und so zu einer Überlagerung der Ergebnisse.

⁸d.h. paarweise äquidistant, aber mit nur halbem Abstand zum Rand des Systems.

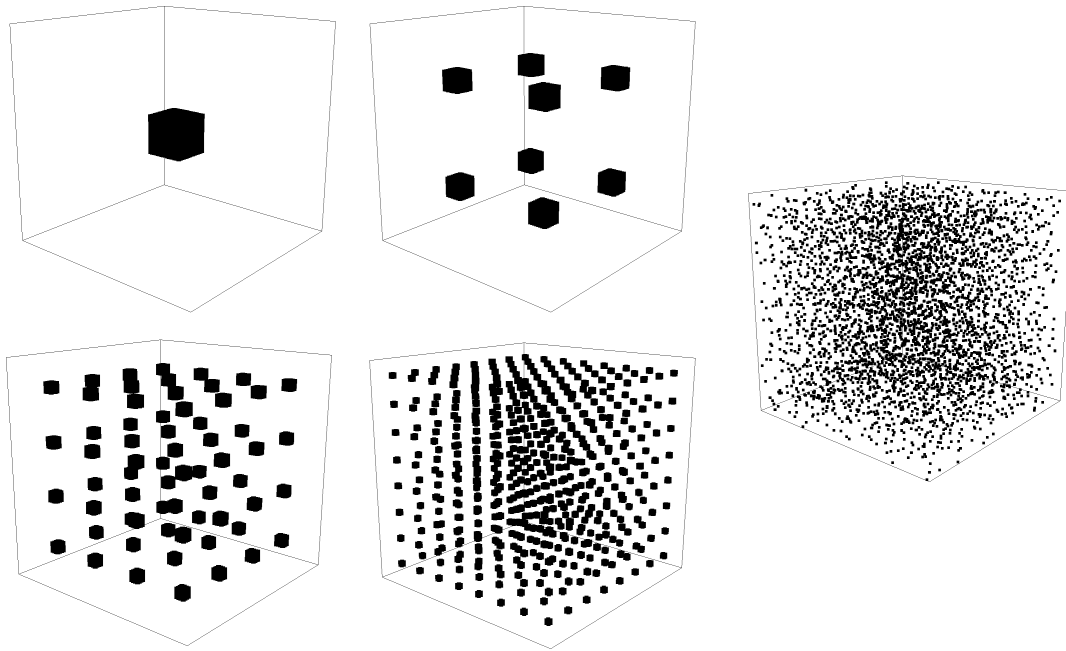


Abbildung 3.4: Inhomogene Startkonfigurationen der Vernetzungssubstanz zu Beginn der Vernetzungsreaktion.

bildung. Um diesen Einfluss besser verstehen zu können, wurden über einen Zufallszahlengenerator Netzwerke erzeugt, die hinsichtlich ihrer Konnektivität identisch mit den simulierten polymeren Netzwerken sind, jedoch ohne räumliche Information rein statistisch generiert wurden. Diese Vorgehensweise erlaubt eine direkte Quantifizierung des Einflusses der räumlichen Anordnung der Moleküle auf die Struktur der Netzwerke und wird im Folgenden als Random Array Approach (RAA) bezeichnet. Hinsichtlich der realisierbaren Strukturen ergeben sich dabei unterschiedliche Ansätze in Anlehnung an die Struktur der zugrunde gelegten polymeren Netzwerke, die nun kurz vorgestellt werden.

Endgruppenvernetzte Netzwerke mit punktförmigen Vernetzern

Die einzige relevante Information einer Polymerkette nach Vernachlässigung der räumlichen Lage ist für eine Endvernetzung die Information über die Bindungen der Kette, die effektiv zwei Vernetzer verbinden. Aus diesem Grunde ist es ausreichend, zufällig Verbindungen zwischen den Vernetzern festzulegen. Zu berücksichtigen ist wie bei jeder schrittweisen Copolymerisation, dass die Zahl der realisierten Bindungen idealerweise quadratisch vom Vernetzungsgrad abhängt, da für eine endgruppenvernetzte Kette zwei Bindungen nötig sind, um zwei Vernetzer zu verbinden.

Endgruppenvernetzte Netzwerke mit ausgedehnten Vernetzern und Sternpolymeren

Besitzen die vernetzenden Einheiten eine räumliche Ausdehnung, wie beispielsweise Sternpolymere, so werden nicht maximal f Bindungen für einen Vernetzer ermittelt, sondern alle Vernetzungsmöglichkeiten getrennt betrachtet. Der Grund hierfür ist, dass die reaktiven Punkte einer vernetzenden Einheit räumlich getrennt sind, und so die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion proportional zur Zahl der noch freien Reaktionsmöglichkeiten ist, im Gegensatz zu punktförmigen Vernetzern. Im RAA bedeutet das, dass die Bindungen zwischen den reaktiven Gruppen der Vernetzer statistisch ermittelt werden und diese anschließend zu vernetzenden Einheiten zusammengefasst werden. Die Zahl der Verbindungen zwischen den Vernetzern ist direkt proportional zum Vernetzungsgrad.

a)	N	h	l	m	l	l	l
	10	61.2	104	49.0	112	32.8	128
	22	58.6	136	49.4	144	31.1	168
	43	60.1	168	45.8	184	31.7	208
	82	60.1	208	48.1	224	32.2	256
	153	60.0	256	50.0	272	30.7	320

b)	f	Vernetzer
	2	8192
	3	5461
	4	4096
	5	3277
	6	2731

Tabelle 3.1: Teil a) Simulierte Kettenlängen **N**, Belegungsdichten **h** (high), **m** (middle) und **l** (low) des Gitters mit jeweils etwa 60%, 49%, 31% Volumenanteil an Polymer; **l** ist die Kantenlänge des Gitters. Teil b) Zahl der Vernetzer in Abhängigkeit ihrer Funktionalität **f**.

Statistisches Vernetzen von Polymeren

In diesem Falle ist nur die Lage eines entstehenden Netzknotens auf der Kette von Bedeutung. Im RAA werden dazu alle Kettenmonomere in einem Feld angeordnet und statistisch Bindungen zwischen den Elementen dieses Feldes ermittelt. Findet die Vernetzung über eine zusätzliche Vernetzungssubstanz statt, so ist die Zahl der Bindungen idealerweise quadratisch vom Vernetzungsgrad abhängig, da diese Substanz mit zwei Ketten reagieren muss, um diese zu verbinden, ansonsten ist die Zahl der Bindungen direkt proportional zum Vernetzungsgrad⁹.

3.8 Simulierte Systeme

Um die 272 verschiedenen Netzwerktypen dieser Arbeit auf sinnvolle Weise unterscheiden zu können, wurde die bisherige Nomenklatur in den Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe übernommen und erweitert. Die einzelnen Bezeichnungen sind zur besseren Übersicht im Text und in den Tabellen fett gedruckt und in Abschnitt 3.9 tabellarisch zusammengefasst.

3.8.1 Endgruppenvernetzt homogen via BFM

Alle Netzwerke in diesem Abschnitt wurden nach der Polymerisation und dem Entfernen der überzähligen Monomere weitere 500.000 MCS relaxiert. Anschließend wurden die Vernetzer an zufälligen Positionen (in der Nomenklatur der Netzwerke mit **R** gekennzeichnet) im Gitter eingefügt und die Vernetzung gestartet. Eine Abschätzung von Leung und Eichinger [65] zeigte, dass mindestens 5000 Ketten nötig sind, um sinnvoll endgruppenvernetzte Netzwerke zu realisieren. Alle Netzwerke dieses Abschnittes bestehen aus 8192 Ketten und erfüllen damit diese Bedingung.

Tabelle 3.1 a) gibt einen Überblick über die verwendeten Kettenlängen **N** und die verwendeten kubischen Gitter der Kantenlänge **l**, bei den Belegungsdichten **h** (high), **m** (middle) und **l** (low) des Gitters mit jeweils etwa 60%, 49%, 31% Volumenanteil¹⁰. Die Schwankung bei den Dichten wird durch die eingeschränkte Auswahl an möglichen Gittergrößen verursacht, die durch die Vektorisierung des Simulationsprogrammes bedingt ist (vgl. dazu [85]). Tabelle 3.1 b) gibt die Zahl der Vernetzer an, die abhängig von der Funktionalität **f** der Netzknoten ist, da stöchiometrische Reaktionsbedingungen angestrebt wurden.

Generiert wurden 75 verschiedene Netzwerke, die aus der Menge der möglichen Kombinationen der Kettenlängen, der Funktionalitäten und der Belegungsdichten resultieren. Zusätzlich wurden für die Funktionalität

⁹Für eine idealisierte Simulation einer zufälligen Copolymerisation punktförmiger Moleküle müsste man zufällig die Funktionalität der Moleküle festlegen und anschließend zufällig die Bindungen zwischen den Teilchen ermitteln. Dieser Spezialfall wurde mangels Vergleichsmöglichkeiten nicht realisiert.

¹⁰In der Tabelle sind nur die Werte für **f** = 4 als Referenz angegeben.

Typ	C1	C8	C64	C512
Vernetzer in einer Domäne	4096	512	64	8

Tabelle 3.2: Bezeichnung und Größe der Vernetzerdomänen.

$f = 4$ und die Dichten **h** und **l** jeweils für alle fünf Kettenlängen weitere neun statistisch unabhängige Systeme erzeugt, für $f = 2$ analog vier weitere Systeme. Dazu wurden die unvernetzten Schmelzen relaxiert und jeweils in Schritten von 100.000 MCS abgespeichert, um unabhängige Konformationen zu erhalten. Ein Vergleich dieser Netzwerke erlaubt es, eine Aussage über die statistische Streuung der Resultate aller Netzwerktypen abzuschätzen, da alle Systeme hinsichtlich Monomernzahl und Gittergröße abgedeckt werden. Man beachte, dass die Systeme mit $f = 2$ natürlich keine Netzwerke, sondern Vergleichssimulationen für eine lineare Polymerisation darstellen.

Für obige Netzwerke wurde die Reaktionswahrscheinlichkeit $p = 1$ verwendet, mit der ein diffusionskontrolliertes Reaktionsverhalten modelliert wird [83]. Für die 15 verschiedenen vierfunktionalen Netzwerke aus Tabelle 3.1 a) wurden zusätzlich jeweils Referenzsysteme mit $p = 0.001$ realisiert, die den Grenzfall einer reaktionskontrollierten Vernetzung approximieren. Im Falle einer Reaktionswahrscheinlichkeit $p < 1$ wird dies in der Nomenklatur mit einem zusätzlichen **px** eingetragen, wobei **x** eine Variable für die Nachkommastellen ist (z.B. **p01** für $p = 0.01$).

Für die zehn Netzwerke mit Dichte **h** und Funktionalität **4**, sowohl mit $p = 1$ als auch mit $p = 0.001$ wurde anschließend die Vernetzung bis zu $3 \cdot 10^7$ MCS fortgesetzt, um den Effekt des Simulationsabbruches bei etwa 95% zu untersuchen. Dieses Experiment wurde auf Netzwerke mit hoher Dichte eingeschränkt, da hier im Besonderen der Einfluss räumlicher Behinderungen deutlich werden muss. Diese Netzwerke werden mit dem Suffix **_l** gekennzeichnet. Die linearen Polymerisationen $f = 2$ erreichten einen Vernetzungsgrad von etwa 98%.

3.8.2 Endgruppenvernetzt inhomogen via BFM

Sowohl die Gittergrößen, als auch die Kettenlängen und die Zahl der Ketten der Netzwerke mit inhomogen angeordneten Vernetzern wurden identisch zu den homogenen Netzwerken aus Tabelle 3.1 a) in Abschnitt 3.8.1 gewählt. Diese Simulationen wurden aber nur für die Funktionalität $f = 4$ mit jeweils 4096 Vernetzern durchgeführt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Typenbezeichnung der inhomogenen Anordnungen, die entsprechend Abschnitt 3.6 realisiert wurden. Diese Typenbezeichnung gibt die Zahl der Vernetzerdomänen im System an und wird anstelle von **R4** in der Nomenklatur der Netzwerke eingetragen.

Realisiert wurden für jeden Typ alle 15 möglichen Kombinationen aus Kettenlänge und Belegungsdichte der Tabelle 3.1 a) mit $p = 1$. Zusätzlich wurden für alle Systeme des Typs **C1** Netzwerke mit $p = 0.001$ erzeugt. Einige Testsysteme mit dazwischenliegenden Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Typen **C1** und **C8** wurden ebenfalls generiert. Diese liefern aber keine zusätzlichen Erkenntnisse und finden deswegen hier keine weitere Berücksichtigung.

3.8.3 Endgruppenvernetzt ohne triviale Zyklen via BFM

Realisiert wurden insgesamt 24 Netzwerke zum Vergleich mit homogenen endgruppenvernetzten Systemen. Da bei dieser Idealisierung die Bildung trivialer Zyklen unterdrückt wird (vgl. Abschnitt 3.6), wurden nur für Netzwerktypen mit einem nicht vernachlässigbaren Anteil dieser Zyklen idealisierte Netzwerke erzeugt. Dazu wurden die Schmelzen der Systeme aus den Tabellen 3.1 für die Kettenlängen von **10**, **22** und **43** und die beiden Dichten **h** und **l** für alle Funktionalitäten ein weiteres mal, aber mit abgeändertem Simulationsprogramm vernetzt. Diese Netzwerke ohne triviale Zyklen erhalten zur weiteren Kennzeichnung das Suffix **_no** als Zusatz für ihre Typenbezeichnung.

Typ	S11	S27	S38	S81	S100	S200
l	96	128	144	176	192	232
Ketten	280	288	289	257	271	243
Kettenlänge	239	559	779	1639	2019	4019
Vernetzer	2672	2736	2752	2440	2574	2308
Belegungsdichte	62.9%	62.5%	61.1%	62.2%	62.1%	62.7%

Tabelle 3.3: Statistisch vernetzte Netzwerke.

3.8.4 Statistisch vernetzt homogen via BFM

Die Schmelzen der statistisch vernetzten Netzwerke **S** von Michalke [19, 86] wurden jeweils über eine Simulationsdauer von mehreren Millionen MCS zusammen mit den Vernetzern relaxiert und in Abständen von mindestens 10.000 MCS abgespeichert. Anschließend wurde jede dieser Konfigurationen mit $p = 1$ vernetzt. Für jeden Netzwerktyp wurden so 100 Konfigurationen erzeugt, die hinsichtlich der Vernetzungsreaktion statistisch unabhängig sind¹¹. Tabelle 3.3 gibt die Parameter dieser Systeme an, wobei die Typenbezeichnung die geschätzte mittlere Subkettenlänge widerspiegelt.

In dieser Arbeit wurden diese Schmelzen aufgegriffen, um die hohe Simulationszeit für die Polymerisation der großen Ausgangskettenlängen einzusparen. Zusätzlich wurden neue Schmelzen des Typs **S11**, **S27** und **S81** in einem Gitter von jeweils 144^3 , 192^3 und 256^3 Gitterplätzen bei einer Dichte von jeweils 18.6%, 18.5% und 20.2% generiert, um die Wirkung eines Lösungsmittels studieren zu können. Diese Systeme wurden analog zu den dichten Systemen vernetzt und sind zur Unterscheidung im Folgenden mit einem Suffix **_low** gekennzeichnet.

3.8.5 Statistisch vernetzt inhomogen via BFM

Die Wirkung einer inhomogenen Ausgangskonfiguration auf einen statistischen Vernetzungsprozess wurde exemplarisch an Systemen untersucht, die mit den homogenen Netzwerken des Typs N43 vergleichbar sind. Dazu wurden jeweils eine Schmelze mit jeder der möglichen Kombinationen der verschiedenen Vernetzeranordnungen **C1**, **C8**, **C64**, **C512** und **R**, sowie der verschiedenen Dichten **h**, **m** und **l** in den zugehörigen Gittern der Netzwerktypen N43 aus Tabelle 3.1 a) erzeugt. Dabei wurden 410 Ketten zu 860 Monomeren polymerisiert und nach Entfernen der überzähligen Monomere weitere 500.000 MCS relaxiert. Die Vernetzung wurde über 4096 Vernetzer jeweils bei den Reaktionswahrscheinlichkeiten $p = 1$, $p = 0.01$ und $p = 0.0001$ durchgeführt. Dies wird in der Typenbezeichnung für diese Netzwerke **S43** durch die möglichen zusätzlichen Suffixe **p01** und **p0001** ausgedrückt.

3.8.6 Statistisch vernetzt ohne triviale Zyklen via BFM

Für einen Vergleich wurden alle Netzwerke des Typs **S43R** und **S43Rp0001** des vorhergehenden Abschnittes entsprechend Abschnitt 3.6 erneut vernetzt. Diese werden in der Bezeichnung mit einem zusätzlichen Suffix **_no** gekennzeichnet.

3.8.7 Zufällige Netzwerke endgruppenvernetzt via RAA

Für die Vernetzer aus Tabelle 3.1 b) wurden entsprechend den Methoden aus Abschnitt 3.7 jeweils 10 unabhängige Netzwerke sowohl für ausgedehnte als auch punktförmige Vernetzer generiert. Diese werden jeweils

¹¹Die Vernetzungsreaktion wird in diesem Falle durch die Position des Vernetzers relativ zu den Kettenmonomeren dominiert. Nach mehr als 10.000 MCS ist die Korrelation dieser Größe vernachlässigbar. Hinsichtlich der Kettenkonformationen ist das wegen der großen Relaxationszeiten für die hohen Ausgangskettenlängen nicht sinnvoll realisierbar, aber auch nicht notwendig.

über die Suffixe **_ida** und **_idb** gekennzeichnet.

3.8.8 Zufällige Netzwerke statistisch vernetzt via RAA

Für die statistisch vernetzten Netzwerke **S11**, **S27**, **S38** und **S81** aus Tabelle 3.3 wurden jeweils alle Kettenmonomere in ein Feld angeordnet und entsprechend der jeweiligen Vernetzerzahl über die Methode von Abschnitt 3.7 verknüpft. Die jeweils 1000 Realisationen dieser Netzwerke sind durch ein zusätzliches Suffix **_id** gekennzeichnet.

3.9 Tabellarische Übersicht über die Nomenklatur

Tabelle 3.4 gibt einen kurzen Überblick über die Systembezeichnungen für die Simulationen. Symbole mit gleicher Position schließen sich wechselseitig aus. Zur Erklärung dient folgendes Beispiel: Der Netzwerktyp **N82R4hp001_l** bezeichnet ein endgruppenvernetztes Netzwerk (**N**) aus 8192 Ketten mit jeweils 82 Monomeren (**82**), die über 4096 vierfunktionale Vernetzer vernetzt wurden, die an zufälligen Positionen im System angeordnet waren (**R4**). Das Gitter für die Simulation ist aus $208 \times 208 \times 208$ Gitterplätzen aufgebaut und die 675840 Monomere belegen etwa 60.1% dieser Plätze (**h**). Als Reaktionswahrscheinlichkeit wurde $p = 0.001$ verwendet (**p001**) und die Simulation wurde nicht bei 95% Reaktionsumsatz abgebrochen, sondern nach 10^7 MCS beendet (**_l**).

Abkürzung	Position	Bedeutung	Abschnitt	Tabelle
N	1	Endgruppenvernetztes Netzwerk	3.8.1	3.1
S	1	Statistische Vernetzung	3.8.4	3.3
11,22,...	2	Mittlere- (S) oder Gesamtkettenlänge (N)	3.8.4, 3.8.1	3.1, 3.3
R3,R4,...	3	Zufällige Vernetzerposition, wobei $f=3,4,...$	3.8.1	3.1
C1,C8,...	3	Vernetzer ($f = 4$) in 1,8,... Domänen angeordnet	3.8.2	3.2
h,m,l	4	Dichte der Monomere auf dem Gitter (N)	3.8.1	3.1
p01,p001...	5	Reaktionswahrscheinlichkeit, falls $p < 1$.	3.8.1	-
_l	Suffix	Vernetzungsabbruch nach 10^7 MCS (N)	3.8.1	-
_no	Suffix	Netzwerk ohne triviale Zyklen	3.8.3, 3.8.6	-
_id	Suffix	Netzwerk mit RAA erzeugt (S)	3.8.8	-
_ida	Suffix	RAA für ausgedehnte Vernetzer (N)	3.8.7	-
_idb	Suffix	RAA für punktförmige Vernetzer (N)	3.8.7	-
_low	Suffix	Niedrige Dichte (S)	3.8.4	-

Tabelle 3.4: Übersicht über die Systembezeichnungen.

4 Die Vernetzungsreaktion - Teil I: Reaktionskinetik

Dieser Abschnitt befasst sich mit den unmittelbaren Konsequenzen einer chemischen Reaktion zwischen zwei Molekülen: Der Zahl und Art der Bindungen, sowie deren zeitliche Entwicklung während der Reaktion.

In der Literatur findet sich eine große Zahl unterschiedlichster Ansätze zur Beschreibung dieses Problems. Klassische Mean-Field-Ansätze für chemische Reaktionen basierend auf der Arbeit von Marian von Smoluchowski [87], oder eine Diskussion der Rolle von Dichtefluktuationen [88]-[93], werden häufig genannt. Eine Diskussion der Bewegungsmechanismen für Polymere während der Reaktion [68, 83, 94, 95] und eine weitere Diskussion des Sol-Gel Übergangs als Folge der Reaktionen [96], der mit einem Übergang von reaktionskontrollierter Prozessführung zu einer artifiziell diffusionskontrollierten Prozessführung verbunden ist [97], werden ebenfalls diskutiert. Die Abhängigkeit der Prozessführung von der Konzentration der Reaktanden oder Inhomogenitäten im System [98]-[102] bietet einen weiteren Ansatzpunkt für die mathematische Beschreibung der Reaktionen. Man muss aber davon ausgehen, dass jeder dieser Ansätze - isoliert für sich betrachtet - jeweils nur einen Teil der Realität beschreibt.

Um mit einfachen Methoden die Kinetik der Reaktionen untersuchen zu können, beginnt dieses Kapitel mit der Darstellung zweier idealisierter Grenzfälle für die Kinetik der Reaktionen und der Formulierung eines allgemeinen Ansatzes zur Beschreibung mehrstufiger Reaktionen. Mit diesen Ansätzen wird im Folgenden lediglich diskutiert, in welchem Rahmen für spezielle Reaktionen die Kinetik jeweils mathematisch beschrieben werden kann.

4.1 Ideale Reaktionen

In der Chemie werden diffusionskontrollierte und reaktionskontrollierte Prozessführung als entgegengesetzte Idealfälle für eine chemische Reaktion angesehen. Im ersteren Falle ist die Diffusion der Teilchen ausschlaggebend für das Auftreten einer Reaktion, d.h. bei einer Kollision der Partikel besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion zwischen den Teilchen. Ein reaktionskontrollierter Prozess dagegen zeichnet sich durch eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen den Teilchen aus. In den Simulationen dieser Arbeit wurden Reaktionswahrscheinlichkeiten von 1 bis $1/10.000$ realisiert, um den Übergang zwischen beiden Grenzfällen analysieren zu können.

Anders als in Lehrbüchern für Chemie üblich (vgl. z.B. [103]), wird in diesem Kapitel eine sehr abstrakte mathematische Beschreibung für die Reaktionen gewählt, um die wesentlichen Grundgedanken herauszuarbeiten, die im darauf folgenden Kapitel benötigt werden. Für eine mathematische Beschreibung der Grenzfälle drückt sich dies in folgenden konträren Annahmen für die Grenzfälle aus:

1. Alle Reaktionen sind unabhängig voneinander und können rein statistisch beschrieben werden (reaktionskontrollierter Grenzfall).
2. Die Kinetik der Reaktionen wird ausschließlich durch die Rate der Kollisionen zwischen den Reaktanden gesteuert (diffusionskontrollierter Grenzfall).

Im ersten Fall ist die Entwicklung des Systems als Funktion des Vernetzungsgrades p eine Binomialverteilung, da alle Ereignisse gleich wahrscheinlich sind. Man erhält für ein Molekül mit f Bindungsmöglichkeiten und k existenten Bindungen die Verteilungsfunktion

$$W_f(k, p) = \binom{f}{k} (p)^k (1 - p)^{f-k}. \quad (4.1)$$

Im Falle einer Endvernetzung können die Ketten auch als zweifunktionale Vernetzer betrachtet werden. Bei einer Quervernetzung tauschen Ketten und Vernetzer hinsichtlich der Vernetzungsreaktion ihre Rolle in der Struktur: Vernetzer¹ verbinden zwei Ketten, während eine Kette mit maximal N Vernetzern reagieren kann, wenn N die Zahl der reaktiven Monomere auf der Kette beschreibt.

Bei einer statistischen Quervernetzungsreaktion befinden sich Vernetzermoleküle in einer Umgebung, die nahezu ausschließlich aus reaktiven Kettenmonomeren besteht. Alle Reaktionen können so prinzipiell in jedem Zeitintervall Δt mit der gleichen Wahrscheinlichkeit stattfinden. Damit lässt sich der zeitliche Verlauf des Vernetzungsgrades p auch schreiben als

$$p = 1 - \exp(-\alpha t) \quad (4.2)$$

mit α als Zeitkonstante für die Reaktion.

Für die Copolymerisation zweier Moleküle von Typ A und B und einer geringen Konzentration der reaktiven Gruppen ist diese Zeitabhängigkeit nicht geschlossen darstellbar, weil in unserem Falle dazu nötige Näherungen für die Kinetik nicht angewendet werden können². Dieses Problem kann nur noch numerisch aus den Ratengleichungen gelöst werden, die weiter unten vorgestellt werden.

Im zweiten Grenzfall ist die Diffusion der Reaktionspartner bestimmend für die Reaktion. Die Diffusion der Teilchen hängt sowohl von deren Art und Struktur wie auch von der Viskosität des umgebenden Mediums ab. Sowohl Polymer als auch das umgebende Medium verändern sich als Folge der Reaktionen. Eine allgemeine Betrachtung von Polymerisationsreaktionen ist daher kaum möglich. Nichtsdestotrotz ist eine Beschreibung der zugrunde liegenden Prinzipien dennoch wichtig für das Verständnis dieses Kapitels. Zur weiteren Vereinfachung werden die Reaktionen zunächst als Funktion des Vernetzungsgrades p untersucht, um Aussagen über die relativen Werte zwischen den Übergangsraten zu gewinnen. Man beachte, dass die relativen Werte der Übergangsraten von Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtsystems separiert sind.

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Funktionalitäten kann man prinzipiell als irreversible Übergänge zwischen den Zuständen eines Teilchens auffassen. Es ergeben sich folgende Randbedingungen: Die gesamten Erzeugungsraten R_+ und Vernichtungsraten R_- aller Zustände im System unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen. Bei einer Darstellung in Abhängigkeit von p sind diese konstant. Beispielsweise gilt für ein f -funktionales System von Homopolymeren

$$R_+(p) = -R_-(p) = f = \text{const}, \quad (4.3)$$

da alle Moleküle bei $p = 0$ unregiert sind, bei $p = 1$ aber genau f mal reagiert haben und alle Zwischenstadien durchlaufen wurden. Im Folgenden wird mit c_i den Anteil der Moleküle mit $i = 0, \dots, f$ Bindungen an der Gesamtzahl der Moleküle bezeichnet. Die Übergangsraten k_i mit $i = 0, \dots, f - 1$ beschreiben die relativen Häufigkeiten für diese Übergänge. Damit lautet die Gesamtvernichtungsrate

$$R_-(p) = -k_0 * c_0 - k_1 * c_1 - \dots - k_{f-1} * c_{f-1}. \quad (4.4)$$

¹In der Regel sind die Vernetzer in diesen Reaktionen zweifunktional.

²Für einen klassischen Ansatz nimmt man entweder an, dass die Konzentration einer molekularen Spezies sehr viel größer als die Konzentration der anderen Spezies ist, oder dass die Differenz zwischen beiden Spezies konstant bleibt. Für eine stöchiometrische f -funktionale Endvernetzung von Polymerketten ist zu Beginn der Reaktionen das Verhältnis der Konzentrationen von Kettenenden zu Vernetzern $f : 1$, gegen Ende der Reaktionen aber $1 : 1$. Die Reaktion entspricht daher genau einem Übergang zwischen beiden Fällen, der mathematisch nicht geschlossen lösbar ist.

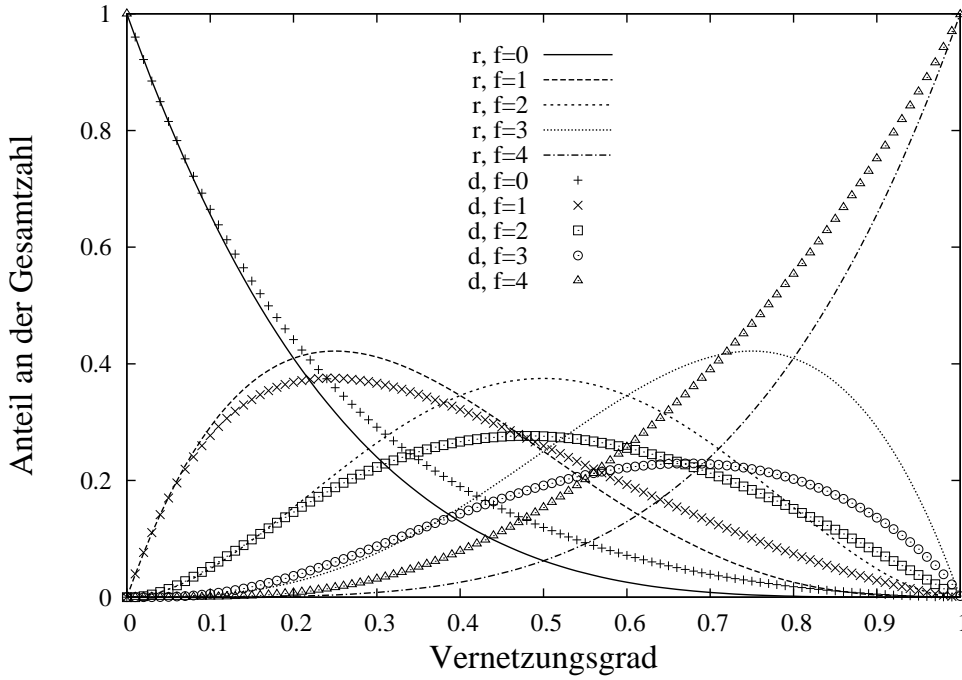


Abbildung 4.1: Vergleich zwischen den Grenzfällen ideal reaktionskontrollierter r und diffusionskontrollierter d Prozessführung für ein vierfunktionales Netzwerk.

Man beachte, dass in der umsatzabhängigen Darstellung wegen Gleichung (4.3) und Gleichung (4.4) nur numerische Lösungen existieren, da der übliche Ansatz über einen exponentiellen Abbau der Konzentrationen nicht möglich ist.

Nimmt man als Grenzfall konstante Relativverhältnisse für die Übergangsraten während der Reaktion an, so erhält man aus dem Randwert für $p = 0$ den Wert $k_0 = f$, da zu Beginn der Reaktion alle Teilchen unreaktiv sind. Analog folgt für $p = 1$ der Wert $k_{f-1} = f$, da am Ende der Reaktion alle Teilchen f -funktional sind. Nach der first shell substitution Regel [104]

$$k_0 \geq k_1 \geq k_2 \geq \dots \geq k_{f-1} \quad (4.5)$$

folgt für den Grenzfall konstanter relativer Übergangsraten direkt $k_0 = k_1 = \dots = k_{f-1} = f$. Diese first shell substitution Regel ist eine sinnvolle Annahme für Polymerisationen, da mit steigender Funktionalität die Beweglichkeit der Moleküle und damit auch deren relative Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, die durch obige Übergangsraten ausgedrückt wird.

Der Grenzfall identischer Übergangsraten entspricht einem System, in dem die Vernetzer unabhängig von ihrem Zustand alle die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit besitzen, während im binomialverteilten Fall die Übergangswahrscheinlichkeit gleich der Zahl der freien Reaktionsmöglichkeiten eines Vernetzers ist. Abbildung 4.1 vergleicht den binomialen Grenzfall einer reaktionskontrollierten Prozessführung mit der numerischen Lösung für den Grenzfall konstanter identischer Übergangsraten in einer idealen diffusionskontrollierten Reaktion. Zwischen diesen beiden idealisierten Grenzfällen werden die Ergebnisse für reale endvernetzte Netzwerke erwartet.

Für Abbildung 4.1 ist auch eine geometrische Interpretation möglich: Im binomialen Grenzfall sind alle Reaktionen paarweise unabhängig. Sind die reaktiven Gruppen eines Moleküls räumlich weit voneinander entfernt, so sind die Reaktionen an diesen Gruppen in guter Näherung unkorreliert³. Die Zahl der freien Reaktionsmöglichkeiten ist somit entscheidend für die weiteren Reaktionen. Ist ein Molekül punktförmig und

³In einem Makromolekül entsprechen Bindungen zwischen Monomeren immer einer räumlichen und zeitlichen Korrelation (vgl.

alle reaktiven Gruppen lokal konzentriert, so gibt es immer genau eine Möglichkeit je Molekül für eine weitere Reaktion. Interessanterweise entspricht dies genau dem diffusionskontrollierten Idealfall. Umgekehrt kann man damit auch argumentieren, dass räumlich ausgedehnte Moleküle im Vergleich mit identischfunktionalen punktförmigen Molekülen immer näher am binomialen Idealfall liegen und punktförmige Moleküle sensitiver in Bezug auf Diffusionseinflüsse sind.

4.2 Reale Reaktionen

In einem realen System ist eine ideal reaktionskontrollierte Vernetzung nicht denkbar, weil die Rate für die Reaktionen auch von der Häufigkeit der Kollisionen zwischen den Molekülen abhängt. Diese ist immer das Resultat einer Diffusion. Ein rein diffusionskontrolliertes Verhalten ist ebenso unmöglich, da nach einer Diffusion auch eine Reaktion stattfinden muss. Eine Reaktionswahrscheinlichkeit von eins ist für reale Polymerisationen aus energetischen Gründen kaum möglich.

Die Annahme konstanter relativer Übergangsraten für obige Idealfälle kann für reale Polymerisationen prinzipiell nur eine Näherung darstellen. Grund dafür ist zum einen die zeitliche Abhängigkeit für den Bewegungsmechanismus wie in Abschnitt 2.1 diskutiert. Dieser Effekt wird noch durch die Bildung von verzweigten Molekülen verstärkt, da für diese andere Bewegungsmechanismen gelten als für lineare Ketten [105, 106]. Der Sol-Gel Übergang schränkt ebenfalls für unterschiedliche Strukturen die Mobilität verschieden ein [96]. Deswegen kann keine einheitliche Beschreibung für die Abhängigkeit der Übergangsraten vom Vernetzungsgrad und der Art der Reaktion angegeben werden. Mangels besserer Möglichkeiten wird dies im Folgenden als Näherung mit zeitlich konstante Übergangsraten versucht.

Für obige Grenzfälle betrachtet man zunächst die zugehörigen Differentialgleichungen in der Zeitdarstellung. Die Differentialgleichungen für f -funktionale Vernetzer, die über Ketten mit reaktiven Endgruppen verbunden werden, lauten mit obigen Definitionen für c_i und k_i

$$\begin{aligned}\frac{dc_0}{dt} &= -k_0 c_0 b \\ \frac{dc_1}{dt} &= +k_0 c_0 b - k_1 c_1 b \\ &\vdots \\ \frac{dc_{f-1}}{dt} &= +k_{f-2} c_{f-2} b - k_{f-1} c_{f-1} b \\ \frac{dc_f}{dt} &= +k_{f-1} c_{f-1} b,\end{aligned}\tag{4.6}$$

wobei b die momentane Konzentration der freien Kettenenden beschreibt, die in unserem Fall eines stöchiometrischen Systems mit den c_i verknüpft ist über

$$b = b(0) - c_1 - 2c_2 - \dots - (f-1)c_{f-1} - fc_f\tag{4.7}$$

und

$$fc_0(0) = b(0).\tag{4.8}$$

Da die Kettenenden einfunktional sind, gilt $b(t) \sim 1-p$. Die Konzentrationsabnahme von freien Kettenenden und Vernetzern mit freien Netzstellen beeinflusst die Geschwindigkeit der Reaktion für beide Grenzfälle. Die Konzentration der Vernetzer mit freien Netzstellen ist $\sim 1 - c_f$ und nach Abbildung 4.1 für beide Reaktionsmechanismen verschieden.

Abschnitt 2.1).

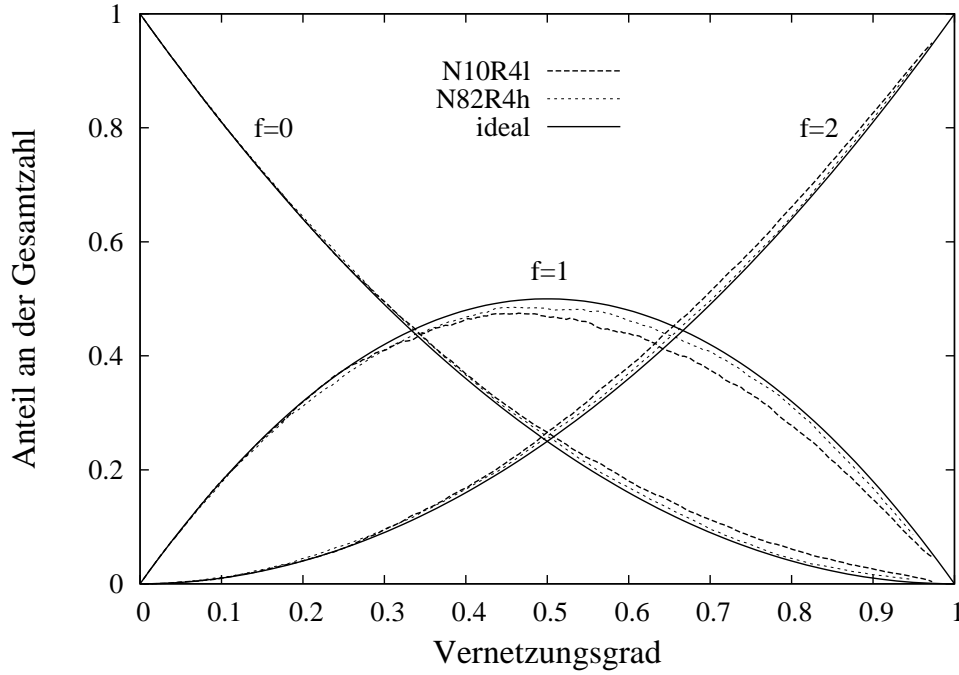


Abbildung 4.2: Exemplarischer Vergleich von zwei Systemen mit dem Idealfall einer Binomialverteilung für die Reaktionen der Kettenenden

Mit der Näherung von Gleichung (4.2) erhält man für die Lösungen des DGL-Systems Polynome von p mit den Übergangsraten als Exponenten und Faktoren. Für zweifunktionale Ketten (oder Vernetzer) erhält man in diesem Fall

$$\begin{aligned} c_0 &= (1-p)^{k_0} \\ c_1 &= \frac{k_0 \cdot ((1-p)^{k_1} - (1-p)^{k_0})}{k_0 - k_1} \\ c_2 &= 1 - \frac{k_0 \cdot (1-p)^{k_1} - (1-p)^{k_0} \cdot k_1}{k_0 - k_1}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Setzt man dabei $k_i = f - i$, so liefert diese Transformation den binomialverteilten Grenzfall. Ist die Abweichung eines Systems von der Binomialverteilung gering, so kann von näherungsweise konstanten relativen Übergangsraten ausgegangen werden. Diese können dann mit Gleichung (4.2) und den so transformierten Lösungen in der Umsatzdarstellung angepasst werden. Analoge Lösungen zu Gleichung (4.6) für höhere Funktionalitäten wurden weiter unten für die Beschreibung der Vernetzerreaktionen verwendet. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse für die verschiedenen Reaktionsmechanismen im einzelnen vorgestellt und mit obigen theoretischen Überlegungen diskutiert.

4.3 Übergangsraten in den Simulationen

Endvernetzte Ketten

Abbildung 4.2 vergleicht die Ergebnisse für die schrittweisen Copolymerisationen der Systeme **N10R4I** und **N82R4h** mit dem statistischen Idealfall einer Binomialverteilung für die Reaktionen der Kettenenden. Innerhalb der vierfunktionalen Systeme weicht Netzwerk **N10R4I** am deutlichsten von der Binomialverteilung

System	k_0	k_1	System	k_0	k_1
N10R4I	1.923 ± 0.005	1.139 ± 0.003	N10R4Ip01	1.961 ± 0.002	1.063 ± 0.002
N22R4I	1.940 ± 0.002	1.082 ± 0.001	N22R4Ip001	1.977 ± 0.001	1.026 ± 0.001
N82R4I	1.960 ± 0.002	1.049 ± 0.001	N82R4Ip001	1.967 ± 0.001	1.040 ± 0.001
N10R4h	1.957 ± 0.004	1.082 ± 0.003	N10R4hp01	1.954 ± 0.003	1.080 ± 0.001
N22R4h	1.951 ± 0.003	1.081 ± 0.002	N22R4hp001	1.968 ± 0.002	1.045 ± 0.001
N82R4h	1.963 ± 0.001	1.044 ± 0.001	N82R4hp001	1.999 ± 0.001	1.008 ± 0.001

Tabelle 4.1: Übergangsraten k_0 und k_1 für die Enden einer Kette, ermittelt über Gleichung (4.9). Für eine rein statistische Reaktion erwartet man $k_0 = 2$ und $k_1 = 1$.

ab. Diese Abweichung ist aber so gering, dass in Näherung die Reaktionen beider Kettenenden als statistisch unkorreliert angesehen werden können. Dies bestätigt ein exemplarischer Überblick über die Anpassung mit Gleichung (4.9) an die Simulationsergebnisse, die in Tabelle 4.1 zusammengestellt sind. Eine kurze qualitative Diskussion der Abweichungen ist aber trotzdem interessant.

Abweichungen von einer Binomialverteilung werden in der Literatur über das Ansteigen von Dichtefluktuationen noch unreaktierter Spezies mit steigendem Vernetzungsgrad diskutiert [89, 107]. Andererseits werden sie auch als Folge der Ausbildung von kurzen inaktiven Ringen angesehen⁴, bei denen sich beide Enden einer Kette mit dem gleichen Vernetzer verbinden [108]. Wie aus Abbildung 4.1 ersichtlich ist, könnte dies aber auch eine Folge teilweise diffusionskontrollierter Reaktionen sein. Weiter wird gezeigt, dass Dichtefluktuationen lediglich im Bereich $p \geq 0.9$ eine wichtige Rolle spielen und vor allem dafür sorgen, dass unreaktierte Partikel mit $f = 0$ schneller reagieren. Für sehr hohe Vernetzungsgrade sind aber kaum noch freie Ketten verfügbar (vgl. Abbildung 4.2). Dieser Einfluss kann hier daher vernachlässigt werden. Der Einfluss durch die Bildung inaktiver Ringe sollte mit sinkender Kettenlänge steigen und unabhängig von der Reaktionswahrscheinlichkeit sein. Dies findet sich qualitativ in den Daten von Tabelle 4.1 und wird in Abschnitt 6.2 noch genauer untersucht. Der Einfluss eines teilweise diffusionskontrollierten Verhaltens ist nur in Ansätzen für einen Vergleich der Systeme **N10R4I** mit **N10R4Ip01** und **N22R4I** mit **N22R4Ip001** zu erkennen und kann hier ebenfalls vernachlässigt werden.

Die statistischen Schwankungen für einzelne Datenpunkte unterschiedlicher Systeme gleichen Typs sind im Bereich von 1%. Aus diesem Grund wurde hier auf eine Mittelung der Daten über zehn unabhängige Systeme verzichtet. Der Fehler in Tabelle 4.1 gibt lediglich die mittlere Streuung der Daten um die Fitfunktionen an. Man beachte, dass die Übergangsraten nicht gleichzeitig, sondern sequentiell angefitet werden müssen, weil sonst Raten k_i mit $i > j$ auf Raten k_j einen Einfluss besitzen. Dies darf aber wegen Gleichung (4.6) nicht der Fall sein.

Vernetzer in statistischen Quervernetzungsreaktionen

Bei einer statistischen Quervernetzung verbinden Vernetzer zwei Kettenmonomere und sind deshalb hinsichtlich ihrer Reaktionen vergleichbar zu sehr kurzen endvernetzten Ketten. Obige Analyse wurde daher auch für diese Spezies angewendet und für die homogenen Systeme **S43** in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Für die Vernetzer ist nur eine Abhängigkeit von der Dichte der Ketten und der Reaktionswahrscheinlichkeit möglich, da die Vernetzer in diesem Reaktionstyp von einer Vielzahl möglicher Reaktionspartner umgeben sind. Ein Einfluss von Dichtefluktuationen der Reaktionspartner kann deswegen ausgeschlossen werden. Aus dem gleichen Grund ist kein Einfluss über die Bildung von inaktiven Ringen zu erwarten. Die Tatsache, dass diese Abweichung vom binomialen Grenzfall mit $k_0 = 2$ und $k_1 = 1$ mit steigender Dichte wächst, könnte ein Hinweis darauf sein, dass dies mit der Dynamik des Systems korreliert ist. Weil aber die Zeitskala für die

⁴Die Bildung inaktiver Ringe ist eine spezielle Form korrelierter Reaktionen.

System	k_0	k_1	System	k_0	k_1
S43l	1.980 ± 0.003	1.005 ± 0.003	S43lp0001	1.968 ± 0.003	1.046 ± 0.002
S43m	1.890 ± 0.005	1.116 ± 0.008	S43mp0001	1.917 ± 0.006	1.109 ± 0.005
S43h	1.74 ± 0.01	1.36 ± 0.02	S43hp0001	1.854 ± 0.006	1.179 ± 0.006

Tabelle 4.2: Übergangsraten k_0 und k_1 für die Vernetzer der Systeme **S43** ermittelt über Gleichung (4.9).

Reaktionen sehr kurz ist (vgl. Abschnitt 4.4), ist ein Einfluss des Gitters und der Bewegungsmechanismen in der Simulation nicht auszuschließen. Beides ist jedoch nur schwer zu analysieren. Die Näherung über eine Binomialverteilung für die Funktionalitäten bietet sich aber trotzdem an, da in der Realität von einer sehr geringen Reaktionswahrscheinlichkeit ausgegangen wird [109]. Dies führt vor allem für hohe Dichten zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Idealfall.

In Verbindung mit obigen Resultaten für die endvernetzten Ketten ergibt sich eine wichtige Schlussfolgerung für die Theorie: Sind zwei reaktive Gruppen eines Moleküls über eine ausreichend große Zahl an Bindungen im Molekül voneinander getrennt, und ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering, so sind Reaktionen dieser reaktiven Gruppen voneinander unabhängig. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der geometrischen Interpretation der idealen Reaktionen in Abschnitt 4.1. Für räumlich verteilte reaktive Gruppen eines Moleküls sind statistische Überlegungen ausreichend, um das System zu beschreiben. Aus diesem Grund können nur die Reaktionen punktförmiger Vernetzer weitere Ergebnisse liefern.

Punktförmige Vernetzer in schrittweisen Copolymerisationen

Abbildung 4.3 vergleicht die Entwicklung der Vernetzerfunktionalitäten in dem Netzwerk **N10R4hp01** mit dem binomialen Grenzfall für reaktionskontrollierte Systeme. Die Übergangsraten für dieses Netzwerk wurden analog zu oben angepasst und in Tabelle 4.3 mit weiteren Ergebnissen charakteristischer Netzwerke zusammengestellt. Abbildung 4.3 zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit diesem Grenzfall für einen Vernetzungsgrad $p < 0.6$. Für $p \geq 0.6$ ist dies vor allem für $f = 3$ nicht mehr der Fall. Auf den ersten Blick könnte man vermuten, dass dies eine Folge des Sol-Gel Übergangs bei $p \approx 0.6$ ist. Eine qualitative Analyse der Ergebnisse für die Übergangsraten innerhalb der Simulationen liefert aber ein anderes Ergebnis.

Tabelle 4.3 zeigt deutlich, dass Einflüsse unterschiedlicher Dichte wie auch Unterschiede in der Prozessführung der Reaktion ausschlaggebend für die Werte der Übergangsraten sind. Unterschiede in der Kettenlänge für die Reaktionen sind sekundär. Lediglich für dichte Systeme aus langen Ketten wie z.B. **N82R4h** ist ein Einfluss zu Beginn der Reaktion für k_0 (und damit sukzessive auch für k_1 und für k_2) erkennbar. Sollte der Sol-Gel Übergang die relativen Verhältnisse der Übergangsraten deutlich beeinflussen, so müsste sich vor allem für k_3 eine zusätzliche Kettenlängenabhängigkeit insbesondere für die diffusionskontrollierte Systeme einstellen. Dies wird für die relativen Übergangsraten nicht beobachtet. Man beachte aber, dass Tabelle 4.3 keine Aussage für die Absolutwerte der Übergangsraten und deren zeitliche Änderung erlaubt.

Eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit sorgt vor allem dafür, dass gegen Ende der Reaktionen eine bessere Übereinstimmung mit einer Binomialverteilung vorliegt. Dies ist direkt an den Werten für k_3 zu erkennen, die für hohe Vernetzungsgrade die größte Aussagekraft besitzen. k_0 und k_1 beschreiben den Anfangsbereich der Simulation und damit indirekt den Unterschied zwischen frei diffundierenden Teilchen und der Diffusion der Kettenenden. Es sei hier nur angeführt, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit zu Beginn der Reaktion in etwa ein Maß für den relativen Unterschied in der Reaktionskinetik ist. Die Details dazu finden sich im nächsten Abschnitt. Wichtig ist aber Folgendes: a) Die relevanten Zeitskalen für die Bewegungen der Teilchen differieren um zwei bis drei Größenordnungen. b) Die mittleren Weglängen für das Aufeinandertreffen zweier reaktiver Teilchen verhalten sich reziprok zur Dichte der reaktiven Gruppen, d.h. reziprok zur Dichte der Systeme und zur Länge der Ketten.

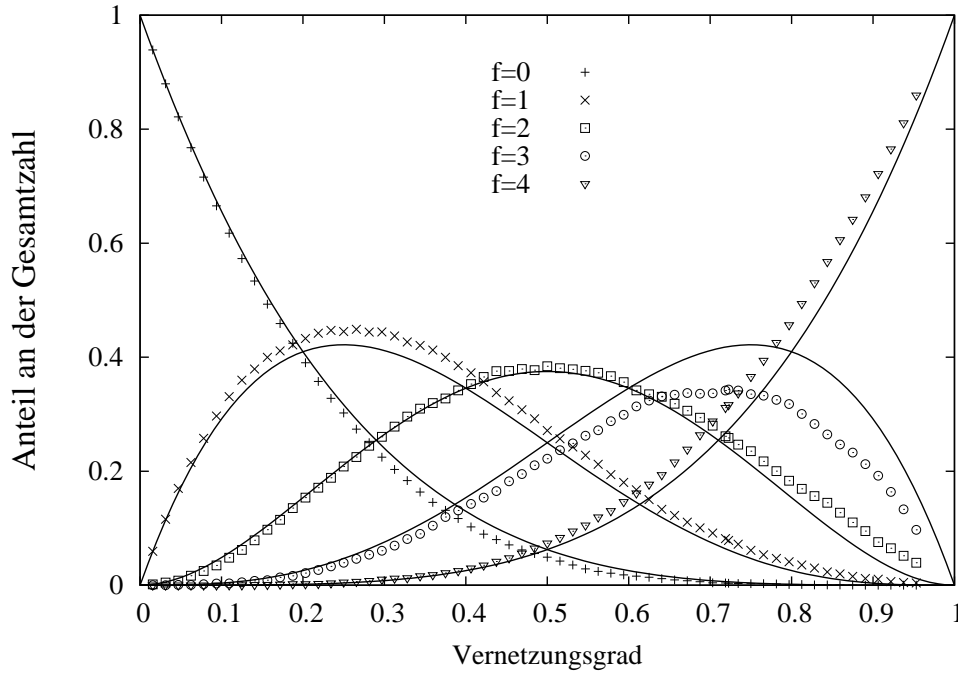


Abbildung 4.3: Vergleich der Vernetzerfunktionalitäten von Netzwerk **N10R4h** (Punkte) mit dem Ideal-fall einer Binomialverteilung (Linien).

System	k_0	k_1	k_2	k_3
N10R4l	4.50 ± 0.02	2.63 ± 0.01	1.74 ± 0.01	1.37 ± 0.01
N22R4l	4.57 ± 0.02	2.59 ± 0.01	1.67 ± 0.01	1.40 ± 0.02
N82R4l	4.61 ± 0.03	2.50 ± 0.01	1.67 ± 0.01	1.43 ± 0.01
N10R4lp01	4.43 ± 0.02	2.69 ± 0.01	1.73 ± 0.01	1.18 ± 0.01
N22R4lp001	4.42 ± 0.01	2.75 ± 0.01	1.73 ± 0.01	1.08 ± 0.01
N82R4lp001	4.48 ± 0.01	2.75 ± 0.02	1.65 ± 0.01	1.06 ± 0.01
N10R4h	4.05 ± 0.01	2.78 ± 0.02	2.01 ± 0.01	1.64 ± 0.01
N22R4h	4.06 ± 0.01	2.73 ± 0.01	1.94 ± 0.01	1.65 ± 0.01
N82R4h	4.37 ± 0.01	2.55 ± 0.01	1.79 ± 0.01	1.61 ± 0.01
N10R4hp01	4.21 ± 0.01	2.71 ± 0.01	1.84 ± 0.01	1.39 ± 0.01
N22R4hp001	4.20 ± 0.01	2.79 ± 0.01	1.83 ± 0.01	1.27 ± 0.01
N82R4hp001	4.34 ± 0.01	2.67 ± 0.01	1.80 ± 0.01	1.23 ± 0.01

Tabelle 4.3: Übergangsraten k_i für vierfunktionale Netzwerke **R4**, ermittelt analog zu Tabelle 4.1. Für eine Binomialverteilung erwartet man $k_i = f - i$. Systeme unterschiedlicher Dichte oder differierender Prozessführung sind durch Doppellinien in der Tabelle voneinander getrennt.

Mit diesen Argumenten können die Unterschiede zu Beginn der Reaktionen erklärt werden. Für die dichten diffusionskontrollierten Simulationen ist die Weglänge zwischen zwei möglichen Reaktionspartnern (und damit die Zeitspanne für eine Reaktion) so gering⁵, dass nur für große Kettenlängen die Diffusion der Teilchen tatsächlich eine Rolle spielen kann. Mit sinkender Dichte der diffusionskontrollierten Systeme wächst der effektive Unterschied in der Bewegung von freien Monomeren und Kettenden auf einer kurzen Zeitskala: In einem dichten System werden alle Monomere durch räumliche Nachbarn in der Bewegung eingeschränkt. In einem stark verdünnten System können sich einzelne Monomere nahezu frei bewegen, während Endmonomere durch die Bindungen zur Kette in ihrer Bewegung eingeschränkt bleiben.

Mit sinkender Reaktionswahrscheinlichkeit konvergieren die Werte von k_0 und k_1 jeweils gegen einen Wert, der der relativen Kollisionswahrscheinlichkeit von einem Kettenende mit einem freien Monomer (k_0) oder zweier Kettenenden (k_1) entspricht. Dieser Wert hängt wegen Kapitel 2 von der Dichte des Systems und der Zeitskala für die Bewegungen der Teilchen ab, und damit auch von der Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion. Analog kann man die relativen Verhältnisse der übrigen Übergangsraten interpretieren. Daraus folgt aber, dass für alle k_i mit $i \geq 1$ die Bewegung der unreaktierten Kettenenden der schnellste Prozess ist, der zu einer Reaktion führt. Daher müssen sich mit wachsendem i die Zahlenwerte der Übergangsraten k_i immer mehr angleichen.

Abbildung 4.4 vergleicht eine ideale diffusionskontrollierte Reaktion mit identischen Übergangsraten mit dem Netzwerk **N10R4h** und bestätigt obige Diskussion: Das Verhältnis der Maxima untereinander entspricht in etwa dem diffusionskontrollierten Idealfall. Lediglich die Absolutwerte sind überhöht. Dies rührt daher, dass für jedes Maximum alle vorausgegangenen Reaktionen schneller und alle nachfolgenden Reaktionen langsamer ablaufen als im Idealfall. Interessanterweise sorgen so die Beweglichkeit und Diffusion der Teilchen dafür, dass sich die Übergangsraten des diffusionskontrollierten Falles an die Werte einer idealen reaktionskontrollierten Reaktion angleichen.

Die Ergebnisse für die Übergangsraten in Tabelle 4.3 sind Mittelwerte über die gesamte Reaktion und geben keine zeitliche Verschiebung der relativen Übergangsraten an. Die geringe Streuung der Daten um die Modellfunktionen bestätigt aber, dass die Relativverhältnisse der Übergangsraten in guter Näherung als konstant angesehen werden können.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Binomialverteilung für die Funktionalitäten punktförmiger Moleküle während der Reaktion eine zumindest passable Näherung ist. Abweichungen davon erklären sich aus der unterschiedlichen Beweglichkeit der Monomere im jeweiligen Medium und aus der jeweiligen Zeitskala, die für die Reaktion über die Reaktionswahrscheinlichkeit vorgegeben ist. Auf diese Weise ermöglicht eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit teilweise erst einen Diffusionseinfluss. Umgekehrt sorgt die unterschiedliche Beweglichkeit der Teilchen dafür, dass sich diffusionskontrolliertes Verhalten an ein reaktionskontrolliertes System annähert. Aus diesem Grund sind die Unterschiede zwischen beiden Grenzfällen deutlich geringer als eingangs angenommen. Keiner der beiden idealisierten Grenzfälle wird aber tatsächlich angenommen. Mit sinkender Reaktionswahrscheinlichkeit verbessert sich allgemein die Übereinstimmung zwischen Binomialverteilung und Simulation. Da für die meisten Polymerisationen von einer geringen Reaktionswahrscheinlichkeit ausgegangen werden kann, [14] wird für die weiteren Überlegungen zur Struktur in Kapitel 6 eine Binomialverteilung für die Funktionalität der Reaktanden während der Reaktion angenommen.

4.4 Reaktionskinetik der Simulationen

Statistisches Quervernetzen von Polymeren

Für die reaktionskontrollierten Quervernetzungsreaktionen aus Tabelle 4.2 wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit der Binomialverteilung für die Reaktionen gefunden. Da dieser Fall formal äquivalent mit

⁵Ein Gitterplatz in einem dreidimensionalen kubischen Gitter besitzt sechs direkte Nachbarn und 26 Nachbarn in dem minimalen Gitterwürfel, der den Gitterplatz umgibt, d.h. bei einer Dichte von 60% im System und einer Kettenlänge $N < 15$ muss ein reaktives Monomer im statistischen Mittel nicht einmal den umgebenden Gitterwürfel verlassen, um reagieren zu können.

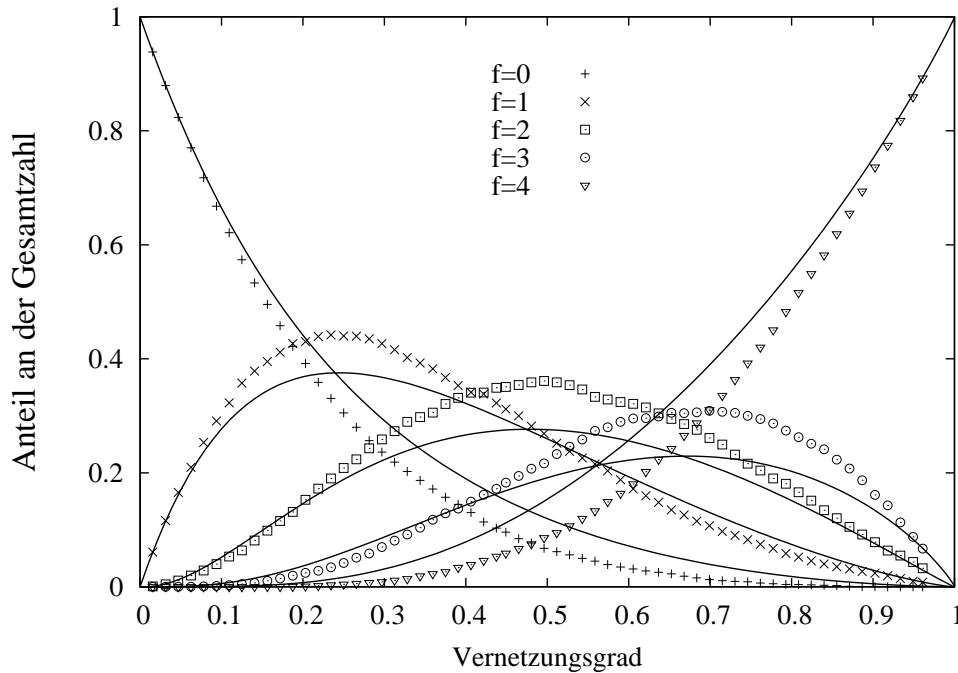


Abbildung 4.4: Vergleich der Vernetzerfunktionalitäten von Netzwerk **N10R4h** (Punkte) mit dem diffusionskontrollierten Grenzfall für gleiche Übergangsraten (Linien).

einem statistischen Zerfall ist, sollte Gleichung (4.2) erfüllt sein. Dies wird durch Linearität in Abbildung 4.5 bestätigt. Die Steigung der Kurven ist jeweils ein Maß für die Häufigkeit zwischen Kollisionen möglicher Reaktionspartner. Diese hängt stark von den lokalen Bedingungen für eine Reaktion ab und besitzt wegen der Abbildung der Polymere auf ein Gitter keine physikalische Bedeutung.

Betrachtet man ein sehr kurzes Zeitintervall in einer Simulation, so ist es möglich, dass ein Vernetzermonomer in diesem Intervall keinen geeigneten Nachbarn für eine Reaktion treffen kann. In einem kurzen Zeitintervall sind damit nicht alle Vernetzer gleich reaktiv. Abbildung 4.6 für die diffusionskontrollierten Systeme bestätigt dies. Die Anfangssteigung in Abbildung 4.6 entspricht dabei genau der Steigung von Abbildung 4.5, wenn diese mit dem Unterschied in der Reaktionswahrscheinlichkeit reskaliert wird. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, dass für eine Quervernetzungsreaktion prinzipiell von einer reaktionskontrollierten Prozessführung ausgegangen wird. In der Realität wird diese aber noch von weiteren reaktionsspezifischen chemischen Faktoren beeinflusst [14].

Schrittweise Copolymerisation von linearen Ketten und punktförmigen Vernetzern

In diesem Abschnitt werden mehrere Punkte angesprochen (Einfluss von Kettenlänge, Lösungsmittel, Idealisierungen der Simulation, Reaktionsmechanismus, Dichtefluktuationen, Sol-Gel Übergang, Beweglichkeit der Moleküle, Zeitskalen für die Reaktion, Finite Size Effekte, Randeffekte ...), die sich wechselseitig beeinflussen. Das Gesamtbild ergibt sich erst, wenn alle diese Punkte erörtert sind. Um die Diskussion zu vereinfachen, wird dieser wechselseitige Einfluss zunächst soweit wie sinnvoll vernachlässigt, am Ende dieses Abschnittes aber ausführlich besprochen.

Kettenlängen und Reaktionsmechanismus Abbildung 4.7 gibt einen qualitativen Überblick über die Ergebnisse für die schrittweisen Copolymerisationen von linearen Ketten und punktförmigen Vernetzern in Abhängigkeit von Kettenlänge, Lösungsmittelanteil und Reaktionsmechanismus. Die Datenpunkte für

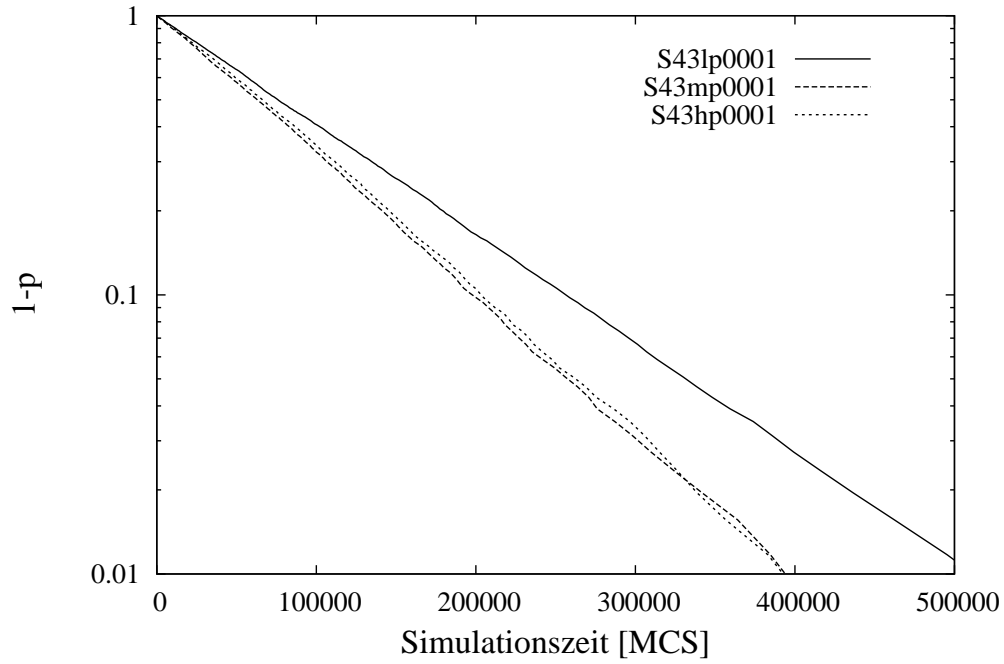


Abbildung 4.5: Reaktionskinetik einer reaktionskontrollierten statistischen Quervernetzungsreaktion für Netzwerke vom Typ **S43p0001** in Abhängigkeit von der Systemdichte.

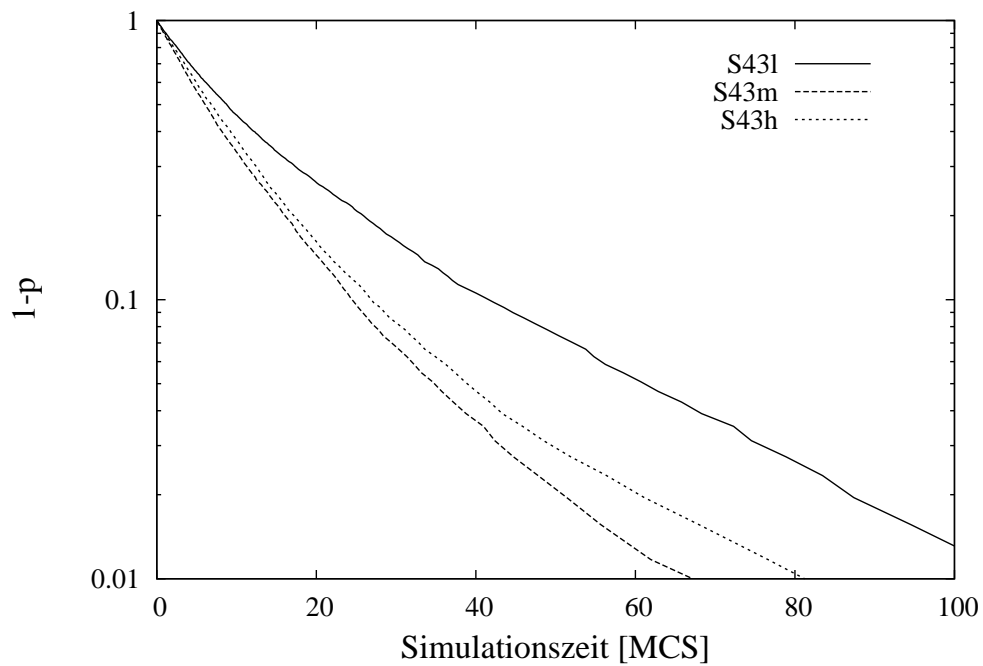


Abbildung 4.6: Reaktionskinetik einer diffusionskontrollierten statistischen Quervernetzungsreaktion für Netzwerke vom Typ **S43** in Abhängigkeit von der Systemdichte.

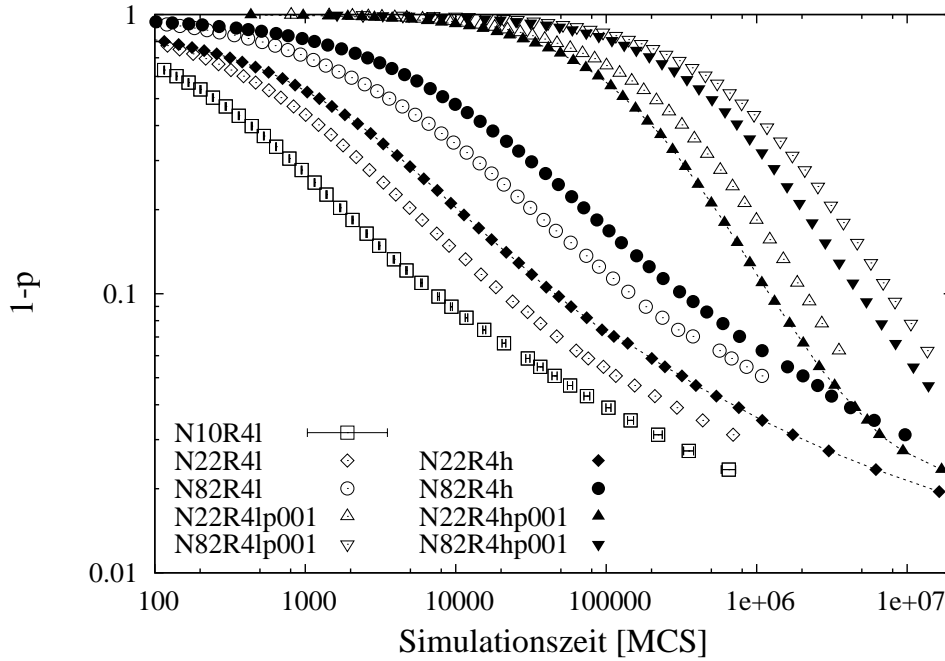


Abbildung 4.7: Überblick über die Reaktionskinetik schrittweiser Copolymerisationen von linearen Ketten und punktförmigen Vernetzern. Symbole gleicher Art (Kreise, Rauten, ...) zeigen Ergebnisse für Netzwerke, die sich nur in der Dichte (ausgefüllte Symbole: Dichte h , offene Symbole: Dichte I) unterscheiden. Die Dreiecke zeigen die reaktionskontrollierten Simulationen.

N10R4I wurden aus zehn unabhängigen Systemen gemittelt und zeigen repräsentativ die Schwankungen für alle Systeme. Da der statistische Fehler geringer als die Symbolgröße in der Darstellung ist, wurde bei den übrigen Systemen auf eine Mittelung und Auftragung des statistischen Fehlers verzichtet⁶. Dies gilt auch für alle folgenden Abbildungen zur Reaktionskinetik. Der statistische Fehler ist hier auch ein Maß für den Einfluss der beschränkten Größe der Systeme, insbesondere für die reaktionskontrollierten Systeme, bei denen im Idealfall alle Prozesse statistisch ablaufen.

Das auffallendste Ergebnis dieser Abbildung ist es, dass sich für die diffusionskontrollierten und reaktionskontrollierten Fälle ein völlig unterschiedliches Skalenverhalten einstellt. Dies wurde bereits in vorausgehenden Arbeiten [83, 68] eingehend diskutiert und wird am Ende dieses Abschnittes unter Berücksichtigung neuer Erkenntnisse noch einmal aufgegriffen.

Abbildung 4.7 zeigt, dass eine Erhöhung der Kettenlänge unabhängig vom Reaktionsmechanismus die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt. Grund dafür ist die Verringerung der Dichte der reaktiven Gruppen. Der Absolutwert dieser Verlangsamung ist aber vom Reaktionsmechanismus abhängig: Für reaktionskontrollierte Systeme verlangsamt sich die Reaktion sehr konstant um das Längenverhältnis N_2/N_1 mit $N_2 > N_1$ im Bereich $p \leq 0.85$. Für $p \geq 0.85$ verringert sich das Verhältnis geringfügig, da die Länge einer Kette die Zahl der möglichen Bindungspartner einschränkt, wenn diese Kette bereits mit einem Ende am Netzwerk befestigt ist. Für die diffusionskontrollierten Systeme wurde die Verlangsamung der Reaktion für den interessanten Bereich zwischen $p = 0.8$ und $p = 0.9$ bestimmt und in Tabelle 4.4 eingetragen. Die Verlangsamung der Reaktion wächst hier deutlich schneller als das Relativverhältnis der Kettenlängen und ist im Mittel proportional zu $(N_2/N_1)^{1.39 \pm 0.02}$. Interessanterweise ist im Bereich $p \leq 0.2$ eine Art Einschwingen der Reaktion zu beobachten, bei der sich das Relativverhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten beginnend mit dem Dichteverhältnis der reaktiven Gruppen in etwa auf obige Werte einstellt. Grund für die Verlang-

⁶Alle Systeme dieses Abschnittes bestehen aus der gleichen Zahl an Molekülen. Diese allein bestimmt die Größenordnung der statistischen Schwankungen, da alle Prozesse für alle Moleküle gleich wahrscheinlich sind.

Systeme	N22/N10	N43/N10	N82/N10	N153/N10
h , $p = 0.8$	2.536 ± 0.044	7.238 ± 0.129	18.333 ± 0.292	44.903 ± 0.627
h , $p = 0.9$	2.469 ± 0.102	6.829 ± 0.235	17.783 ± 0.552	46.082 ± 1.396
l , $p = 0.8$	2.934 ± 0.049	7.370 ± 0.128	18.201 ± 0.310	42.628 ± 0.823
l , $p = 0.9$	2.938 ± 0.115	7.480 ± 0.300	18.226 ± 0.696	42.887 ± 1.585

Tabelle 4.4: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Relativverhältnis der Kettenlängen für diffusionskontrollierte Copolymerisationen vom Typ **R4**.

samung der Reaktion ist die höhere Viskosität der Schmelze, die im reaktionskontrollierten Grenzfall nicht zum Tragen kommt.

Die Ergebnisse in Tabelle 4.4 geben einen einfachen Anhaltspunkt für die experimentelle Erzeugung von endvernetzten Modellnetzwerken. Bisher (vgl. [75, 78, 79, 81]) wurde meist die Reaktion nach einer identischen Zeitspanne für die Polymerisation unabhängig von der Länge der Ketten abgebrochen⁷, oder relativ willkürlich für Systeme aus längeren Ketten die Reaktionszeit erhöht [79], weil einige Netzwerke noch nicht "maximalen" Vernetzungsgrad erreicht hatten. Wichtig für eine Überprüfung der Theorie über polymere Netzwerke sind aber Systeme mit identischem Vernetzungsgrad, weil dann Messergebnisse nicht von Abweichungen im Vernetzungsgrad verfälscht werden. Dies kann mit obigen Ergebnissen abgeschätzt werden. Man beachte aber, dass sich für $p > 0.9$ zusätzliche Einflüsse ergeben, die aus Dichtefluktuationen von reaktiven Gruppen im Netzwerk folgen. Dies wird später noch beschrieben.

Dichte und Beweglichkeit der Moleküle Abbildung 4.7 zeigt außerdem, dass eine geringere Dichte der Polymere im System durch Verwendung eines Lösungsmittels für diffusionskontrollierte Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, während für reaktionskontrollierte Systeme die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Dieses unterschiedliche Verhalten ist qualitativ leicht zu erklären, jedoch quantitativ wegen der stark differierenden Diffusion unterschiedlicher Spezies nicht allgemein beschreibbar.

Für diffusionskontrollierte Systeme ist die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Modell von Kang und Redner [89] werden Vernetzer als "Fallen einer Tiefe" f betrachtet, die maximal f freie Kettenenden einfangen können⁸. Während der Reaktion bilden sich Bereiche um diese Fallen aus, die frei von unreaktierten Kettenenden sind. Gegen Ende der Reaktion steuert zunehmend die Diffusion freier Kettenenden in diese Bereiche die Geschwindigkeit der Reaktion. Die Verwendung eines Lösungsmittels erhöht die Mobilität der Teilchen und so die Reaktionsgeschwindigkeit. An dieser Stelle sei aber darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit ein ideales Lösungsmittel ohne Eigenvolumen und Eigenbewegung verwendet wird. Ein reales Lösungsmittel besitzt immer einen geringeren Einfluss auf die Diffusion. In den Simulationen führt eine Halbierung der Dichte an Polymerketten zu einer Beschleunigung der Reaktion um etwa den Faktor 2.5 gegen Ende der Reaktion; zu Beginn ist diese Beschleunigung deutlich geringer (vgl. Abbildung 4.7). Für ein reales System ist obiger Zahlenwert lediglich eine obere Schranke.

Für reaktionskontrollierte Systeme verhindert die geringe Reaktionswahrscheinlichkeit die Ausbildung von Verarmungszonen an freien Kettenenden um die Vernetzer in obigem Modell⁹. Die Dichte der reaktiven Gruppen im System bestimmt die Häufigkeit für Kollisionen zwischen möglichen Reaktionspartnern und

⁷Unter der Annahme, dass für alle Systeme der maximal mögliche Vernetzungsgrad auch erreicht wurde. Dies wird später noch genauer diskutiert.

⁸Dieses Modell wurde zwar oft zur Diskussion herangezogen (vgl. [83, 68]), es ist aber nur bedingt einsetzbar, da sich vor allem die Beweglichkeit der Vernetzer durch die Erhöhung der Bindungen während der Reaktion (vgl. [83], Abb. 8) und durch die Bildung einer Netzwerkstruktur stark ändert. Die Beweglichkeit der Partikel zeigt aber nach Leyvraz einen "drastischen Einfluss auf die Ergebnisse" [93]. Deswegen dürfen nur qualitative Aussagen dieses Modells angewendet werden.

⁹Dies nur bis zu einem gewissen Grad möglich, wie später noch gezeigt wird.

so die Geschwindigkeit der Reaktion¹⁰. Für Netzwerke mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit von $1/1000$ verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 1.3 ± 0.1 zu Beginn der Reaktion, während diese Verlangsamung bei $p = 0.9$ einen Faktor von 1.7 ± 0.1 beträgt. Der theoretische Wert von etwa zwei für die Systeme der Dichten **h** und **l** wird so nicht vollständig erreicht, sollte sich aber als Grenzwert für eine infinitesimal kleine Reaktionswahrscheinlichkeit einstellen. Für größere Reaktionswahrscheinlichkeiten findet man einen Übergang zu den Resultaten der diffusionskontrollierten Systeme.

Die Funktionalität der Netzknoten Die Funktionalität der Netzknoten zeigt einen weiteren Effekt auf die Kinetik diffusionskontrollierter Reaktionen, die in Abbildung 4.8 zusammengestellt sind. Verglichen werden jeweils Systeme, die sich nur in der Funktionalität der Netzknoten unterscheiden. Jedes der drei Teilbilder (A) bis (C) zeigt dabei die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich für den jeweiligen Vernetzungsgrad im Verhältnis zu einer äquivalenten linearen Polymerisation ($f = 2$) ergeben. Die Abbildungen sind dabei so zu lesen, dass ein Zahlenwert von beispielsweise fünf bei einem Vernetzungsgrad 0.4 für eine Messreihe $f = 4/f = 2$ bedeutet, dass das vierfunktionale System fünfmal so lange wie das zweifunktionale System benötigt, um diesen Vernetzungsgrad zu erreichen. Für die Werte von $f = 4/f = 2$ wurden die statistischen Schwankungen von fünf linearen und zehn vierfunktionalen Systemen ermittelt und als Referenz für die statistischen Schwankungen der anderen Simulationen eingetragen. Diese Auftragung wurde gewählt, um sowohl Effekte des Sol-Gel Übergangs wie auch Effekte zu beobachten, die ein Ergebnis der unterschiedlichen Bewegungsmechanismen von sternförmigen oder baumartigen Molekülen im Vergleich mit linearen Molekülen sind. Die Gründe dafür sind offensichtlich: Die linearen Systeme bleiben flüssig, während alle anderen Systeme obigen Sol-Gel Übergang zeigen. Mit steigender Funktionalität werden die ersten verzweigten molekularen Strukturen bei niedrigeren Vernetzungsgraden erwartet (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Im klassischen Bild ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Dichte der Teilchen. Damit sollte die relative Reaktionsgeschwindigkeit wegen der stöchiometrischen Reaktionsbedingungen konstant dem Verhältnis der Funktionalitäten entsprechen. Dies ist aber für jeden der Fälle (A) bis (C) nur ganz zu Beginn der Reaktion der Fall. Danach findet sich ein Übergangsbereich, ab dem diffusive Prozesse eine Bedeutung erlangen. Die Breite des Übergangsbereiches ist proportional zur Dichte der reaktiven Gruppen auf den Ketten, da diese im Überfluss vorhanden sind und die Vernetzer in obigem Bild der "Fallen" einen lokalen Verarmungsbereich aufbauen müssen. Das Dichteverhältnis der reaktiven Kettenenden von etwa 1:9:2 für die Abbildungen (A) bis (C) wird sehr gut von der Breite der Übergänge bestätigt. Die Zahlenwerte nach diesem Übergangsbereich können klassisch nicht verstanden werden. Wenn man aber die Ergebnisse aus Abschnitt 2.1 hinzunimmt, können diese erklärt werden. Bis zum Erreichen der Zeit τ_d wird die Diffusion eines Monomers auf einer Polymerkette zunehmend auf die Bewegung des Kettenschwerpunktes hin eingeschränkt. Bis zu diesem Zeitpunkt ist so ein größeres Zeitintervall gleichbedeutend mit einer größeren Einschränkung der Bewegung im Vergleich mit einem freien Teilchen. Eine Erhöhung der Funktionalität entspricht aber einer Verringerung der Dichte der Vernetzer im System und damit auch einer Erhöhung der mittleren Abstände zwischen reaktiven Kettenenden und Vernetzern. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der mittleren Zeitspanne für die Reaktionen. Damit muss das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit größer als das Verhältnis der Funktionalitäten sein. Diese Beobachtung ist damit in Einklang mit der überhöhten Verzögerung der Reaktion für größere Kettenlängen.

Sol-Gel Übergang und Immobilisierung der Moleküle Eine weitere entscheidende Frage ist es, in wieweit der Sol-Gel Übergang die Kinetik der Reaktionen beeinflusst. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass der Übergangspunkt für diese Systeme in etwa bei einem kritischen Vernetzungsgrad von $p_c = 1/(f - 1)^{1/2}$ liegt, für ein vierfunktionales System also bei $p_c \approx 0.58$. Dieser Sol-Gel Übergang vollzieht sich auf einer molekularen Längenskala ab diesem Punkt allmählich mit steigendem Vernetzungsgrad. Für eine kurze Kette, die mit einem Ende an das Netzwerk angeheftet ist, kann sich dieser Sol-Gel Übergang nur für

¹⁰Vorausgesetzt, dass die Rate der Kollisionen zwischen möglichen Reaktionspartnern nicht durch die veränderte Beweglichkeit als Folge der Reaktionen beeinflusst wird

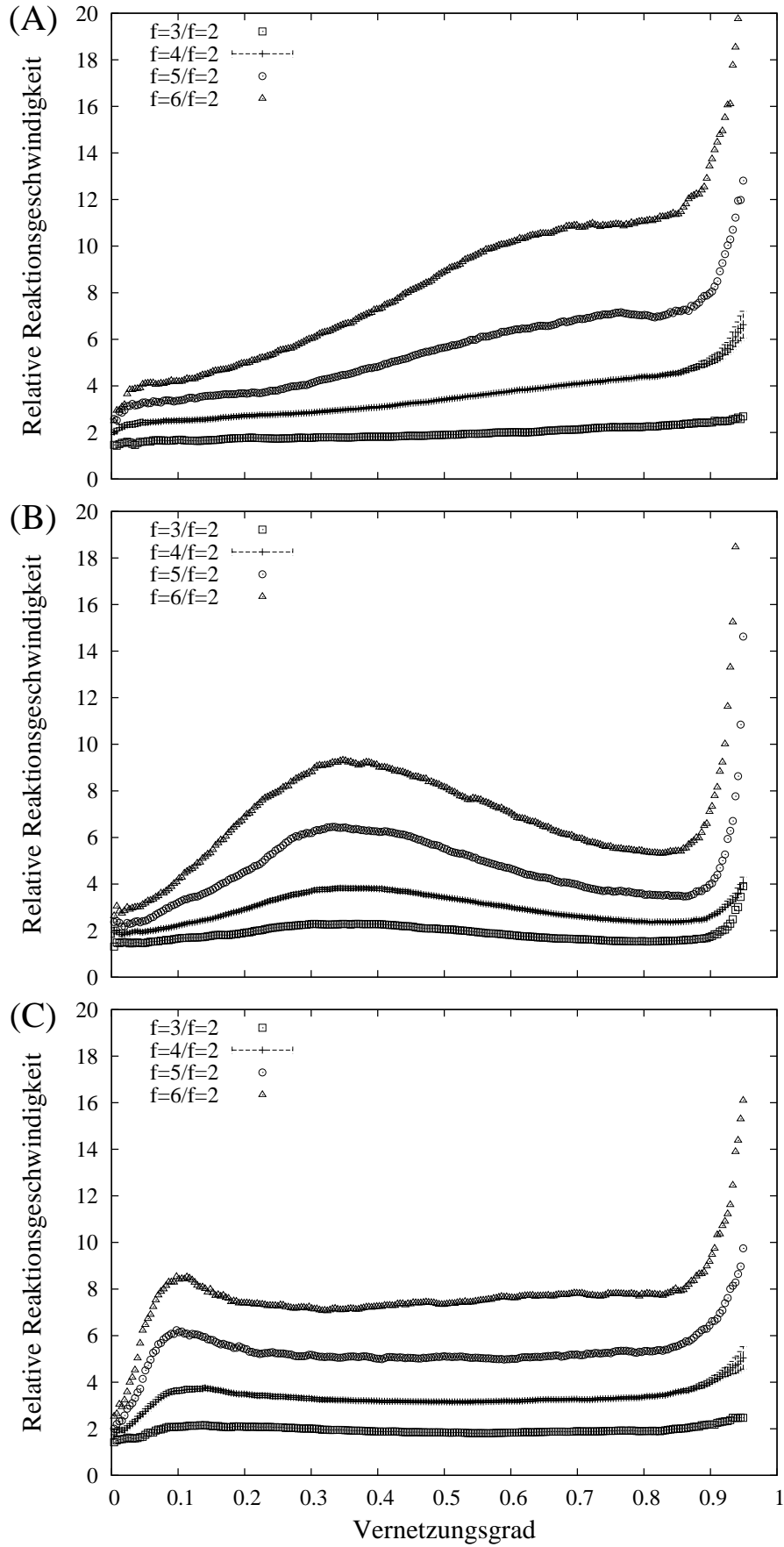


Abbildung 4.8: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Copolymerisationen, normiert auf eine äquivalente lineare Polymerisation. Abbildung (A) vergleicht Netzwerke unterschiedlicher Funktionalität vom Typ **N43l**, Abbildung (B) Netzwerke des Typs **N10h** und Abbildung (C) Netzwerke des Typs **N43h**. Die statistischen Fehler sind für diese Auftragung i.a. kleiner als die Symbolgröße (vgl. $f = 4/f = 2$).

Bewegungen und Zeitspannen bemerkbar machen, die jenseits der Rouse-Relaxationszeit der Kette liegen¹¹. Für lange Ketten ist die Relaxationszeit für die Entanglements entscheidend. Diese liegt für die dichten Systeme in etwa bei $\tau_e \approx 2 \cdot 10^5$ MCS (vgl. Abschnitt 2.1). Demzufolge sollten sich nach Erreichen des kritischen Punktes frühestens nach Ablauf dieser zusätzlichen Zeitspanne Effekte des Sol-Gel Übergang bemerkbar machen können.

Abbildung 4.7 und Tabelle 4.4 sowie Abbildung 4.8 zeigen aber, dass für nahezu alle Netzwerke das Minimum aus Entanglement-Zeit oder Rouse-Zeit ausreichend ist, um bis zu einem Vernetzungsgrad von mehr als $p = 0.8$ zu gelangen. Somit kann für niedrigere Vernetzungsgrade kein Einfluss des Sol-Gel Übergangs vorliegen. Gleiches gilt für Einflüsse, die die Dynamik von verzweigten Polymeren betreffen, da sich diese ebenfalls durch eine Verlangsamung der Bewegung der Verzweigungspunkte ausdrücken. Für den Bereich $p \geq 0.85$ ist eine Verlangsamung für alle netzwerkbildenden Reaktionen feststellbar. Diese wächst mit zunehmender Funktionalität der Netzknoten und könnte damit über die Dynamik der Verzweigungspunkte oder über den Einfluss des Sol-Gel Übergangs erklärt werden. Weiter unten wird aber gezeigt, dass Dichtefluktuationen, die durch diesen Sol-Gel Übergang fixiert werden, den hauptsächlichen Effekt bewirken.

Zeitlicher Verlauf der Reaktionen Zu erklären bleibt noch das unterschiedliche Verhalten der Systeme in dem Bereich zwischen dem Einschwingen der Reaktion und der Verlangsamung gegen Ende. Für alle Systeme der Dichte **I** (vgl. Abbildung 4.8 (A)) ist in diesem Bereich ein deutliches Ansteigen erkennbar. Dies kann wie folgt erklärt werden: Für ein verzweigtes Polymer in Lösung verdrängen die angehefteten Ketten einen Teil des umgebenden Mediums. Dieser Prozentsatz wächst mit der Zahl der angehefteten Ketten. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit für ein anderes reaktives Molekül, in die Nähe des Verzweigungspunktes zu gelangen. Dieser Effekt muss folglich auch für dichte Systeme deutlich geringer ausfallen.

Mit abnehmender Polymerdichte oder wachsender Kettenlänge vergrößert sich die mittlere Diffusionslänge der Teilchen bis zum Eintreten der Reaktion. Damit wächst auch die Bedeutung der Diffusion für den Reaktionsprozess. Wie bereits erwähnt, ist das Ansteigen für die Systeme der Dichte **I** größer mit steigender Kettenlänge. Ebenso findet man für die kurzkettigen Systeme der Dichte **h** in Teilbild (B) eine geringfügig abnehmende Steigung, für die größeren Kettenlängen in Teilbild (C) eine sehr geringe, aber positive Steigung. Beides bestätigt qualitativ den Einfluss der Diffusion und der räumlichen Behinderungen auf die Reaktionskinetik.

Dichtefluktuationen und Langzeitverhalten Für den Endbereich der Reaktionen mit $p \geq 0.9$ wurde von Trautenberg [76, 83] und Grest [68] das Modell von Kang und Redner [89] diskutiert (siehe oben). Dies wird nun noch einmal mit Abbildung 4.9 aufgegriffen. Wie oben schon erwähnt, ist ab diesem Vernetzungsgrad ein Einfluss des Sol-Gel Übergangs und der Entanglements zwischen den Polymeren zu erwarten. Abbildung 4.9 zeigt von oben nach unten eine Momentaufnahme eines Teils der Simulationsbox bei 82%, 90% und 94% für das gleiche System, das einmal diffusionskontrolliert (links) und einmal reaktionskontrolliert (rechts) vernetzt wurde. Dargestellt sind nur diejenigen Vernetzer (ausgefüllte Symbole) und Kettenenden (offene Symbole), die noch eine weitere Reaktion eingehen können. Jedes dieser Teilbilder stellt einen Schnitt durch die Mitte des Systems parallel zur x-y Ebene dar, bei dem 20 übereinanderliegende Gitterplätze in z-Richtung aufsummiert wurden. Diese Dicke ist damit etwas größer als der mittlere Kettenendenabstand in der Schmelze. In der Abbildung links oben ist nach obiger Diskussion ein Zeitpunkt abgebildet, kurz bevor dynamische Effekte von Sol-Gel Übergang und Entanglements greifen können. Links in der Mitte sollte der Beginn dieser Effekte sichtbar sein, während links unten der Beginn des Endstadiums einer diffusionskontrollierten Reaktion abgebildet ist. In der rechten Spalte erwartet man wegen der reaktionskontrollierten Prozessführung theoretisch, dass immer eine statistische Verteilung der Reaktionspartner vorliegt.

Vergleicht man die beiden Reaktionen bei 82% Vernetzungsgrad (oben), so sind in beiden Abbildungen kaum Unterschiede in der Verteilung der Reaktionspartner erkennbar. Die beiden Abbildungen in der Mitte

¹¹ Dies gilt, wenn man Änderungen des umgebenden Mediums vernachlässigt. Diese sorgen in der Regel für eine Erhöhung der Relaxationszeiten wegen der verringerten Dynamik im Netzwerk. Zusätzliche Effekte sind nur für Systeme zu erwarten, die vor der Vernetzung keine Entanglement-Dynamik zeigten.

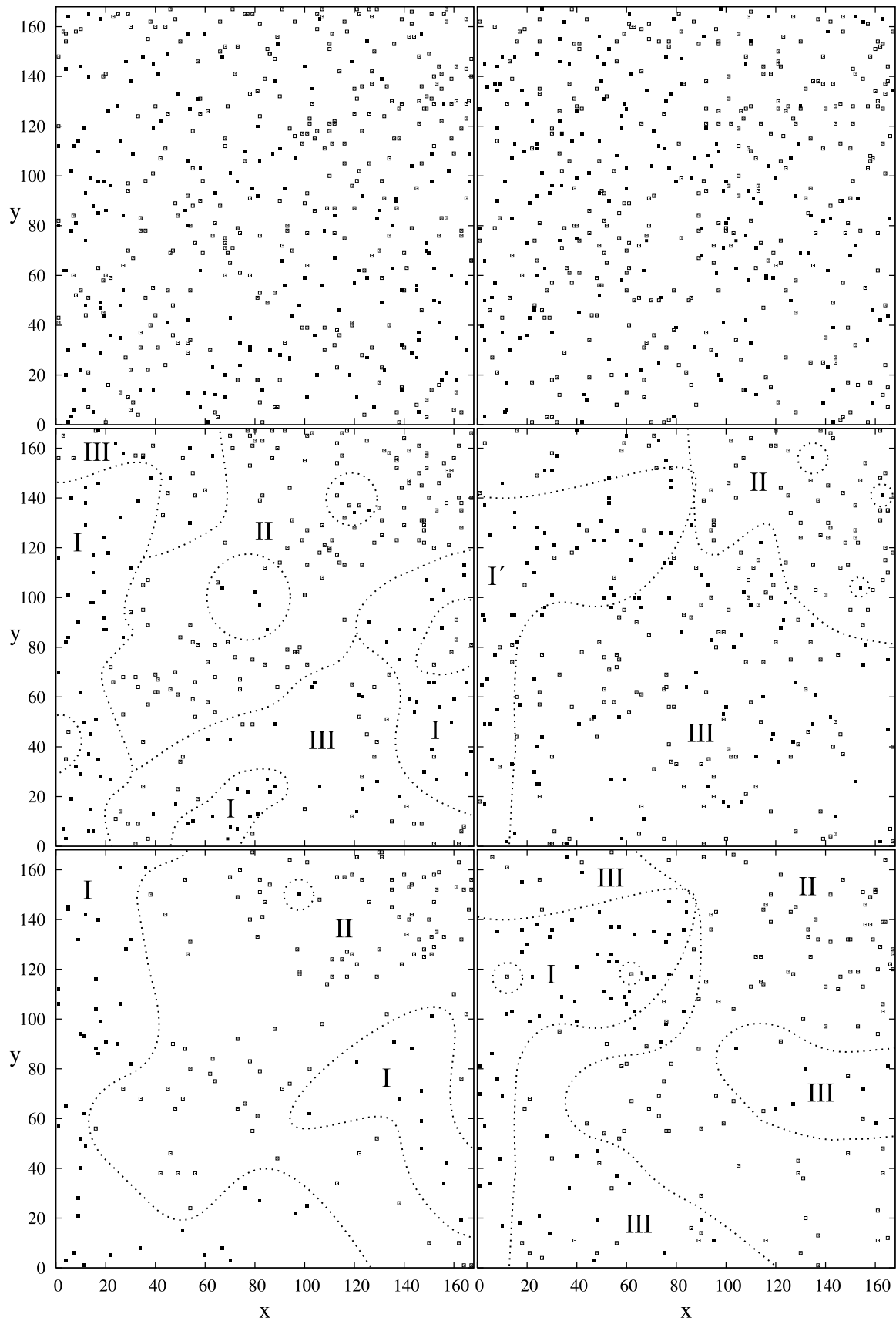


Abbildung 4.9: Domänenbildung von freien Kettenenden (offene Symbole) und Vernetzern als Folge der Reaktionen. Das diffusionskontrollierte Netzwerk **N43R4h** (links) im Vergleich mit dem reaktionskontrollierten **N43R4hp001** (rechts). Zur Vernetzung wurde jeweils die gleiche Anfangskonfiguration verwendet. Von oben nach unten sind zweidimensionale Schnitte durch die Systeme bei 82%, 90% und 94% Vernetzungsgrad abgebildet. Weitere Erklärung siehe Text.

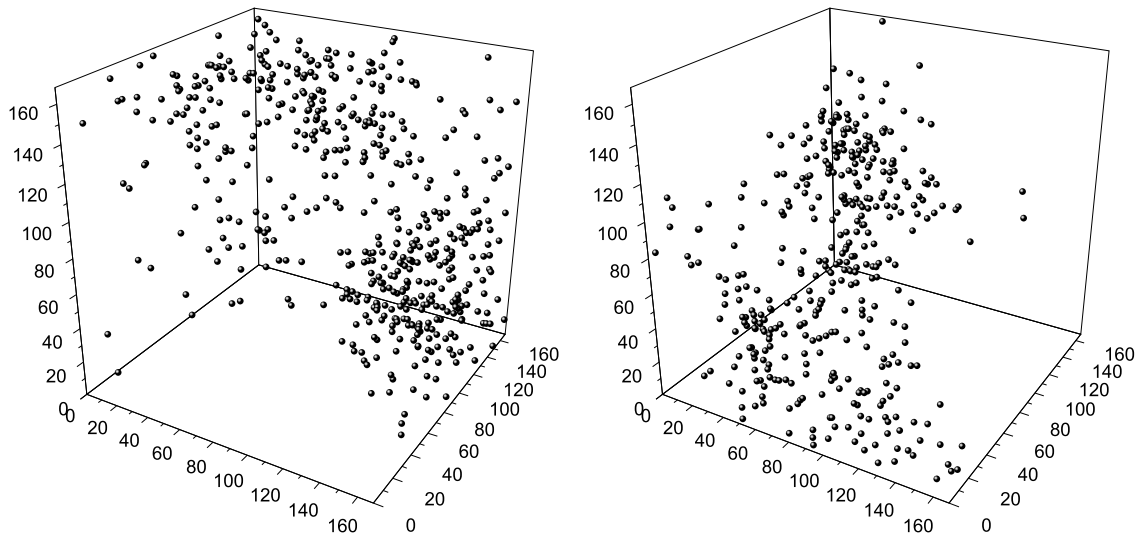


Abbildung 4.10: Dreidimensionale Darstellung der Endkonfiguration von System **N43R4h** (vgl. Abbildung 4.9) nach $3 \cdot 10^7$ MCS bei 97.8% Vernetzungsgrad. Die freien Kettenenden (links) sind von den reaktiven Gruppen auf den Vernetzern (rechts) räumlich getrennt.

bei 90% Vernetzungsgrad zeigen bereits deutliche Unterschiede. Links sind Domänen der reaktiven Vernetzer mit **I** gekennzeichnet, Domänen der freien Kettenenden mit **II**, und größere Bereiche, in denen beide Spezies zu etwa gleichen Teilen vorkommen mit **III**. Reaktionen sind hier nur noch in den Zonen **III** und an den Rändern der Domänen **I** und **II** möglich. Dies stellt bereits eine deutliche Einschränkung für die Reaktionsmöglichkeiten dar. Für das diffusionskontrollierte System rechts ist eigentlich nur eine Domäne **II** zu finden, der Rest des Systems befindet sich in Zustand **III**. Für einen zusätzlichen Vergleich ist die spätere Domäne **I** hier bereits als Domäne **I'** eingezeichnet. Im Bereich dieser Domäne **I'** ist zwar eine geringfügige Überhöhung der freien Vernetzer zu erkennen, es sind aber immer noch zahlreiche freie Kettenenden vorhanden.

In beiden Abbildungen unten ist der Unterschied zwischen diffusionskontrollierter und reaktionskontrollierter Prozessführung sehr deutlich zu erkennen. Im linken Bild sind Domänen von Vernetzern räumlich von Domänen freier Kettenenden getrennt, Reaktionen können nur noch an den Grenzen der Bereiche auftreten. Im rechten Bild ist noch etwa $1/3$ der Fläche ein Mischbereich zwischen beiden Domänen. Damit ist die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten zwar noch höher als im diffusionskontrollierten Fall, wird aber bereits von der Domänenbildung deutlich eingeschränkt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen in Abbildung 4.7, da beispielsweise für das reaktionskontrollierte System **N22R4hp001** für diesen Zeitpunkt eine zusätzliche Verlangsamung der Reaktion erkennbar ist.

Kein reaktionskontrolliertes Netzwerk konnte aber einen höheren Vernetzungsgrad nach gleicher Simulationsdauer erreichen als das äquivalente diffusionskontrollierte System. Der Grund dafür ist in Abbildung 4.10 aufgezeigt. In beiden Fällen konnte ein finaler Vernetzungsgrad von knapp 98% in Langzeitsimulationen von $3 \cdot 10^7$ MCS erzielt werden. In beiden Fällen ergab sich für diesen Endzustand eine räumliche Separation zweier Domänen von noch reaktiven Vernetzern und Kettenenden im System, die sich hinsichtlich ihrer räumlichen Lage deutlich unterscheiden. Zwischen diesen Domänen befindet sich ein Bereich von nahezu 100% Vernetzungsgrad und etwa zwei mittleren Kettenendenabständen Breite. Weniger als $1/100$ der reaktiven Gruppen sind Teil von Molekülen, die sich noch frei bewegen können, alle anderen noch reaktiven Gruppen sind Teil des Netzwerkes und über dessen Struktur räumlich lokalisiert. Weitere Reaktionen sind damit in beiden Systemen kaum noch denkbar.

Einfluss von Finite Size und Randbedingungen Die nichtperiodischen Ränder der Simulationsbox sorgen dafür, dass der Vernetzungsgrad an den Rändern etwas geringer als in der Mitte der Simulation ist. Grund dafür ist die Einschränkung der Reaktionsmöglichkeiten durch den Rand. Deswegen ist obiger maximaler Vernetzungsgrad von 98% eine untere Schranke für ein makroskopisches, homogenes System. Auch erklären obige Ergebnisse, wieso Grest und Kremer [68] keine weitere Verlangsamung der Reaktion für hohe Vernetzungsgrade $p \geq 0.9$ feststellen konnten. Deren Simulationen verwenden nur etwa $1/8$ bzw. $1/4$ der Ketten dieser Arbeit und periodische Randbedingungen. Die Menge der Punktepaare in der Simulationsbox, die mehr als zwei mittlere Kettenendenabstände voneinander entfernt sind, ist in beiden Fällen nahezu Null. Die Bildung einer Domäne ist damit fast unmöglich. Zu beachten ist aber, dass diese Domänenbildung in vorliegender Arbeit wegen der Randeffekte vermutlich gegenüber der Realität überhöht ist. All diese Ergebnisse widersprechen dem klassischen Bild frei diffundierender Teilchen, die beliebig miteinander reagieren können und gegen Ende der Reaktion über Diffusion Dichtefluktuationen abbauen. Die umfangreichen neuen Erkenntnisse dieses Abschnittes werden nun in ein konsistentes Bild zusammengefasst.

Gesamtbild Für reaktionskontrollierte Systeme sind die idealen Erwartungen hinsichtlich Reaktionskinetik bis zu einem Vernetzungsgrad von etwa 90% in guter Näherung gültig: Die Häufigkeit für Kollisionen zwischen zwei Teilchen in Verbindung mit der Reaktionswahrscheinlichkeit ist ausreichend, alle Phänomene zu erklären. Danach wird die Kinetik zunehmend von Dichtefluktuationen dominiert, die nicht vollständig abgebaut werden können, da die reaktiven Gruppen bereits Teil des Netzwerkes sind (vgl. Abbildung 4.7, System **N22R4hp001** und **N22R4h**). Der Endzustand dieses Systems hinsichtlich der Verteilung der reaktiven Moleküle entspricht in etwa dem eines vergleichbaren diffusionskontrollierten Netzwerkes. Grund dafür ist, dass für die diffusionskontrollierten Systeme Einflüsse hinsichtlich der Dynamik ebenfalls erst bei etwa 85-90% Vernetzungsgrad von Bedeutung sind. Zu diesem Zeitpunkt sind bereits mehr als 90% der noch freien reaktiven Gruppen (vgl. Kapitel 6) bereits Teil des Netzwerkes und damit räumlich lokalisiert. Das Langzeitverhalten für beide Systeme ist daher kaum verschieden (vgl. ebenfalls Abbildung 4.7, System **N22R4hp001** und **N22R4h**)

Diffusionskontrollierte Reaktionen zeigen für kurze Zeiten ein Verhalten, das von keiner klassischen Theorie beschrieben wird: Die Reaktion beginnt mit einem Einschwingvorgang, dessen Länge proportional zur Dichte der freien Kettenenden ist. Für verdünnte Systeme verlangsamt sich die Reaktion für höhere Funktionalitäten zunehmend mit steigendem Vernetzungsgrad, während in dichten Systemen ein nahezu konstantes Geschwindigkeitsverhältnis besteht. Mit steigender Kettenlänge oder größerer Funktionalität der Netzpunkte verlangsamt sich die Reaktion schneller, als die Dichte der reaktiven Gruppen verringert wird. Grund dafür ist die zunehmende Einschränkung der Bewegung eines Monomers auf einer Polymerkette mit zunehmender Zeitspanne. Netzwerkbildende Reaktionen verlangsamen sich ab etwa 85-90% Vernetzungsgrad deutlich schneller als vergleichbare lineare Reaktionen, wodurch die Deutung der Dichtefluktuationen über das Einfrieren durch die Netzwerkstruktur gestützt wird. Wegen dieser Ergebnisse ist eine Beschreibung dieses Vorganges mit dem Modell von Kang und Redner [89] für frei diffundierende Teilchen nicht zulässig. Eine allgemeine Beschreibung ist aber wegen der Vielzahl an Einflüssen kaum durchführbar.

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Arbeiten [75], [78]-[81], bei denen punktförmige Vernetzermoleküle mit Kettenenden reagieren, ist wegen der Fülle an Details, die in den Simulationen zugänglich sind, äußerst aufschlussreich. Allerdings finden sich in diesen experimentellen Arbeiten Hinweise auf eine systematische Abweichung zu Computersimulationen. Experimentell wird ein maximaler Vernetzungsgrad von 85-95% gefunden, während die Simulationen Grund zur Annahme geben, dass mehr als 98% Vernetzungsgrad möglich sein sollten. Weiterhin wird meist der Anteil der reaktiven Gruppen auf den Vernetzern im Experiment um 20-50% überhöht, um den Modul des Netzwerkes zu optimieren. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass die effizientesten Netzwerkstrukturen aber über stöchiometrische Reaktionsbedingungen erreicht werden. Zudem ist in der Literatur nicht geklärt, wieso mit steigender Kettenlänge die nötige Überhöhung der Vernetzer für die optimierten Netzwerke wächst [79, 80]. SANS-Experimente [110] zeigen außerdem Dichtefluktuationen die deutlich größer sind als die Länge der Polymerketten und über eine regelmäßige Netzwerkstruktur nicht erklärt werden können.

Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren vermehrt Ansätze gewählt, die auch heterogene Netzwerk-

strukturen oder heterogene Ausgangssituationen zur Netzwerkbildung in Betracht ziehen [82, 111, 112]. Leider ist die nötige Längenskala für die diskutierten Fluktuationen um etwa den Faktor zehn größer als die maximalen Länge einer realisierbaren Simulationsbox. Um aber trotzdem verstehen zu können, welchen Effekt diese Dichtefluktuationen auf die Struktur der Netzwerke besitzen, wurden idealisierte Modellsimulationen durchgeführt wie in Abschnitt 3.8.2 beschrieben. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind im nun folgenden Abschnitt zusammengefasst und werden gemeinsam mit vergleichbaren Experimenten diskutiert.

4.5 Vernetzung inhomogener Systeme

Abbildung 4.11 gibt einen schematischen Überblick über den Ablauf einer Vernetzungsreaktion für die inhomogenen Modellreaktionen aus Abschnitt 3.8.2. Zu Beginn der Reaktion sind alle Vernetzermoleküle lokal konzentriert. Über Diffusion wird während der Reaktion das Konzentrationsgefälle abgebaut. Wie aber in Abbildung 4.11 über die Farbcodierung gut zu erkennen ist, reagieren die Vernetzermoleküle während der Diffusion, so dass sich sehr schnell ein Bereich um die Domäne ausbildet, der von verzweigten Strukturen (Vernetzer in Orange oder Rot) dominiert ist. Aus diesen verzweigten Strukturen entstehen netzwerkartige Gebilde, die schließlich zu einem Gesamtnetzwerk agglomerieren. Wie rechts unten in Abbildung 4.11 zu sehen ist, befindet sich an der ursprünglichen Stelle der Vernetzermoleküle gegen Ende der Reaktion noch eine größere Zahl an Vernetzern, die noch reagieren können, also noch nicht rot gefärbt sind. Im Falle einer gelben Färbung für diese Vernetzer sind sie bereits an mindestens eine Kette angeheftet, und so mit großer Wahrscheinlichkeit bereits Teil des Netzwerkes. Ebenso sind in den Randbereichen kaum noch freie Ketten vorhanden, ein großer Teil der Ketten ist aber ebenfalls nur einfach an das Netzwerk gebunden. Die Netzwerkstruktur zwischen diesen Bereichen verhindert aber, dass sich diese reaktiven Gruppen treffen, und die Reaktion kommt so zum Stillstand.

Die spezielle Auswahl der Vernetzermomänen hinsichtlich Größe und Verteilung besitzt mehrere Gründe. In der Realität müssen Polymer und Vernetzungssubstanz vermischt werden, bevor die Netzwerkbildung beginnt. Die Annahmen einer idealisierten Theorie für die Netzwerkstruktur gehen dabei von einer homogenen und statistischen Anordnung aller Teilchen auf allen Längenskalen aus, was aber wegen der hohen Viskosität der Polymere schwer zu erreichen ist. Wenn man nun davon ausgeht, dass kleine Anreicherungs-zonen von freien Kettenenden oder Vernetzermolekülen mit einer Ausdehnung von vielleicht 10 bis 100 Nanometern statistisch im Raum verteilt sind, so werden diese im Laufe der Reaktion agglomerieren und größere Verarmungs- oder Anreicherungs-zonen ausbilden. Dieser Prozess ist aber jenseits jeder simulierbaren Längenskala, vor allem da eine ganze Bandbreite von verschiedenen Größen und Verteilungen dieser Domänen studiert werden muss. Um die möglichen Vorgänge im System verstehen zu können, muss man wissen, welche Wirkung die Größe einer Domäne auf die Abfolge der Reaktionen besitzt und wie die zufällige Agglomeration der Domänen vonstatten geht.

Die Agglomeration von kleinen Domänen zu größeren Strukturen ist im Prinzip bereits mit den homogenen Simulationen analysiert (vgl. Abschnitt 4.4). Zum Vergleich ist nur eine weitere Simulation nötig, bei der die statistischen Fluktuationen der Vernetzer fehlen. Der Effekt unterschiedlicher Größen der Domänen lässt sich von statistischen Fluktuationen trennen, wenn man die Domänen äquidistant im System anordnet. Ein Vergleich einer statistischen Vernetzeranordnung mit einer artifiziell homogenen und weiteren homogenen Domänenverteilungen, die in der Domänengröße variieren, sollte deswegen alle wichtigen Phänomene aufzeigen. Für diese Simulationen sind zusätzlich der Einfluss der chemischen Prozessführung auf die entstehenden Strukturen von Interesse. Die wesentlichen Ergebnisse werden nun exemplarisch erörtert.

Abbildung 4.12 zeigt den Einfluss der inhomogenen Anordnung der Vernetzer auf die zeitliche Entwicklung der Funktionalitäten. In Teilbild (A) ist eine Simulation dargestellt, bei der die geringe Reaktionswahrscheinlichkeit in Verbindung mit der hohen Beweglichkeit von Ketten und Vernetzern dafür sorgt, dass sich die Vernetzermomäne nahezu vollständig auflöst, bevor ein großer Teil der Vernetzer zu reagieren beginnt. Die Reaktionen an den Vernetzern entsprechen sehr gut dem homogenen Fall. In Teilbild (B) ist die Mobilität der Reaktanden nicht mehr ausreichend, um die vollständige Auflösung der Domänen zu erreichen. Im Beispiel ist dies die Folge einer Erhöhung der Polymerdichte im System. Generell kann dies sowohl durch eine ge-

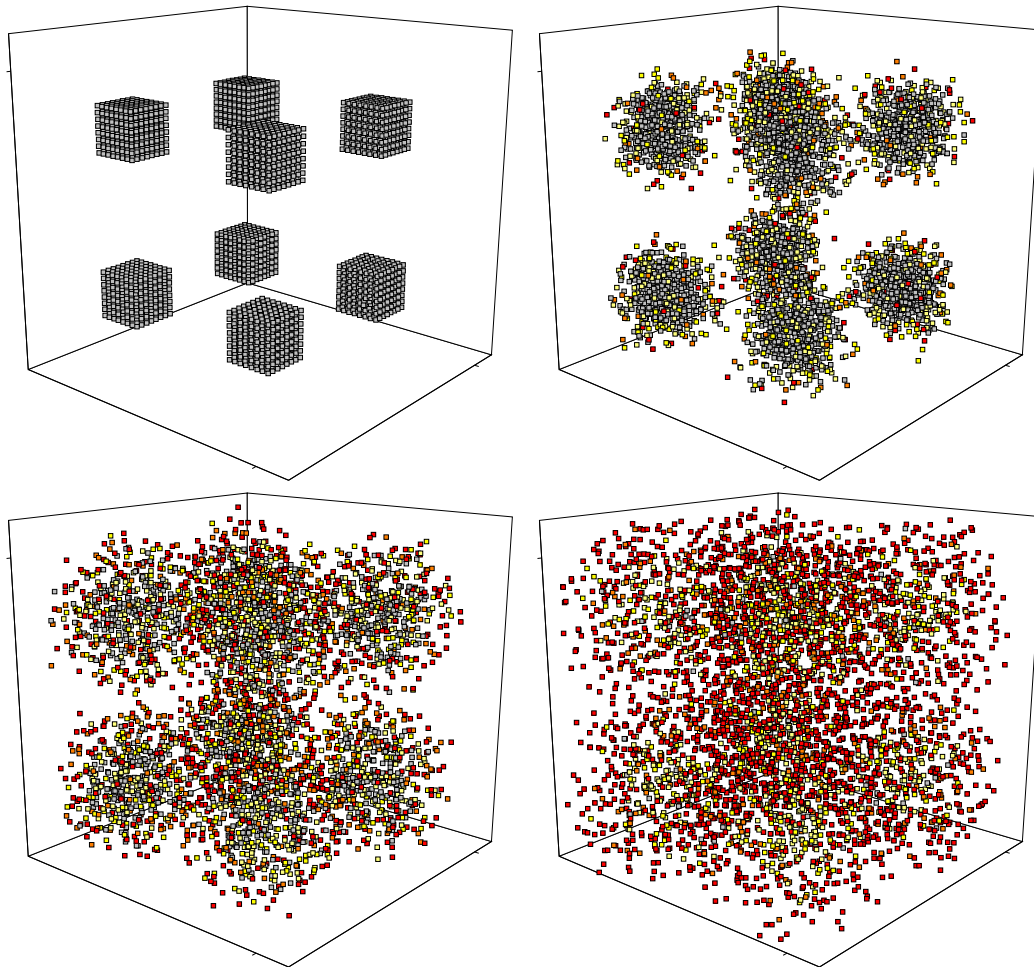


Abbildung 4.11: Ablauf einer inhomogenen Vernetzungsreaktion. Die Abbildung zeigt die Positionen der Vernetzermoleküle während der Vernetzung von System **N10C8h** und farbcodiert von grau über gelb nach rot die Zahl der Bindungen zu Kettenenden. Die Polymerketten füllen jeweils die Simulationsbox aus, sind aber für diese Darstellung weggelassen. Links oben: Ausgangssituation zu Beginn der Reaktion; rechts oben nach 2000 MCS; links unten nach 10.000 MCS und rechts unten nach 50.000 MCS.

ringere Reaktionswahrscheinlichkeit als auch eine geringere Mobilität der Moleküle oder eine Vergrößerung der Domänen erreicht werden.

Teilbild (C) entspricht einer quasistationären Reaktion, die durch den Übergang von $f = 0$ nach $f = 1$ dominiert wird. Dieser Prozess kann gut mit Abbildung 4.11 erklärt werden. Durch die Ausbildung einer netzwerkartigen Struktur um die ursprünglichen Vernetzermoleküle während der Reaktion müssen unreaktierte Vernetzermoleküle durch diese Struktur diffundieren, um mit noch freien Kettenenden reagieren zu können. Diese sind dort in der Überzahl, so dass die weiteren Reaktionen sehr schnell erfolgen. Die Diffusion der freien Vernetzer sollte so die Zeitabhängigkeit der Reaktionen dominieren. Als Konsequenz davon sollte der Zeitpunkt, an dem die freien Vernetzer aufgebraucht sind, von einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion begleitet werden. Dies wird von Abbildung 4.13 bestätigt.

Zunächst werden die Ergebnisse der Systeme **N22I** (offene Symbole) miteinander verglichen. Eine zunehmende Größe der Vernetzermoleküle resultiert in eine längeren Zeitspanne für die Auflösung der Domänen. Dies erklärt das Verhalten zu Beginn der Reaktionen. Ein Vergleich von **N22R4I** und **N22C512I** zeigt, dass zu Beginn nur eine geringfügige Verlangsamung der Reaktion für die regelmäßige Anordnung im System **N22C512I** vorliegt. Bei etwa 80% Vernetzungsgrad überschneiden sich beide Kurven, und die artifiziiell homogene Anordnung im System **N22C512I** reagiert schneller als ein zufälliges System. Für die zufälli-

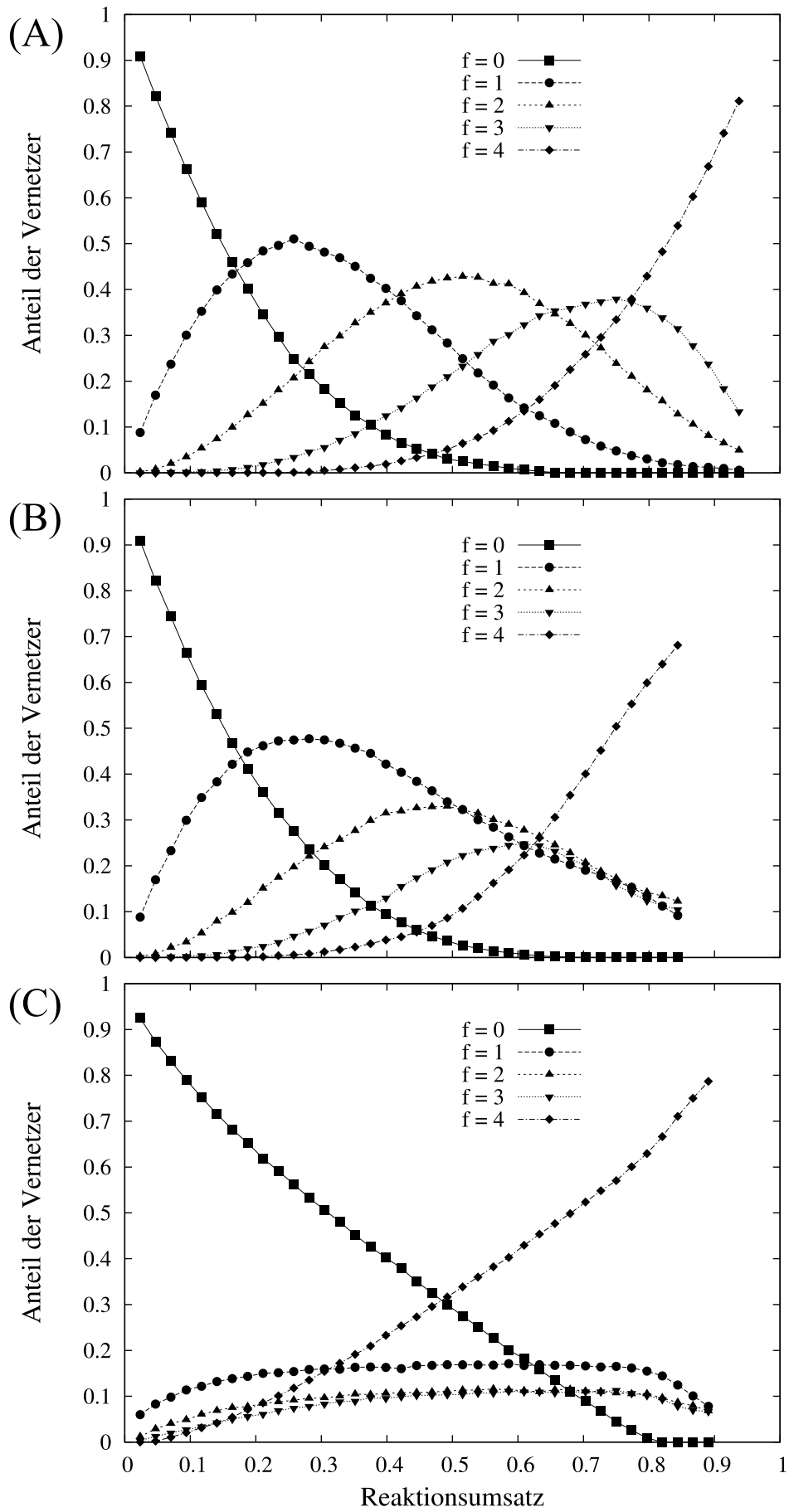


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung der Funktionalitäten für inhomogene Systeme vom Typ C1. Oben N22C1lp001, Mitte N22C1hp001 und unten N22C1h.

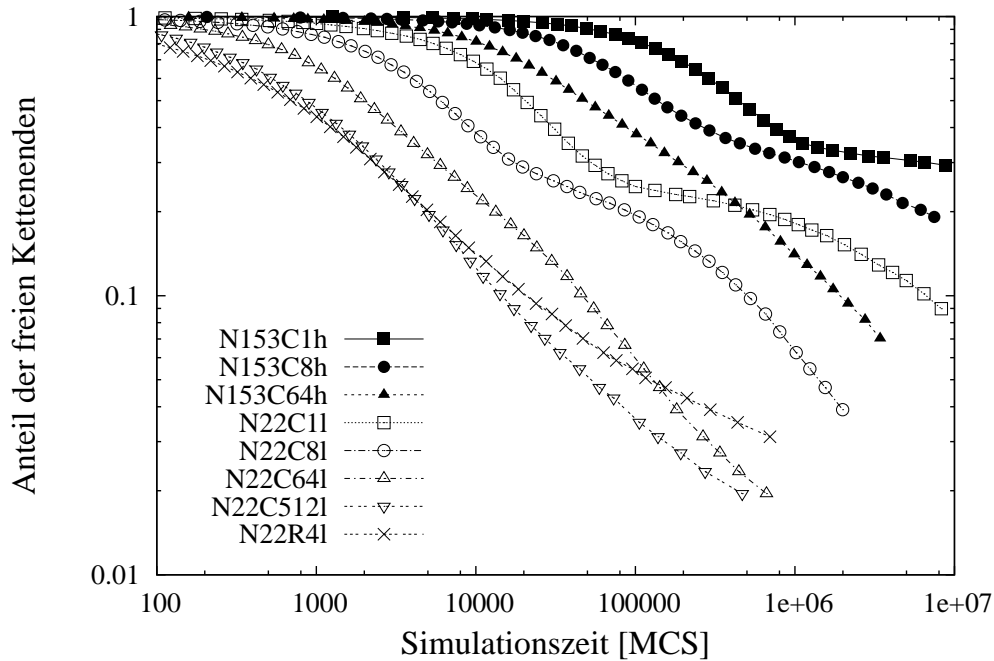


Abbildung 4.13: Kinetik inhomogener Vernetzungsreaktionen. Die offenen Symbole zeigen die Resultate für die inhomogenen Netzwerke vom Typ **N22l** aus kurzen Ketten in Lösung, die ausgefüllten Symbole der Systeme **N153h** geben die Reaktionskinetik für lange Ketten in der Schmelze an.

ge Anordnung der Vernetzermoleküle existieren zu Beginn der Reaktionen bereits Dichtefluktuationen auf mehreren Längenskalen. Diese werden durch die fortschreitenden Reaktionen verstärkt und zu größeren Längenskalen verschoben. Für das System **N22C512l** entspricht die Längenskala der Dichtefluktuationen zu Beginn der Reaktion den Abständen zwischen den Domänen. Diese Abstände entsprechen einer Zeitskala, auf der sich diese Fluktuationen zunächst über die Reaktion abbauen und dabei bereits den größten Teil der Netzwerkstruktur erzeugen. Dadurch können sich kaum weitere Dichtefluktuationen der reaktiven Spezies auf größeren Skalen einstellen. Diese Ergebnisse sind insgesamt in gutem Einvernehmen mit den Diskussionen über Dichtefluktuationen im vorausgegangenen Abschnitt.

Das gleiche Prinzip zur Erklärung lässt sich fortschreitend auf alle weiteren Systeme übertragen. So findet sich beispielsweise für das System **N22C64l** bei etwa 85% Vernetzungsgrad eine scheinbare Beschleunigung der Reaktionen. Dies ist damit zu erklären, dass die entsprechende Reaktionszeit der Längenskala entspricht, bei der die künstliche Homogenität des Systems zu wirken beginnt.

Dies gilt mit gewissen Einschränkungen auch für die Netzwerke **N22C8l** und **N22C1l**: Für dieses Systeme ist eine zusätzliche Verlangsamung der Reaktionen zu beobachten, die mit dem Aufbrauchen der freien Vernetzer zusammenfällt. Danach wird die Reaktion im Wesentlichen nur noch über die Dynamik freier Kettenenden oder Ketten gesteuert und durch die künstliche Regelmäßigkeit im System beschleunigt. Für die Netzwerke **N153h** sind in Abbildung 4.13 nur die Systeme mit den größten Inhomogenitäten integriert. Diese zeigen ein ähnliches Verhalten, das hinsichtlich Reaktionszeit und Vernetzungsgrad verschoben ist. Dies wird nun an mehreren Systemen des Typs **C1** genauer untersucht.

Abbildung 4.14 zeigt den Einfluss von Lösungsmittel und Kettenlänge im Falle diffusionskontrollierter Modellreaktionen mit einer Inhomogenität im Zentrum der Simulationsbox. Die Verwendung von Lösungsmittel erhöht die Mobilität der Vernetzer zu Beginn der Reaktion deutlich und führt so zu einer beschleunigten Reaktion. Der Vernetzungsgrad, bei dem die freien Vernetzer aufgebraucht sind, wird davon aber kaum beeinflusst. Das Lösungsmittel zeigt kaum einen zusätzlichen Einfluss auf das Langzeitverhalten der Systeme. Dagegen ist der Einfluss der Kettenlänge auf den Vernetzungsgrad, bei dem die Verlangsamung der Reaktion

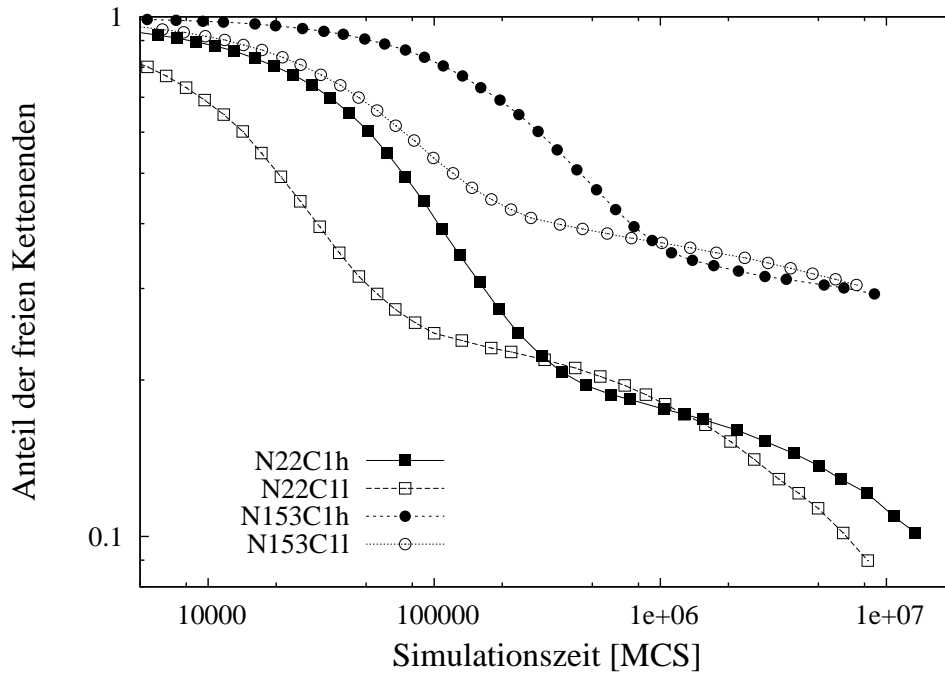


Abbildung 4.14: Der Einfluss von Lösungsmittel und Kettenlänge auf die Kinetik diffusionskontrollierter inhomogener Modellreaktionen.

auftritt, deutlich zu erkennen.

Dies kann analog zu obigen Ergebnissen über die Längen und Zeitskalen sowie die Dichte der reaktiven Gruppen erklärt werden. Eine größere Kettenlänge impliziert einen größeren Abstand zwischen den Domänen oder von den Domänen zum Rand der Simulationsbox bei gleichbleibender Dichte und Zahl der Polymere. Damit ändern sich die nötigen Weglängen und Zeitskalen wie auch Bewegungsmechanismen für die Reaktionen. Da die Viskosität mit der Kettenlänge wächst, bedeutet die Reaktion eines freien Vernetzers mit einer längeren Kette eine deutlichere Einschränkung der Bewegung. Demzufolge vollzieht sich der Übergang zu den nachfolgenden Reaktionen mit steigender Kettenlänge im Verhältnis langsamer als bei kurzkettigen Systemen. Dies führt effektiv dazu, dass die freien Vernetzer, als Funktion des Vernetzungsgrades betrachtet, schneller aufgebraucht werden.

Abbildung 4.15 zeigt die Ergebnisse der reaktionskontrollierten Simulationen mit einer zentralen Inhomogenität. Zu Beginn der Reaktion kompensieren sich der beschleunigte Auflösungsprozess der Inhomogenitäten und die Verlangsamung der Reaktion, die hier beide vom Lösungsmittel verursacht werden (siehe vorheriger Abschnitt). Man beachte, dass für diese Reaktionen die Verlangsamung der Reaktion durch das Auflösen der Domänen nicht so ausgeprägt ist wie im diffusionskontrollierten Fall. Im weiteren Verlauf der Reaktion zeigt sich ein deutlicher Unterschied hinsichtlich des maximal erreichbaren Vernetzungsgrades. Während die dichten Systeme sich analog zu den inhomogenen diffusionskontrollierten Systemen verhalten, ist für die Netzwerke mit Lösungsmittel kaum ein Unterschied zur Reaktionskinetik homogener Systeme festzustellen. In Verbindung mit Abbildung 4.12 erklärt sich das aus der nahezu vollständigen Auflösung der Inhomogenität, bevor über die Vernetzungsreaktionen und die Bildung einer Netzwerkstruktur das Konzentrationsgefälle von reaktiven Kettenenden und reaktiven Vernetzern fixiert ist. Diese Ergebnisse können nun in Verbindung mit dem vorausgegangenen Abschnitt zum Vergleich mit der experimentellen Herstellung vergleichbarer Netzwerke verwendet werden.

Im Folgenden bezeichne r den Quotienten aus der Zahl der reaktiven Gruppen auf den Vernetzern und der Zahl der reaktiven Gruppen auf den Ketten. In Experimenten fanden Patel [79] und Takahashi [80], dass ein Wert von $r > 1$ Netzwerke erzeugt, die sich durch einen höheren Modul und einen geringeren Gewichtsanteil

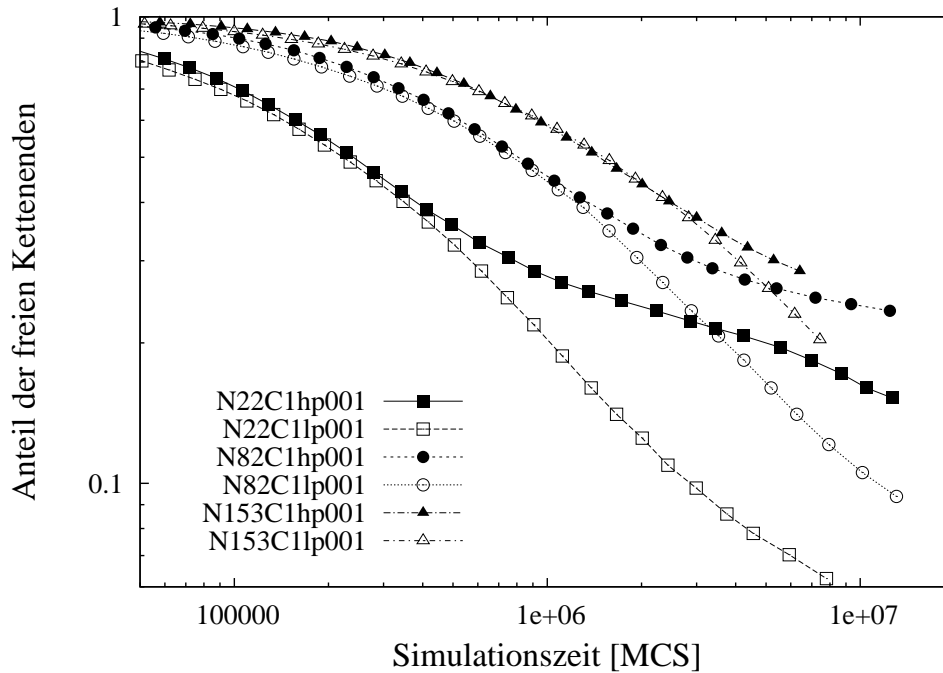


Abbildung 4.15: Der Einfluss von Lösungsmittelanteil und Kettenlänge auf die Kinetik reaktionskontrollierter inhomogener Modellreaktionen.

löslichen Polymermaterials auszeichnen. Von Takahashi [80] wurde dabei ein zunehmender Wert von $r \approx 1.2$ bis zu $r \approx 2.2$ mit steigender Kettenlänge angegeben, während Patel [79] für ein anderes chemisches System Werte im Bereich von $r \approx 1.5$ bis zu $r \approx 2.0$, ebenfalls zunehmend mit steigender Kettenlänge, als Optimum ermittelte. In beiden Arbeiten wurden zwei mögliche Gründe für dieses Verhalten genannt: a) Nebenreaktionen, bei denen Vernetzer miteinander reagieren oder b) Einschränkungen für die Diffusion der Teilchen. Allerdings ist der erste dieser Gründe unabhängig von der Kettenlänge, da die reaktiven Gruppen auf den Ketten und auf den Vernetzern gleichermaßen durch die steigende Kettenlänge verdünnt werden. Deswegen müssen Dispersion und Diffusion der Teilchen für das Ansteigen der Überhöhung verantwortlich sein.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den homogenen Simulationen und mit Theorien über die makroskopischen Eigenschaften von Netzwerken, so ist dies nicht erklärbar. In den Kapiteln 7 und 9 wird gezeigt, dass der Modul eines Netzwerkes abnimmt, wenn die mittlere Zahl an aktiven Bindungen zum Netzwerk verringert wird. Es ist sehr leicht einzusehen, dass eine Überhöhung der reaktiven Gruppen auf den Vernetzern zu einer geringeren mittleren Zahl an Bindungen, und damit auch an aktiven Bindungen zum Netzwerk führt. Der hohe Vernetzungsgrad der homogenen Systeme von etwa 98% bedeutet, dass in etwa 4% der Kettenenden nicht abgesättigt sind. Für ein homogenes System wird der Modul nur solange durch eine Überhöhung der reaktiven Gruppen auf den Vernetzern erhöht, solange die Zahl der zusätzlichen Ketten im Netzwerk schneller wächst, als die mittlere aktive Funktionalität der Netzknoten sinkt. Damit ist eine Überhöhung von 5% bis maximal 10% zur Verbesserung der Netzwerkeigenschaften erklärbar. Genau diese Problematik der Optimierung der Netzwerkeigenschaften wurde von Gilra *et al.* [84] mit Computersimulationen und theoretischen Berechnungen untersucht. Für Netzwerke mit einem maximalen Vernetzungsgrad im Bereich von etwa 95% konnte so eine Überhöhung bis maximal 20% erklärt werden.

Betrachtet man aber die inhomogenen Netzwerke dieser Arbeit (vgl. Abbildung 4.14), so sinkt der maximale Vernetzungsgrad der Systeme mit steigender Kettenlänge deutlich. Damit gibt es mehr Möglichkeiten, zusätzliche Vernetzer in die Netzwerkstruktur einzubauen. Dies erklärt die große Abweichung von der Stöchiometrie in den Experimenten. In Kapitel 7 wird zusätzlich gezeigt, dass sich bei Quellungsexperimenten

zu obigen inhomogenen Netzwerken Dichtefluktuationen einstellen, die sich über die gesamte Länge der Simulationsbox erstrecken, während für homogene Netzwerke diese Fluktuationen im Bereich von ein bis zwei Kettenendenabständen sind. Damit können alle eingangs erwähnten Abweichungen von idealen Netzwerken erklärt werden. Zur besseren Übersicht werden hier kurz die wichtigsten Ergebnisse dieses Teilkapitels zusammengefasst.

4.6 Zusammenfassung

In einer realen netzwerkbildenden Polymerisation eines homogenen Systems liegt die Kinetik der Reaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit immer zwischen dem ideal diffusionskontrollierten und reaktionskontrollierten Grenzfall. Für diffusionskontrollierte Systeme ist eine Binomialverteilung für die Beschreibung der Reaktionen an den Molekülen eine mögliche, für reaktionskontrollierte Reaktionen sogar eine gute Näherung. Die Kinetik statistischer Vernetzungsreaktionen ist über einen exponentiellen Zerfall beschreibbar, sofern nicht von der Chemie weitere Einschränkungen hinsichtlich der Reaktionen erfolgen.

Bei Copolymerisationen wird durch Dichtefluktuationen der reaktiven Gruppen für hohe Vernetzungsgrade die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt. Dies geschieht unabhängig von der Art der Prozessführung. Die Dichtefluktuationen werden ab dem Gelpunkt zunehmend räumlich lokalisiert. Daher sind Ansätze für frei bewegliche Teilchen oder Theorien zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von Dichtefluktuationen freier Teilchen für hohe Vernetzungsgrade nicht anwendbar. Als Konsequenz ergeben sich für diffusions- und reaktionskontrollierte Systeme annähernd die gleichen maximalen Vernetzungsgrade.

Die Kinetik diffusionskontrollierter Copolymerisationen kann zu keinem Zeitpunkt über klassische Modelle beschrieben werden. Die Länge der Ketten beeinflusst sowohl die Viskosität des Gesamtsystems, als auch die mittlere Weglänge zwischen möglichen Reaktionspartnern und ändert so die relevanten Zeitskalen und Bewegungsmechanismen für die Reaktion. Dies geschieht ebenfalls kontinuierlich mit fortschreitender Reaktion, da sich so ebenfalls die mittlere Weglänge zwischen den Reaktionspartnern ändert. Ab dem Gelpunkt wird dies vom Sol-Gel Übergang und sich ausbildenden Dichtefluktuationen überlagert. Eine Erhöhung der Funktionalität für ein stöchiometrisches System ist ebenfalls mit einer Verlängerung der mittleren Weglänge gleichzusetzen und zeigt obige Effekte, die aber für verdünnte Systeme von der Selbstvermeidung der Moleküle beeinflusst werden. Die Kinetik reaktionskontrollierter Systeme wird dagegen bis auf obige Einschränkungen gegen Ende der Reaktionen gut von der klassischen Theorie beschrieben.

Abweichungen vom Idealfall bei einer experimentellen Herstellung von Modellnetzwerken, die sich in Dichtefluktuationen des aktiven Materials, eines zu geringen Vernetzungsgrades oder in einer deutlichen Optimierbarkeit makroskopischer Eigenschaften über eine Abweichung von der Stöchiometrie erklären lassen, können konsistent über eine inhomogene Verteilung von Vernetzungssubstanz und Polymer erklärt werden. Diese Abweichungen können über eine langsame Prozessführung und eine Erhöhung der Mobilität der Reaktanden verringert werden.

5 Die Vernetzungsreaktion - Teil II: Die Kettenlängen einer statistischen Quervernetzungsreaktion

Im vorausgegangenen Kapitel wurde die Vertauschung der Rollen von Vernetzern und Ketten für den Vergleich einer Copolymerisation mit einer statistischen Quervernetzung von bereits existenten Ketten genutzt. Dieser Rollentausch ist geeignet, um die makroskopischen strukturellen Konsequenzen der Reaktionen im nachfolgenden Kapitel einheitlich zu beschreiben. Auf mikroskopischer Ebene besteht aber ein wesentlicher Unterschied zwischen Ketten und Vernetzermolekülen: Während letztere meist in guter Näherung als Punkte im Raum beschrieben werden können, sind die reaktiven Gruppen auf den Polymerketten im Raum verteilt. Zudem ändert sich die Funktionalität einzelner Kettenmonomere durch die Vernetzungsreaktion. Dadurch werden diese formal zu Verzweigungspunkten und definieren so neue Subketten.

In der Theorie über die makroskopischen Eigenschaften polymerer Netzwerke findet sich meist die Annahme, dass alle Subketten von gleicher Länge sind [53], obschon Scanlan [113] und Case [114] für zwei Spezialfälle zeigen konnten, dass dies nicht der Fall ist. Sie ermittelten beispielsweise die Längen freier Kettenenden oder den Volumenanteil elastisch aktiven Materials unter Vernachlässigung von Reaktionen, die innerhalb eines Moleküls erfolgen. Diese Vereinfachung war auch der Ausgangspunkt für die Berechnungen von Miller und Macosko [60, 115, 116] (vgl. auch Kapitel 6), die allerdings fälschlicherweise annahmen, dass freie Kettenenden im Mittel halb so lang wie die Subketten zwischen den Verzweigungspunkten sind. Dusek *et al.* [117] sowie Tonelli und Helfand [118, 119] erweiterten die Berechnungen mit zusätzlichen Annahmen hinsichtlich intramolekularer Reaktionen und lieferten so einen wichtigen Beitrag für die verallgemeinerte Beschreibung polymerer Strukturen. Die Gruppe um Eichinger [15, 120, 121] konnte mit einer statischen Simulation von Gaußschen Ketten einen Teil der Ergebnisse von Tonelli und Helfand verifizieren, allerdings blieb dabei offen, inwiefern deren Ergebnisse von der Simulationsmethode beeinflusst sind. Spätere dynamische Simulationen von Grest und Kremer *et al.* [35] oder Lay *et al.* [122] zeigten, dass sich die Längenverteilungen von Subketten und Kettenenden deutlich unterscheiden. Auch wurde ein wechselseitiger Einfluss von intramolekularen Reaktionen und den Subkettenlängen festgestellt, konnte aber in beiden Fällen mathematisch nicht vollständig beschrieben werden.

Weil aber statistische Quervernetzungsreaktionen bei weitem die wichtigste Anwendung für die Erzeugung von polymeren Netzwerken sind, und die Längenverteilungen von Subketten wie Kettenenden nach wie vor nicht vollständig verstanden waren, werden diese im Folgenden mit einem neuen verallgemeinerten Ansatz vollständig beschrieben und mit geeigneten Computersimulationen überprüft. Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind daher grundlegend für die Weiterentwicklung realistischer Modelle für die makroskopischen Eigenschaften polymerer Werkstoffe.

5.1 Grundlagen für die Theorie

Um dies mathematisch einfach und konsistent beschreiben zu können, ist es nützlich, einige Vereinfachungen und Konventionen zu treffen. Für ein erstes Modell werden nur Vernetzer betrachtet, die genau zwei Ketten miteinander verbinden können. Ebenso beschränkt sich die Darstellung auf Kettenmonomere, die nur einmal mit einem Vernetzer reagieren können. Aus geometrischen Gründen ist eine Reaktion zwischen zwei Partnern nur dann möglich, wenn beide räumlich in Kontakt sind. Das Gesamtsystem wird als homogen und

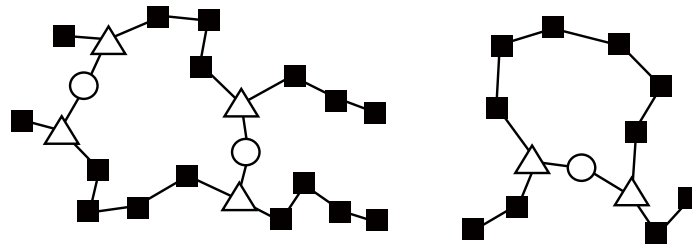


Abbildung 5.1: Schema einer statistischen Vernetzungsreaktion: Jedes Symbol stellt eine reaktive Einheit dar. Vernetzer (Kreise) fungieren als Brücke zwischen den Ketten. Die Verzweigungspunkte (Dreiecke) auf den Ketten bestimmen die Länge der Subketten dazwischen. Unreagierte Monomere sind als schwarze Quadrate dargestellt.

isotrop betrachtet. Dies kann in folgende sechs Annahmen gefasst werden, auf die später bei der Berechnung jeweils Bezug genommen wird:

1. Polymer und Vernetzer sind räumlich homogen und statistisch angeordnet.
2. Alle Monomere einer Kette reagieren mit der gleichen Wahrscheinlichkeit.
3. Vernetzer müssen zweimal reagieren, um zwei Ketten zu verbinden.
4. Kettenmonomere reagieren genau einmal.
5. Alle Reaktionen sind voneinander unabhängig.
6. Kettenmonomer und Vernetzer sind bei der Reaktion räumlich in Kontakt.

Im vorausgegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass nicht alle diese Annahmen immer gültig sind. Wie diese Annahmen verallgemeinert werden können, findet sich am Ende dieses Abschnitts. Auch wird kurz erklärt, wieso gerade dieser Spezialfall besonders gut geeignet ist, um auf andere zufällige Reaktionen zu verallgemeinern.

Als Konvention wird hier zunächst vereinfachend den Vernetzungsgrad als den Prozentsatz der vollständig reagierten Vernetzer definiert, weil Vernetzer mit nur einer Reaktion an nur eine Kette angeheftet sind und effektiv keine neue Subkette erzeugen. Dies dient lediglich zur Vereinfachung der Schreibweise und kann mit den Ergebnissen des vorigen Abschnittes leicht auf den tatsächlichen Vernetzungsgrad zurückgeführt werden. Monomere einer Kette mit einer Bindung zu einem vollständig reagierten Vernetzer werden nachfolgend als Verzweigungspunkte bezeichnet. Die Länge einer Subkette n_s ist dann die Zahl der Monomere zwischen den Verzweigungspunkten (vgl. Abbildung 5.1). Die Länge der freien Kettenenden n_e ist die Zahl der Monomere vor dem ersten oder nach dem letzten Verzweigungspunkt. Die Zahl der Monomere der ursprünglichen Kette wird mit n_p abgekürzt. Im Folgenden sind die Verteilungsfunktionen auf den Anteil der Ketten oder Vernetzer normiert, die jeweils die Voraussetzungen erfüllen. Dies wird in der Notation berücksichtigt: $P(\dots|\dots)$ beispielsweise beschreibt eine Wahrscheinlichkeit P , die eine Funktion der Terme vor dem senkrechten Strich ist und auf die Bedingungen nach diesem Strich normiert wurde.

5.2 Idealisierte Netzwerke

Die Konnektivität einer statistisch vernetzten Kette

Zufällige statistisch vernetzte Netzwerke werden über die Annahmen 2-5 beschrieben. Vernachlässigt wird dabei die räumliche Anordnung der reaktiven Einheiten. Grundlegend für die folgenden Berechnungen ist

die Konnektivität einer statistisch vernetzten Kette im Gesamtverbund des Netzwerkes. Die Subketten und die freien Enden werden so über die Lage der Verzweigungspunkte auf einer Kette festgelegt.

Die Häufigkeitsverteilung für die Zahl der Verzweigungspunkte auf einer Kette ergibt sich direkt aus der Dichte der Verzweigungspunkte und der Länge der Ketten. Man betrachte zunächst ein System von k Ketten einheitlicher Länge n_p . Sind ν Vernetzer vollständig reagiert, so kann die Dichte ρ der Verzweigungspunkte b auf der Kette angegeben werden als:

$$\rho = 2\nu / (k \cdot n_p) \quad (5.1)$$

Wenn die Ketten strukturell als Einheit auffassen werden, so ist wegen der statistischen Reaktionen Gleichung (2.13) anwendbar. Damit erhält man für die Häufigkeitsverteilung

$$P(n_p, \rho, b = i) = \binom{n_p}{i} \cdot \rho^i \cdot (1 - \rho)^{n_p - i}. \quad (5.2)$$

Wegen Gleichung (5.2) und der Unabhängigkeit der Reaktionen (Annahme 5) ist es somit ausreichend, die Theorie für eine einheitliche Kettenlänge darzustellen¹. Gleichung (5.2) erlaubt eine einfache Anwendung auf spezielle Probleme wie beispielsweise eine Aufspaltung in Sol oder Gel, weil die Wahrscheinlichkeit für eine Eigenschaft eines Punktes in einem zufälligen Graphen nur von den Bindungen des Punktes an das System abhängt. Im Folgenden wird immer ein System mit einem bestimmten Wert für ρ und n_p betrachtet und zur weiteren Vereinfachung deren wiederholte Notation bei den Gleichungen weggelassen, da alle weiteren Berechnungen von diesen beiden Parametern abhängen. $P(n_p, \rho, b = i)$ wird so kurz als $P(b = i)$ notiert.

Die Länge freier Kettenenden in idealen statistischen Quervernetzungsreaktionen

Die Längenverteilung der freien Kettenenden folgt direkt aus der Dichte der Verzweigungspunkte ρ . Mit der Wahrscheinlichkeit $P(b = 0) = (1 - \rho)^{n_p}$ ist eine Kette der Länge n_p unregiert und kann so nach Definition kein freies Ende bilden. Diese Ketten tragen daher nicht zur Längenverteilung der freien Enden bei. Um ein freies Ende der Länge $n_e = 0, \dots, n_p - 1$ zu erhalten, müssen genau die ersten (oder symmetrisch die letzten) n_e Monomere einer Kette unregiert sein. Normierung mit der Summe aller möglichen Längen führt zu

$$P(n_e | b \geq 1) = \frac{(1 - \rho)^{n_e}}{\sum_{i=0}^{n_p-1} (1 - \rho)^i} = \frac{(1 - \rho)^{n_e} \cdot \rho}{1 - (1 - \rho)^{n_p}} \quad (5.3)$$

wobei $P(n_e | b \geq 1)$ die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, ein freies Ende der Länge n_e zu erhalten, wenn man unregierte Ketten nicht berücksichtigt. Diese Verteilung besitzt den Mittelwert

$$\overline{n_e}(|b \geq 1) = \sum_{n_e=0}^{n_p-1} P(n_e | b \geq 1) \cdot n_e = \frac{(n_p \rho - \rho + 1) \cdot (1 - \rho)^{n_p} - 1 + \rho}{\rho((1 - \rho)^{n_p} - 1)}. \quad (5.4)$$

Die Länge der Subketten in idealen statistischen Quervernetzungsreaktionen

Der Mittelwert der Subkettenlänge kann direkt aus dem Mittelwert der Kettenenden berechnet werden. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass mindestens zwei Verzweigungspunkte auf einer Kette vorhanden sein müssen, um eine Subkette zu erzeugen. Ketten mit nur einem Verzweigungspunkt reduzieren lediglich die

¹Mit $P(n_p, \rho, b = i)$ kann die Verteilung der Netzknoten für jede beliebige Ausgangskettenlänge berechnet werden. Die Gesamtverteilung aller Subkettenlängen oder freien Kettenenden ergibt sich aus der Kombination der einzelnen Resultate für alle Ausgangskettenlängen über deren Häufigkeitsverteilung.

Zahl der Netzstellen, die eine Subkette zur Folge haben können. Aus diesem Grund muss die Summe aus Gleichung (5.4) aufgespalten werden. Dies führt zu

$$P(b \geq 1) \cdot \overline{n_e}(|b \geq 1) = P(b = 1) \cdot \frac{(n_p - 1)}{2} + P(b \geq 2) \cdot \overline{n_e}(|b \geq 2), \quad (5.5)$$

wobei $(n_p - 1)/2$ = die mittlere Länge der Kettenenden auf Ketten ist, die genau einmal reagiert haben. Die Zahl der Ketten mit mindestens zwei Verzweigungspunkten k' ist durch $k \cdot P(b \geq 2)$ gegeben. Die Zahl der Verzweigungspunkte auf diesen Ketten errechnet sich zu $b' = 2\nu' = 2\nu - P(b = 1) \cdot k$. Die Zahl der Verzweigungspunkte und die Zahl der Monomere, die freie Enden bilden, $2\overline{n_e}(|b \geq 2) \cdot k'$, reduzieren die Zahl der Monomere, die Subketten bilden können zu

$$(n_p - 2\overline{n_e}(|b \geq 2)) \cdot k' - b'. \quad (5.6)$$

Die Zahl der Subketten ist wegen $b > 1$ für die betreffenden Ketten gegeben durch $b' - k'$. Daraus folgt die mittlere Länge der Subketten

$$\overline{n_s} = \frac{(n_p - 2\overline{n_e}(|b \geq 2)) \cdot k' - b'}{b' - k'}. \quad (5.7)$$

Um jedoch die Verteilungsfunktion der Subkettenlängen berechnen zu können, muss eine alternative Methode angewendet werden, mit der obige Resultate ebenfalls, aber unter größerem mathematischen Aufwand, erzielt werden können.

Gleichung (5.2) ermöglicht die getrennte Berechnung von Ketten mit einer unterschiedlichen Zahl an Verzweigungspunkten. Ein beliebige Kette mit $b = 1, 2, \dots$ Verzweigungspunkten besteht aus zwei Kettenenden und $b - 1$ Subketten. Im Falle $b = 1$ wird eine Kette nur in zwei freie Enden unterteilt. Annahme 2 der gleichen Reaktivität bedingt so

$$P(n_e|b = 1) = \frac{1}{n_p}, \quad (5.8)$$

für die n_p möglichen Längen $n_e = 0, \dots, n_p - 1$. Die Verteilungsfunktion für Ketten mit zwei Verzweigungspunkten resultiert aus Gleichung (5.8) unter Hinzufügen eines zusätzlichen Verzweigungspunktes. Für diese zweite Reaktion ist die Reaktionswahrscheinlichkeit für eine Teilkette proportional zu ihrer Länge $n = 0, \dots, n_p - 1$ und beträgt

$$P_{react}(n) = \frac{n}{n_p - 1}. \quad (5.9)$$

Diese zweite Reaktion unterteilt eine Teilkette der Länge n in zwei Teilketten der Längen m und $n - m - 1$, wobei jede mögliche Länge $m = 0, \dots, n - 1$ die gleiche Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{n}$ besitzt. Um die Wahrscheinlichkeit für eine Länge m zu berechnen, muss man sowohl die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Teilkette dieser Länge durch die Reaktion einer längeren Kette $n > m$, als auch die Wahrscheinlichkeit für eine Aufteilung, und damit der Vernichtung einer Kette der Länge m , berechnen. Für $b = 2$ und $m = n_e$ erhält man so

$$P(n_e|b = 2) = (1 - P_{react}(n_e)) \cdot P(n_e|b = 1) + \sum_{n=n_e+1}^{n_p-1} P_{react}(n) \cdot P(n|b = 1) \cdot \frac{1}{n} \quad (5.10)$$

für die Kettenenden und für die Subketten mit $m = n_s$

$$P(n_s|b=2) = 2 \cdot \sum_{n=n_s+1}^{n_p-1} P(n|b=1) \cdot P_{react}(n) \cdot \frac{1}{n} \quad (5.11)$$

wegen $b=2$ und dem Fehlen von Subketten im Falle $b=1$. Der Faktor zwei in Gleichung (5.11) resultiert aus der Normierung der Verteilung und der Tatsache, dass nur die Hälfte der Kettenenden $b=2$ in genau eine Subkette und ein Kettenende unterteilt werden. Wegen

$$\sum_{n=n_e+1}^{n_p-1} P(n|b=1) \cdot P_{react}(n) \cdot \frac{1}{n} = \frac{n_p - n_e - 1}{n_p(n_p - 1)} \quad (5.12)$$

folgt aber

$$P(n_e|b=2) = P(n_s|b=2) \quad (5.13)$$

für jedes $n_s = n_e$. Wegen der gleichen Wahrscheinlichkeit für eine Unterteilung gilt Gleichung (5.13) für alle $b=2, \dots, n_p$. Für $i \geq 2$ erhält man

$$P_{react}(n, i) = \frac{n}{n_p - i + 1}, \quad (5.14)$$

und damit rekursiv

$$P(n_e|b=i) = (1 - P_{react}(n_e, i)) \cdot P(n_e|b=i-1) + \sum_{n=n_e+1}^{n_p-i+1} P_{react}(n, i) \cdot P(n|b=i-1) \cdot \frac{1}{n}. \quad (5.15)$$

Diese Gleichung ermöglicht es, die Verteilungsfunktionen für jedes beliebige $b=i$ zu berechnen. Die Gesamtverteilung der Subkettenlängen und der Kettenenden resultiert dann aus Gleichung (5.2) und (5.15), sowie der Zahl an Subketten $i-1$ für $b=i$:

$$P(n_e|b \geq 1) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} P(b=i) \cdot P(n_e|b=i)}{P(b \geq 1)} \quad (5.16)$$

$$P(n_s|b \geq 2) = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} P(b=i) \cdot P(n_s|b=i) \cdot (i-1)}{\sum_{i=2}^{\infty} P(b=i) \cdot (i-1)} \quad (5.17)$$

Aus den Gleichungen (5.16) und (5.17) folgt direkt $\overline{n_s} < \overline{n_e}$. Insbesondere für eine geringe mittlere Zahl von Netzpunkten ergeben sich deutliche Unterschiede. Man beachte, dass die Berechnung von Gleichung (5.3) und Gleichung (5.16) identische Resultate liefert². Mit Hilfe von den Gleichungen (5.16) und (5.17) kann die Verteilung der Kettenenden und der Subkettenlängen berechnet werden, selbst wenn für die Verteilung der Verzweigungspunkte auf den Ketten keine Binomialverteilung vorliegt. Man benötigt dazu lediglich die neue Verteilung der Verzweigungspunkte auf den Ketten $P(b=i)_{new}$.

Obige Herleitung für ideale Systeme wurde ohne Näherungen durchgeführt. Aus diesem Grund dürfen auch keinerlei Abweichungen zwischen Theorie und den idealisierten Netzwerken aus Abschnitt 3.8.8 auftreten. Um dies zu überprüfen, wurden jeweils 1000 unabhängige Systeme des Typs **S11_id**, **S27_id**, **S38_id** und **S81_id** erzeugt. Abbildung 5.2 vergleicht die Ergebnisse der Simulationen für die Kettenenden bei drei verschiedenen Vernetzungsgraden p , die drei verschiedenen Dichten an Verzweigungspunkten ρ entsprechen, mit Gleichung (5.3). Für diese Abbildung wurden die Netzwerke vom Typ **S11_id** wegen des geringeren

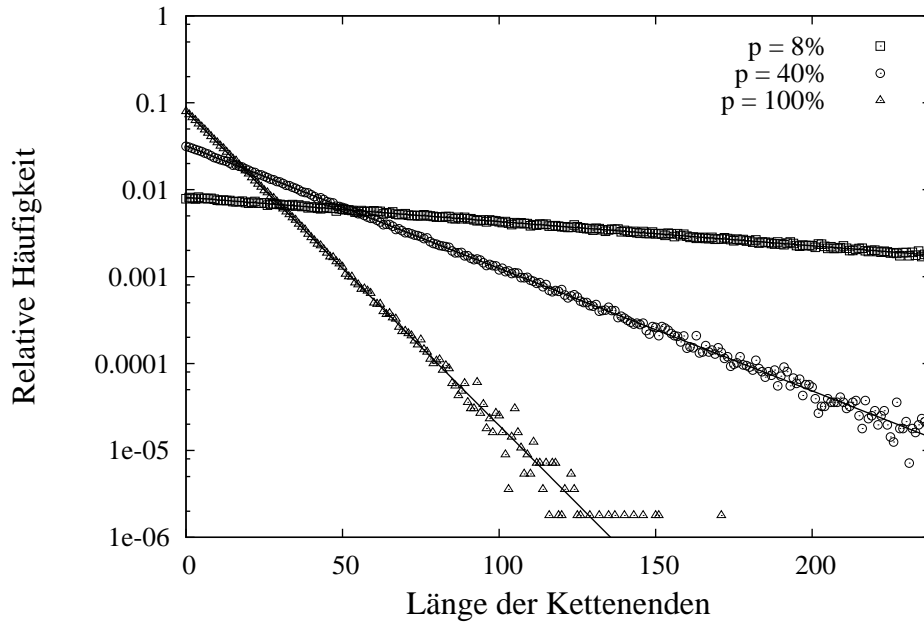


Abbildung 5.2: Vergleich zwischen den simulierten Längenverteilungen der Kettenenden (Symbole) und Theorie (Linien) bei verschiedenen Vernetzungsgraden p anhand 1000 unabhängiger Netzwerke von Typ S11_id.

statistischen Rauschens ausgewählt. Alle simulierten Systeme zeigen aber die gleiche hervorragende Übereinstimmung mit der Theorie. Wie oben angemerkt, sind nur Ketten mit mindestens einer Reaktion in die Verteilungen aufgenommen und dargestellt.

Die Längenverteilung der Subketten unterscheidet sich deutlich von der Verteilung der Kettenenden für gleichen Vernetzungsgrad p . Abbildung 5.3 ist das Pendant zu Abbildung 5.2 für die Subkettenlängen. Für alle Kettenlängen und Vernetzungsgrade findet sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Gleichung (5.17) und Simulation.

Der Unterschied zwischen Kettenenden und Subketten ist auch in den Mittelwerten dieser Längenverteilungen deutlich sichtbar, wie Abbildung 5.4 zeigt. Insbesondere für geringe Vernetzungsgrade ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen Kettenenden und Subketten. Von besonderem Interesse ist auch der Vergleich mit der geometrischen Längenverteilung, die bislang für statistisch vernetzte Netzwerke angenommen³ wurde [113, 114]. In den Simulationen wurde eine mittlere Zahl von 19 Verzweigungspunkten auf einer Kette angestrebt. Der Gelpunkt dieser Systeme (vgl. Kapitel 6) ist daher bei etwa $p_c \approx 5.26\%$ Vernetzungsgrad. Am Gelpunkt liefert die geometrische Längenverteilung im Beispielfall eine mittlere Länge von 239 Monomeren, die Berechnung mit obiger Theorie hingegen eine mittlere Länge von etwa 100 Monomeren für die Kettenenden und ca. 65 Monomeren für die Subketten. Der Grund dafür ist, dass bei der geometrischen Längenverteilung weder die begrenzte Länge der Ketten berücksichtigt wird, noch zwischen Kettenenden und Subketten unterschieden wird. Die Subketten eines Netzwerkes sind aber immer kürzer als die Kettenenden. Man beachte, dass wegen der Normierung von Gleichung (5.3) die Verteilung der freien Kettenenden gegen die geometrische Längenverteilung konvergiert.

Mit diesem neuen theoretischen Ansatz können die Längenverteilungen von Subketten und freien Kettenen-

²Dies konnte mathematisch noch nicht bewiesen werden, im Rahmen der Rechengenauigkeit der verwendeten Algorithmen stimmen die Ergebnisse aber überein.

³Diese ist das Analogon zu einer Most Probable Distribution für die Molekulargewichtsverteilung einer linearen Polymerisation, wenn man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Monomer das Ende einer Kette ist, mit der Wahrscheinlichkeit gleichsetzt, dass das nächste Monomer ein Verzweigungspunkt (und damit ebenfalls das Ende einer Kette) ist.

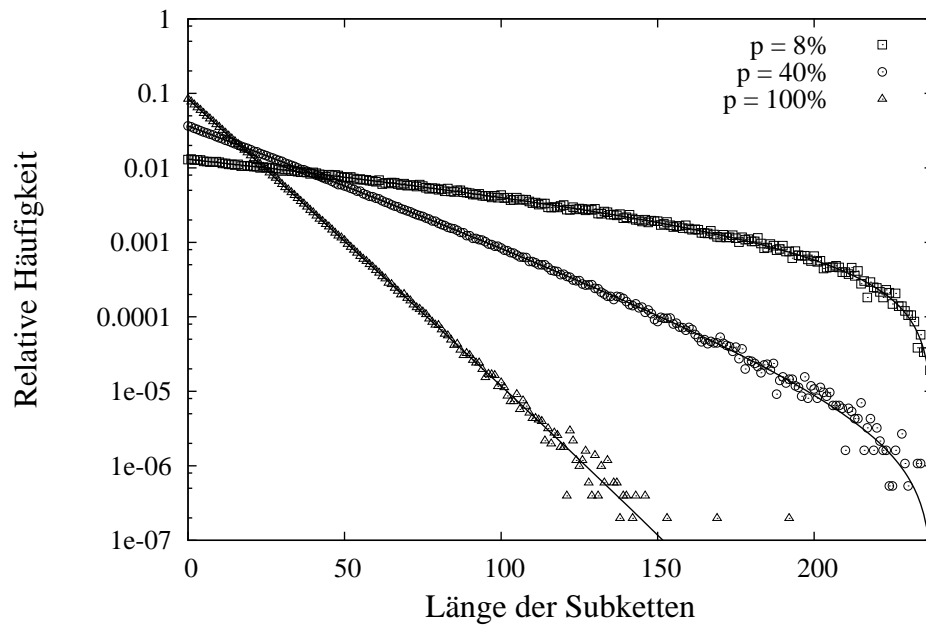


Abbildung 5.3: Vergleich zwischen den simulierten Längenverteilungen der Subketten (Symbole) und Theorie (Linien) bei verschiedenen Vernetzungsgraden p anhand 1000 unabhängiger Netzwerke von Typ S11_id.

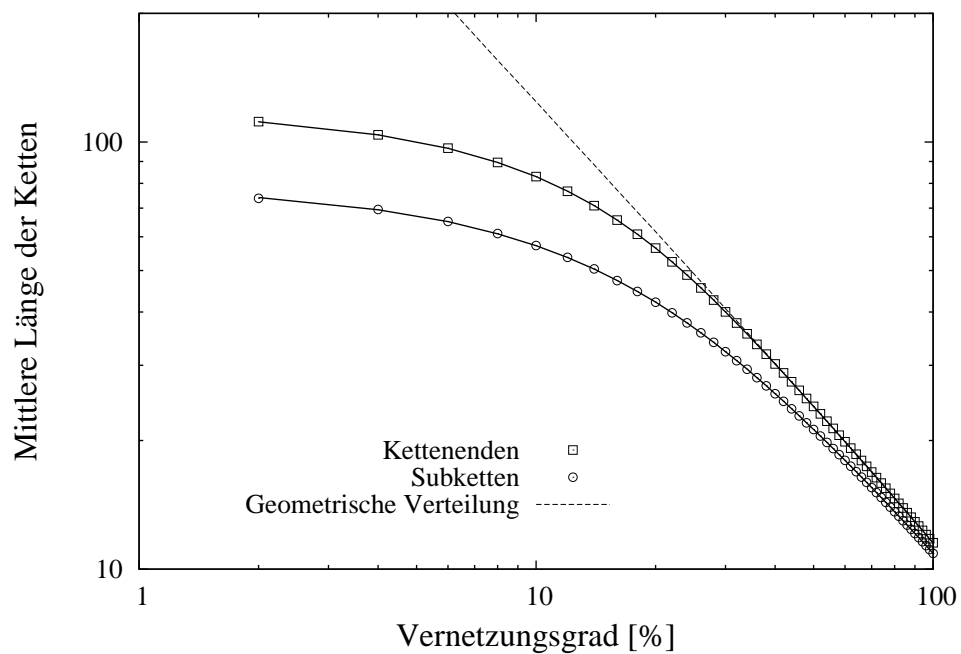


Abbildung 5.4: Mittelwerte der Subkettenlängen und der Längen der Kettenenden als Funktion des Vernetzungsgrades p für Simulation (Symbole) und Theorie (Linien) im Vergleich mit der geometrischen Längenverteilung.

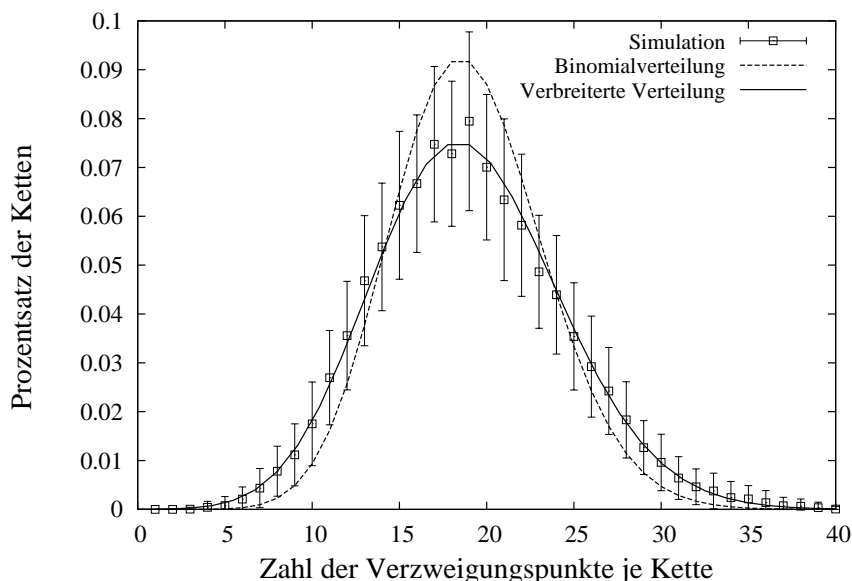


Abbildung 5.5: Verteilung der Zahl der Verzweigungspunkte auf realen Ketten im Vergleich mit der Binomialverteilung. Die Resultate der Simulation sind Mittelwerte aus 100 statistisch unabhängigen Netzwerken.

den für idealisierte statistische Quervernetzungsreaktionen beschrieben werden. Polymere Netzwerke sind aber räumliche Graphen, d.h. die Einbettung der Ketten in den umgebenden Raum schränkt die Möglichkeiten für die Reaktionen ein. Dies wird nun genauer untersucht und in die bisherige Theorie integriert.

5.3 Reale Netzwerke

Die Berechnung der Subkettenstatistik der idealisierten Netzwerke beschränkte sich auf die Annahmen 2-4 (siehe oben). Annahme 1 impliziert für reale Systeme den verwendeten Mean-Field Ansatz, die letzte dieser Annahmen ist die Bedingung für eine chemische Reaktion. Deswegen wäre es nun nötig, die Überlegungen für unterschiedlich strukturierte Polymere weiter aufzuspalten. Das ist aber nicht das Anliegen dieser Arbeit. Der folgende Abschnitt beschränkt sich lediglich auf eine Darstellung der grundlegenden Prinzipien am Beispiel einer Gaußschen Kette. Möglichen Anwendungen und Spezialisierungen auf bestimmte Polymere wird aber durch die Struktur der Mathematik Rechnung getragen. Dies wird an den betreffenden Stellen explizit erläutert.

Die Zahl der Verzweigungspunkte auf einer realen Kette

Schon in den 70er Jahren wurde erkannt, dass die Bildung inaktiver Zyklen einen Einfluss auf die Länge der Subketten besitzt [118, 119, 117]. Allerdings wurde dabei übersehen, dass die Bildung eines kurzen inaktiven Rings die Unabhängigkeit der Reaktionen außer Kraft setzt, da gerade dann für eine bestimmte Kette die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Reaktion erhöht ist. Diese Tatsache bildet den Ansatzpunkt für eine separate Berechnung der Verteilungsfunktionen für ringbildende Reaktionen und der anschließenden Addition der Resultate. Der Einfluss der korrelierten zweiten Reaktion spiegelt sich auch in der Zahl der Netzstellen auf einer realen Kette wider. Abbildung 5.5 zeigt die Verteilungsfunktion der Zahl der Netzstellen auf den Ketten der Netzwerke **S11_low** mit dem außergewöhnlich hohen Anteil von über 50% Vernetzern, die inaktive Ringe bilden. Die Korrelation der zweiten Reaktion bedingt die Verbreiterung der ursprünglichen binomialen Verteilung.

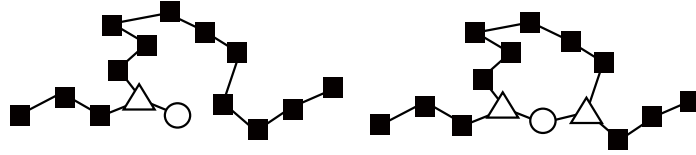


Abbildung 5.6: Skizze für die Bildung eines inaktiven Rings: Zwei Reaktionen sind nötig, um den Ring zwischen den Monomeren einer Kette auszubilden. Die Darstellung der Monomere ist analog zu Abbildung 5.1

Die verbreiterte Verteilung in Abbildung 5.5 dient nur zur Visualisierung des Effekts der korrelierten zweiten Reaktion über eine einfache Reskalierung, die nur näherungsweise die zugrundeliegende Mathematik wiedergibt: Der Anteil der Reaktionen f_C , die inaktive Zyklen bilden, wird für eine flächentreue Koordinatentransformation verwendet: $x' = n_p \rho + (1 + f_C) \cdot (x - n_p \rho)$ und $y' = y / (1 + f_C)$, da genau diese Reaktionen die Binomialverteilung stören und damit verbreitern.

In einem realen polymeren System wird die ideale binomiale Verteilung der Netzstellenhäufigkeit von vielen anderen zusätzlichen Faktoren gestört. Dichtefluktuationen der Vernetzer im Einmischvorgang beispielsweise verbreitern diese Verteilung und sind experimentell schwer zu quantifizieren. Weil dies aber nicht allgemein beschreibbar ist, wird hier obige Binomialverteilung als einfache Näherung beibehalten. In besonderen Fällen sollte aber die Verteilungsfunktion gegen eine realistischere Näherung ausgetauscht werden. Wie bereits erwähnt, ist die Berechnung der jeweiligen Kettenlängen so konstruiert, dass dieser Austausch problemlos durchzuführen ist.

Ringe erster Ordnung

Zunächst werden die Vorgänge während der Vernetzungsreaktion hinsichtlich der Bildung von ringförmigen Strukturen betrachtet. Abbildung 5.6 zeigt die einfachste denkbare ringförmige Struktur für statistische Quervernetzungsreaktionen, die aus einem Vernetzer und einer Kette gebildet wird und im Folgenden als Ring erster Ordnung bezeichnet wird. Für ein erstes Modell werden alle Effekte vernachlässigt, die von der Mobilität der Reaktanden, einem möglichen Lösungsmittel oder anderen Molekülen verursacht werden. Wie bereits oben erwähnt, muss ein Vernetzermolekül genau zweimal reagieren, um zwei Monomere des Systems miteinander zu verknüpfen. Die Annahmen eins und zwei implizieren eine identische Wahrscheinlichkeit für alle Kettenmonomere, mit einem beliebigen Vernetzer zu reagieren. Dies führt zur Situation links in Bild 5.6. Nach dieser ersten Reaktion ist der Vernetzer an die Kette angeheftet und muss sich mit der Kette bewegen. Die übrigen Monomere der Kette sind daher immer in der Nähe des Vernetzers und besitzen gegenüber allen anderen Monomeren des Systems eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion mit diesem Vernetzer. Damit ist die zweite Reaktion des Vernetzers nicht mehr unabhängig von der ersten Reaktion.

Nach Annahme 6 müssen zwei Monomere zur Reaktion in räumlichem Kontakt sein, d.h. in einem geeigneten Abstand $|\mathbf{R}|$ sein. Mit der Gaußschen Näherung aus Gleichung (2.1) kann man die Wahrscheinlichkeit für einen räumlichen Kontakt zweier Monomere, die über N Bindungen miteinander verbunden sind⁴, auch schreiben als

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \alpha \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b^2}\right). \quad (5.18)$$

Der zusätzliche Parameter α wird später zur Anpassung an die Simulationsergebnisse verwendet, wie in Abschnitt 5.5 erklärt. In unserem Fall ist der teilweise reagierte Vernetzer links in Abbildung 5.6 der Ausgangspunkt für die Anwendung von Gleichung (5.18). Das erste Monomer, das an den Vernetzer angeheftet

⁴Mit der vereinfachenden Annahme, dass die Länge der Bindungen zwischen den Monomeren und zwischen Monomer und Vernetzer vergleichbar ist.

ist, verzweigt auf zwei Subketten und ist wegen Annahme 4 von weiteren Reaktionen ausgenommen. Wenn man für die Monomere der Ketten sukzessive die Zahl der Bindungen zum Vernetzer ermittelt, dann ist dies ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass der Vernetzer mit dem jeweiligen Monomer reagiert.

Die Länge einer Kette n_p reduziert die maximale Länge eines Ringes erster Ordnung zu $N = n_p + 1$ Monomeren⁵. Nach der Definition der Subketten führt das zu einer Subkette der Länge $n_s = n_p - 2$. Innerhalb der Kette gibt es nur genau eine Anordnungsmöglichkeit für diesen Ring maximaler Länge. Induktiv folgt, dass ein Ring aus N Monomeren auf genau $n_p - N + 2$ verschiedene Arten auf der Kette plaziert werden kann. Verbindet man dieses Ergebnis mit Gleichung (5.18) und der Tatsache, dass zwei Subketten auf den Verzweigungspunkt folgen, so führt das zur Längenverteilung für Ringe erster Ordnung $\Phi_c(\mathbf{R}, N)$ mit

$$\Phi_c(\mathbf{R}, N, n_p) = 2 \cdot \Phi(\mathbf{R}, N) \cdot \frac{n_p - N + 2}{n_p}. \quad (5.19)$$

Ringe aus N Bindungen erzeugen so Subketten aus $N - 3$ Monomeren. Summiert man über alle möglichen Werte für N , so kann die Dichte d_c der Kette im Reaktionsabstand R über

$$d_c(\mathbf{R}, N, n_p) = \sum_{N=2}^{n_p+1} \Phi_c(\mathbf{R}, N, n_p) \quad (5.20)$$

beschrieben werden. Mit d_c kann nicht direkt auf die Wahrscheinlichkeit für einen Ring erster Ordnung geschlossen werden, da die Dichte der umgebenden Polymere im Reaktionsabstand R noch unbekannt ist. Diese kann nur in Näherung ermittelt werden und ist stark von der Struktur der verwendeten Polymere abhängig [63, 64]. Unabhängig davon wird aber d_c zur Normierung der Verteilung in Gleichung (5.19) benötigt.

Bis dato beschränkte sich dieses einfaches Modell auf eine Kette mit einem einzigen Vernetzer. Dies wird nun schrittweise auf ein realistisches System erweitert, um den physikalisch interessanten Anteil von inaktiven Ringen im System zu charakterisieren.

Inaktive Ringe erster Ordnung

Ein Ring erster Ordnung wie in Abbildung 5.6 wird im allgemeinen als elastisch inaktiv betrachtet (vgl. dazu Kapitel 9), weil die Subkette, die von diesem Ring gebildet wird, nicht über die beiden anderen Subketten am Vernetzer deformiert werden kann. Dies ändert sich, wenn ein Monomer des Rings mit einem anderen Vernetzer reagiert, oder wenn ein aktives Entanglement mit dem Ring vorliegt. Letzteres ist eine topologische Eigenschaft polymerer Netzwerke und wird in Kapitel 8 besprochen, ersteres kann über einfache statistische Argumente abgeschätzt werden.

Bei der Reaktion eines Monomers in einem inaktiven Ring verändern sich die Subkettenlängen des Ringes. Der Ring wird dabei elastisch aktiviert, wenn das Molekül, mit dem die Reaktion erfolgt, ebenfalls Teil der Gelkomponente ist (vgl. dazu Abschnitt 6.1). In guter Näherung ist dies für hohe Vernetzungsgrade und ausreichender Kettenlänge wegen Gleichung (5.2) nahezu immer der Fall. Annahme 2 führt so direkt auf die Wahrscheinlichkeit $(1 - \rho)^{N-3}$, dass alle $N - 3$ Monomere der Subkette eines Rings aus N Monomeren unregiert sind. Damit lautet die Verteilungsfunktion der inaktiven Ringe erster Ordnung⁶

$$\Phi_R(\mathbf{R}, N, n_p) = \Phi_c(\mathbf{R}, N, n_p) \cdot (1 - \rho)^{N-3}. \quad (5.21)$$

Diese inaktiven Ringe besitzen die mittlere Länge

⁵Wenn der Vernetzer zur Vereinfachung als zusätzliches Monomer betrachtet wird.

⁶Unter alleiniger Berücksichtigung der chemischen Reaktionen und Vernachlässigung der Topologie.

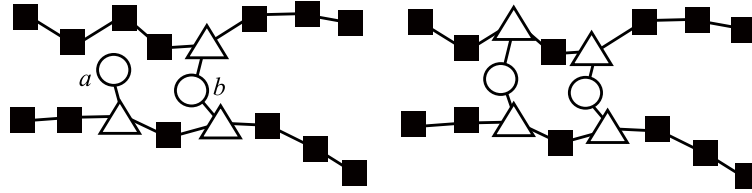


Abbildung 5.7: Mehrfachbindungen zwischen zwei Ketten: eine bereits bestehende Brücke b zwischen zwei Ketten erhöht die Wahrscheinlichkeit für weitere Bindungen zwischen den Ketten bei a .

$$\overline{n_R} = \frac{\sum_{N=2}^{n_p+1} N \cdot \Phi_R(\mathbf{R}, N, n_p)}{\sum_{N=2}^{n_p+1} \Phi_R(\mathbf{R}, N, n_p)}. \quad (5.22)$$

Aus diesen Gleichungen folgt direkt, dass eine steigende Dichte der Netzknoten ρ den Anteil der Vernetzer verringert, die inaktive Ringe bilden. Ebenso wird die mittlere Länge dieser inaktiven Ringe reduziert. Umgekehrt ist die Bedeutung inaktiver Ringe bei niedrigen Vernetzungsgraden oder allgemein bei großem $\overline{n_s}$ größer.

Für den weiteren Gedankengang wird der Anteil f_R an Vernetzern benötigt, der inaktive Ringe erzeugen, um über zwei separierte Verteilungsfunktionen für die Subkettenlängen und die Längen inaktiver Ringe auf die Gesamtverteilung der Subkettenlängen und der freien Kettenenden schließen zu können. Dazu muss aber zunächst obiges Konzept für Ringe aus einer Kette formal weiter verallgemeinert werden.

Ringe höherer Ordnung

In Abschnitt 5.3 wurde die Verteilungsfunktion für die Ringe erster Ordnung aus der erhöhten Dichte der Monomere einer Kette im Reaktionsabstand $|\mathbf{R}|$ ermittelt. Dieses Konzept lässt sich analog auf andere Ketten erweitern, die über einen zusätzlichen Vernetzer an die ursprüngliche Kette angeheftet sind. Dieser Fall ist hier für die Statistik der Subkettenlängen ebenfalls von Interesse, da beispielsweise die Situation links in Abbildung 5.7 zu einer sehr kurzen Subkettenlänge wie rechts in Abbildung 5.7 führen kann. Für ein Netzwerk bedeutet dies eine zusätzliche Bevorzugung besonders kurzer (und als Folge davon auch besonders langer) Subketten. Im Folgenden wird dieser Vorgang mit Ringbildung höherer Ordnung bezeichnet, wobei die Ordnung durch die Zahl der beteiligten Ketten bestimmt wird.

Um die Zahl dieser Ringe im System zu berechnen, muss Gleichung (5.19) um den Erwartungswert für zusätzlich angeheftete Monomere im Bindungsabstand N erweitert werden. Zur Vereinfachung werden zunächst nur Ringe zweiter Ordnung betrachtet. Wie Abbildung 5.7 zeigt, ist nur die zweite Reaktion des Vernetzers a und damit die Länge der zusätzlichen Subkette auf der oberen Kette von der Lage des Vernetzers b abhängig. Wenn n_2 die erzielte Länge der oberen Subkette bezeichnet, so kann man in Abhängigkeit von der unteren Subkettenlänge n_1 die Längenverteilung von Ringen zweiter Ordnung berechnen:

$$\Phi_s(\mathbf{R}, n_2) = \frac{4\rho}{n_p - 1} \cdot \sum_{n_1=0}^{n_p-2} \left(\Phi(\mathbf{R}, n_2 + n_1 + 5) \cdot \frac{n_p - n_1 - 1}{n_p} \cdot \frac{n_p - n_2 - 1}{n_p} \cdot (1 - \rho)^{n_2} \right) \quad (5.23)$$

Ein weiterer Vernetzer b) ist mit Wahrscheinlichkeit ρ im System vorhanden. Die Zahl 4 resultiert aus der Zahl der möglichen Anordnungen für die beiden Subketten n_1 und n_2 am Vernetzer. Die unbekannte Position des ersten Vernetzers führt zur Summation und zur Mittelwertbildung über $1/(n_p - 1)$. Der Term $n_2 + n_1 + 5$ beschreibt die jeweilige Zahl der Bindungen zwischen den Monomeren. Die übrigen Terme sind

die Korrekturfaktoren für die endliche Länge beider Ketten und die Wahrscheinlichkeit für die fehlende Aktivierung einer Kette der Länge n_2 .

Der Vorfaktor dieser Gleichung von $4\rho/(n_p - 1)$ ist meist eine sehr kleine Zahl. Außerdem ist die Zahl der Bindungen $n_2 + n_1 + 5$ gegenüber Ringen erster Ordnung erhöht. Im Vergleich mit Gleichung (5.21) sollte sich so nur eine geringe Anzahl an Ringen zweiter Ordnung ergeben, insbesondere zu Beginn der Reaktion, da für eine Analyse während der Reaktion ρ durch $\rho \cdot p$ zu ersetzen ist. Allgemein benötigt die Bildung eines Rings der Ordnung O genau O Ketten, die über $O - 1$ Vernetzer verbunden sind. Deswegen wird ein Vorfaktor $\sim \rho^{O-1}$ zur Beschreibung der Längenverteilung dieser Ringe benötigt. Aus diesem Grund ist es ausreichend, nur Ringe erster Ordnung für die Berechnung einer Längenverteilung der Subketten statistisch vernetzter Netzwerke zu berücksichtigen. Zur Bestätigung dieses Ergebnisses wird weiter unten zusätzlich der Einfluss von Ringen zweiter Ordnung ausgewertet und dargestellt. Man beachte auch, dass die beiden Kettenteilstücke, die in Abbildung 5.7 gezeigt werden, nicht zwingend Teil zweier verschiedener Ausgangsketten sein müssen.

Die Verteilung der Längen von Subketten und freien Kettenenden in statistisch vernetzten polymeren Netzwerken

In den vorausgegangenen Abschnitten wurden getrennt voneinander die Längenverteilungen von idealisierten statistischen Reaktionen und von Ringen erster Ordnung abgeleitet. Diese Verteilungen können nicht direkt miteinander kombiniert werden, da ein wechselseitiger Einfluss besteht, der aber separiert werden kann.

Dazu müssen Verzweigungspunkte und Subketten dahingehend unterschieden werden, welcher Mechanismus für die Bildung verantwortlich ist. Darüber hinaus wird ein Teil der Ringe erster Ordnung durch weitere Reaktionen aktiviert. Deswegen sind nur die inaktiven Ringe und damit deren Subketten ein direktes Produkt einer Reaktion, die zu einem Ring führt. Für diese gilt die Längenverteilung inaktiver Ringe. Alle weiteren Subkettenlängen sind das Resultat einer zufälligen Reaktion. Die Monomere in den inaktiven Ringen verringern den Anteil der Monomere auf den Subketten, die statistisch erzeugt werden zu $k \cdot n_p - \overline{n_R} \cdot \nu \cdot f_R$. Daraus resultiert in Näherung eine neue mittlere Kettenlänge von $n'_p = n_p - (\overline{n_R} \cdot \nu \cdot f_R)/k$ und eine abgeänderte Dichte $\rho' = \rho \cdot (1 - f_R/2) \cdot n_p/n'_p$ an Verzweigungspunkten für diese Ketten. Der Term $f_R/2$ folgt aus der Tatsache, dass für einen Vernetzer, der einen inaktiven Ring erzeugt, nur die zweite Reaktion zur Bildung des Ringes führt, die erste aber ein beliebiges Monomer des Systems trifft. Mit den abgeänderten Werten für n'_p und ρ' sind die Gleichungen (5.3) und (5.4) für die freien Kettenenden hinsichtlich Ringbildung korrigiert.

Für die Subketten sind noch weitere Änderungen nötig. Subketten, die statistisch gebildet werden, errechnen sich aus dem neuen Wert für die Verzweigungspunkte $b'' = b \cdot (1 - f_R/2)$, den abgeänderten n'_p und ρ' , den damit modifizierten Gleichungen (5.3) und (5.4) für die Kettenenden und der neuen, analog abgeänderten Binomialverteilung in Gleichung (5.2) analog zu Abschnitt 5.2. Nach diesen Änderungen können die resultierende Verteilung der Subkettenlängen aus statistischen Reaktionen und aus inaktiven Ringen miteinander addiert werden, jeweils gewichtet mit der Zahl an Subketten, die auf die jeweilige Weise erzeugt wurden. Dies ist möglich, weil beide Verteilungen dann unabhängig voneinander sind. Man beachte aber, dass diese Prozedur nicht mehr exakt ist, da geringfügige Näherungen vorgenommen werden: Der Wert für n'_p muss für die Binomialverteilung gerundet werden und ist nur der Mittelwert der eigentlichen Längenverteilung, die zu berücksichtigen wäre. Auch wird die Verbreiterung der Binomialverteilung durch die korrelierten Reaktionen der inaktiven Ringe vernachlässigt. Außerdem hängen die Ergebnisse stark von der Genauigkeit der Berechnung von f_R ab.

Im Falle dichtvernetzter Systeme kann man die Berechnung der Mittelwerte der Subketten einfacher über

$$\overline{n_s} = \frac{(n_p - 2\overline{n_e}') \cdot k - 2\nu}{2\nu - k} \quad (5.24)$$

erreichen. Das ist aber nur möglich, wenn $P(|b| \geq 2) \approx 1$ für das modifizierte ρ' . Die Genauigkeit obiger Methoden wird im Anschluss mit Computersimulationen überprüft. Bevor dies durchgeführt wird, wird

noch kurz erläutert, wie von den Ergebnissen für die speziellen Systeme in diesem Abschnitt auf andere, zufällige Vernetzungsreaktionen geschlossen werden kann. Zusätzlich wird beschrieben, wie man die sechs Annahmen zu Beginn dieses Kapitels verallgemeinert kann.

5.4 Verallgemeinerung der Theorie

Dazu muss zunächst noch einmal Abbildung 5.6 betrachtet werden. Diese wird nun im Vergleich mit zwei anderen möglichen Reaktionsmechanismen diskutiert, bei denen die Längen der Ketten das Resultat der Reaktion sind: a) einer direkten Verbindung zwischen den Ketten oder b) einer zufälligen Copolymerisation von linearen Monomeren und beliebig funktionalen Vernetzern.

Für eine Reaktion, bei der zwei Ketten direkt aneinander koppeln, fehlt in Abbildung 5.6 lediglich der Vernetzer zwischen den Ketten. Damit reduziert sich effektiv die Zahl der Bindungen zwischen den Monomeren eines Ringes der Ordnung O um die Zahl O der fehlenden Vernetzer in obiger Darstellung. Auch muss keine Transformation des Vernetzungsgrades auf den Anteil der zweiten Reaktionen eines Vernetzers erfolgen.

Für eine zufällige Copolymerisation von linearen Monomeren mit beliebigen höherfunktionalen Verzweigungspunkten ändern sich die Berechnungen ebenfalls nur geringfügig. Analog zu oben muss jeweils die Dichte der Monomere bestimmt werden, die an ein ausgewähltes Monomer eine bestimmte Anzahl von Bindungen entfernt angeheftet sind. Zusätzlich zu oben ist jede dieser Bindungen aber nur mit der Wahrscheinlichkeit p vorhanden. Dies führt zu weiteren Einschränkungen bei der Statistik der Subketten und zu einem sehr komplexen Reaktionsvorgang. In Abschnitt 6.2 ist dies für den Spezialfall einer schrittweisen Copolymerisation einer kurzen Kette mit einem f -funktionalen Vernetzer explizit durchgerechnet. Der allgemeine Fall variabler Funktionalitäten und Kettenlängen ist analog leicht abzuleiten.

Die Annahmen zu Beginn dieses Kapitels dienen vor allem zur Vereinfachung der Formulierung der Gleichungen. Diese Annahmen sind für die Berechnung nicht zwingend nötig. Es kann hier keine vollständige Verallgemeinerung der Theorie wegen der großen Zahl an möglichen Fällen angegeben werden, eine Formulierung der Grundgedanken für eine weitere Entwicklung oder spezielle Anwendung ist aber dennoch sinnvoll.

Abweichungen von der Homogenität des Systems oder etwa der gleichen Reaktivität der Monomere können durch eine Aufteilung des Systems in homogenere Teilbereiche und eine Kombination der Ergebnisse approximiert werden.

Für Netzknoten einer beliebigen Funktionalität gilt: Die erste Reaktion erfolgt zufällig, für alle weiteren Reaktionen sind diejenigen Monomere, mit denen der Vernetzer auf irgendeine Weise verbunden ist, bevorzugt. Die Zahl der Bindungen zwischen den Monomeren bestimmt die Wahrscheinlichkeit für die Reaktionen.

Im Falle abhängiger Reaktionen schränkt die explizite Abhängigkeit die Möglichkeiten für die Reaktion ein. Ist diese Einschränkung verstanden, so kann auf den Teil der erlaubten Monomere obige Theorie angewendet werden.

5.5 Vergleich mit Computersimulationen

Diskussion von Finite Size Effekten

Der deutlichste Einfluss hinsichtlich der beschränkten Größe der Simulation statistischer Quervernetzungsreaktionen ist über die geringe Zahl an verfügbaren Ausgangsketten zu erwarten (vgl. Tabelle 3.3). Eine geringe Zahl an Ketten mit einer großen Zahl an Verbindungen führt zu einer artifiziell überhöhten Konnektivität. Ein einfaches Maß für die Konnektivität der Ketten ist die Zahl mehrfacher Bindungen zwischen zwei Ketten. Über einen Vernetzer werden jeweils zwei Monomere verknüpft, die nicht notwendigerweise auf zwei verschiedenen Ketten liegen müssen. Vernetzungsreaktionen legen so Paare von Ketten fest. In einem System aus k Ketten gibt es $k \cdot (k - 1)/2$ Paare aus verschiedenen Ketten und k Paare identischer Ketten.

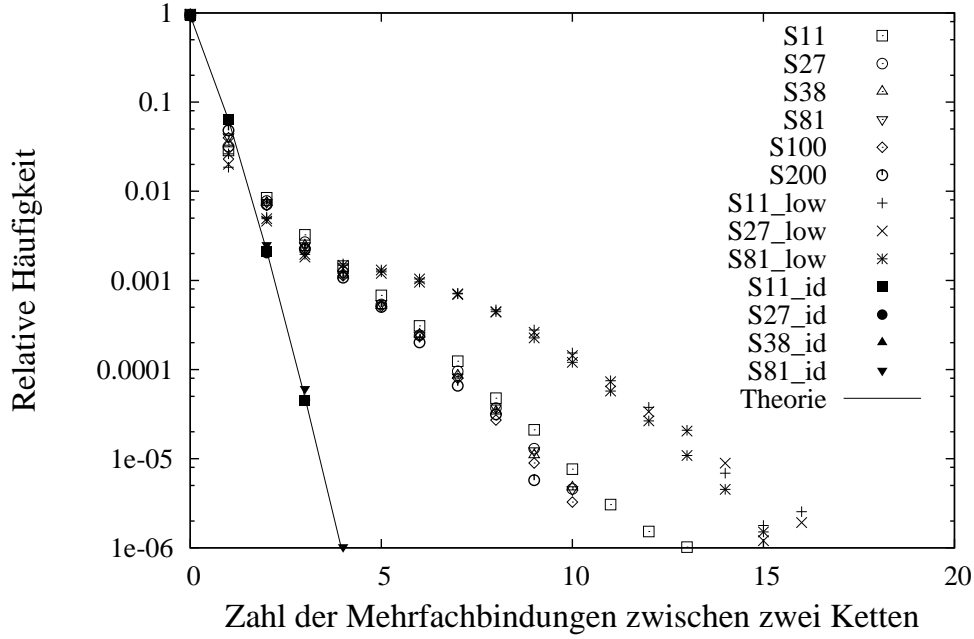


Abbildung 5.8: Zahl der Bindungen zwischen zwei Ketten. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Netzwerktypen aus einer dichten Schmelze (offene Symbole), in Lösung vernetzten Systemen (kreuzartige Symbole) und den idealisierten Vernetzungssimulationen (volle Symbole) und der Theorie (Linien).

Eine zufällige Vernetzungsreaktion ist gleichbedeutend mit der Auswahl eines dieser Paare mit der Wahrscheinlichkeit $q = 2/((k+1) \cdot k)$. Um die Korrelation der Vernetzungsreaktionen auszuwerten, müssen die Häufigkeiten dieser Paare mit dem statistischen Erwartungswert verglichen werden.

Die Zahl der Verzweigungspunkte auf einer Kette ist durch Gleichung (5.2) gegeben. Diese Zahl entspricht der Verteilung der Zahl b an Auswahlversuchen für alle Ketten, die jeweils durch die Länge der Ketten n_p begrenzt sind. Die Gesamtzahl aller Versuche entspricht der Gesamtzahl der Vernetzer ν . Für b Verzweigungspunkte auf einer Kette errechnet sich die Wahrscheinlichkeit für eine mehrfache Bindungen zwischen einem ausgewählten Paar an Ketten zu

$$P(\nu, q, b) = \binom{\nu}{b} \cdot q^b \cdot (1 - q)^{\nu-b}. \quad (5.25)$$

Dieses Resultat muss anschließend noch über Gleichung (5.2) gewichtet werden. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Ergebnissen aus den Simulationen in Abbildung 5.8 aufgetragen. Die idealen Simulationen entsprechen sehr genau dem statistischen Erwartungswert der Theorie. Die deutliche Abweichung für die räumlichen Netzwerke von den idealisierten Strukturen zeigt, dass der Einfluss der geringen Zahl an Ketten vernachlässigbar ist. Auch zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Netzwerken, die in einer Schmelze vernetzt wurden, und den Netzwerken, die in Lösung vernetzt wurden. Erklärbar ist dies aus der geringeren Zahl an räumlichen Nachbarn im letzteren Fall.

Diese Abbildung besitzt aber noch eine weitere fundamentale Aussage: Obwohl die Zahl der Netzknoten auf einer Kette gut über eine Binomialverteilung genähert werden kann (vgl. Abbildung 5.5) und damit einem zufälligen Graphen gleicht (vgl. Abschnitt 2.2.2), können die Reaktionen zwischen den Ketten nicht über statistische Prozesse beschrieben werden, sondern werden von der räumlichen Lage der Moleküle dominiert. Dieses Ergebnis wird später noch von grundlegender Bedeutung sein.

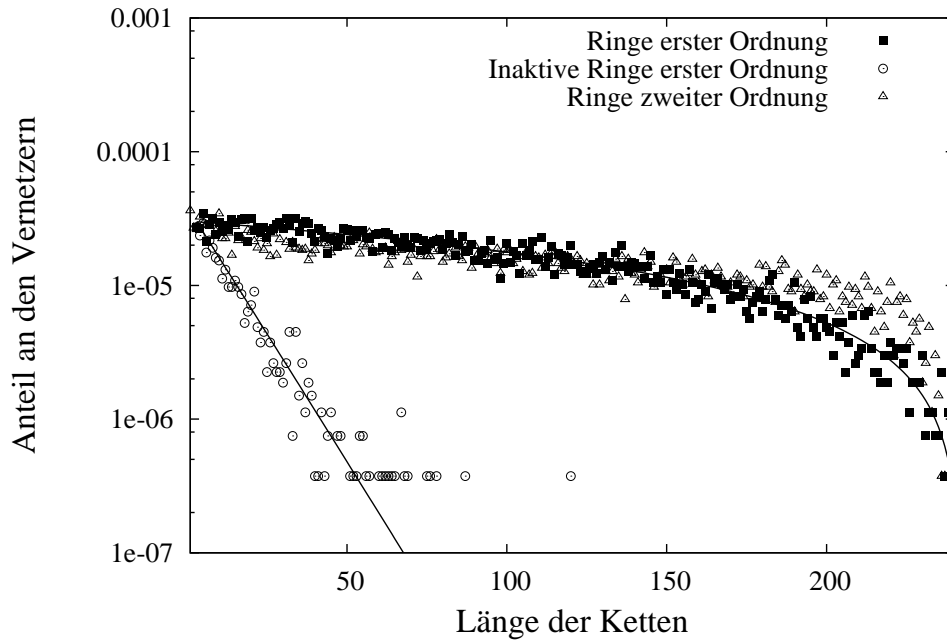


Abbildung 5.9: Die Längenverteilung der Subketten in Ringen erster Ordnung, inaktiven Ringen erster Ordnung und Ringen höherer Ordnung für die Netzwerke **S11_id** im Vergleich mit Gleichung (5.26) und der equivalenten Gleichung für inaktive Ringe (vgl. Gleichung (5.22)).

Abbildung 5.8 und die große Zahl an Mehrfachbindungen zwischen den Ketten waren der Grund, die Theorie für die ringförmigen Strukturen auf Ringe aus mehr als einer Kette auszuweiten. Obige Analyse kann ebenso als Vergleichswert für die BFM-Netzwerke verwendet werden: Im Falle von B_{ij} Verbindungen von Kette i zu Kette j mit $i \neq j$ gibt es $(B_{ij} - 1)!$ mögliche Subketten als Resultat von Ringen zweiter Ordnung⁷. Für $B_{ij} = 2$ ist diese Längenverteilung gleich der Längenverteilung für die Ringe erster Ordnung bei den idealisierten Netzwerken. Deswegen wird im Folgenden die Verteilung

$$\Phi_o(N, n_p) = \frac{2}{k \cdot n_p} \cdot \frac{n_p - N + 2}{n_p} \quad (5.26)$$

für diese Ringe als Vergleichswert für die Ringe erster und zweiter Ordnung verwendet. Diese Verteilung entspricht dem Minimalwert, der sich für ein System der vorliegenden Konnektivität und Größe ergeben muss. Wenn die Ergebnisse der räumlichen Netzwerke im Bereich dieser Verteilung liegen, ist keine signifikante Analyse mehr möglich. Dies wurde im Folgenden für alle Simulationen überprüft. Abbildung 5.9 zeigt die Verteilungen von Ringen erster Ordnung, inaktiven Ringen erster Ordnung, und aller Ringe höherer Ordnung im Vergleich mit Gleichung (5.26) für die idealisierten Netzwerke vom Typ **S11_id**. Gleichung (5.26) bietet somit eine gute Vergleichsmöglichkeit mit dem statistischen Rauschen für die dreidimensionalen Netzwerke.

Simulation dreidimensionaler Netzwerke und Vergleich mit der Theorie

Zunächst wird die Bildung von Ringen aus einer beliebigen Zahl an Ketten untersucht. Die Ergebnisse für alle Simulationen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Diese sind ebenso wichtig für eine Diskussion makroskopischer Eigenschaften von statistisch vernetzten Systemen.

⁷ Sofern keine weitere Bindung zu einer anderen Kette vorliegt.

System	α	f_P	f_R	f_S^*	f_P theor.	f_R theor.	f_S^* theor.
S11	8.03	28.06	17.27	0.87	30.95	19.37	1.02
S11_low	11.62	52.31	40.00	0.81	44.78	28.02	1.47
S11_id	-	0.356	0.033	0.036	0.359	0.036	-
S27	7.38	27.18	19.42	0.74	30.31	21.91	0.78
S27_low	11.33	52.50	43.27	0.61	46.57	33.66	1.21
S27_id	-	0.344	0.034	0.033	0.348	0.035	-
S38	7.25	26.93	20.26	0.58	30.35	22.93	0.70
S38_id	-	0.345	0.034	0.033	0.346	0.035	-
S81	7.05	26.66	21.53	0.49	30.51	25.00	0.54
S81_low	10.77	49.77	43.71	0.46	46.55	38.15	0.89
S81_id	-	0.390	0.037	0.039	0.389	0.039	-
S100	6.61	26.72	21.28	0.47	28.79	24.03	0.47
S200	6.18	25.21	21.82	0.35	27.41	24.01	0.34

Tabelle 5.1: α ist der Fitparameter aus Gleichung (5.19), wie im Text erklärt. Die Werte für die f_i sind in Prozent aller Vernetzer angegeben und die theoretischen Zahlen aus den Gleichungen (5.19), (5.21) und der dazu analogen Form von Gleichung (5.23) errechnet. Die Anteile f_P , f_R und f_S^* bezeichnen entsprechend die Anteile der Ringe erster Ordnung, der inaktiven Ringe erster Ordnung und der relevanten Ringe zweiter Ordnung, die durch keine weitere Reaktion gestört werden. Die theoretischen Werte für die idealisierten Netzwerke wurden über Gleichung (5.26) berechnet.

Der Parameter α in Gleichung (2.1) wurde aus dem Verhältnis von simuliertem und berechnetem Zahlenwert für $N = 8$ ermittelt. Bei dieser Bindungslänge ist der Effekt der Selbstvermeidung auf kurzen Skalen nicht mehr so deutlich ausgeprägt, und die Statistik für die Auswertung ist immer noch brauchbar. Der Parameter α ist wegen der unterschiedlichen räumlichen Definition eines idealen Random Walks und der Größe der Monomere und Bindungslängen in der Simulation nötig. Aus diesem Grund ist auch der Wert für α in der Größenordnung der simulierten Monomere und für die Systeme mit niedriger Polymerdichte zusätzlich erhöht. Die Abnahme in α mit steigender Kettenlänge erklärt sich aus der zusätzlichen Beschränkung der Reaktionen auf Kettenmonomere, deren Nachbarn noch nicht reagiert haben (vgl. dazu Abschnitt 3.4). Dies führt zu einer Überhöhung der verbleibenden Möglichkeiten proportional zu ρ .

Die Unterschiede zwischen Theorie und Simulation sind für die dichten Netzwerke relativ gering, da die Gaußsche Verteilung eine gute Näherung für die Konformationen der Ketten ist, im Kontrast zu den Netzwerken in Lösung. Der Anteil der Ringe zweiter Ordnung erreicht für keines dieser dichtvernetzten Systeme tatsächlich einen Wert von 1% und kann daher in guter Näherung für alle Systeme vernachlässigt werden. Man beachte, dass der Unterschied für die theoretischen Werte für f_S^* für die Systeme **S11** und **S11_low** nur dem Unterschied für das jeweilige α entspricht. Alle Ergebnisse für die dreidimensionalen Netzwerke unterscheiden sich deutlich von den idealisierten Netzwerken. Die Ergebnisse von Tabelle 5.1 bilden die Berechnungsgrundlage für Tabelle 5.2, in der die mittleren Kettenlängen für inaktive Ringe, Subketten und freie Kettenenden zusammengefasst sind.

Zunächst werden die Werte für die inaktiven Ringe $\overline{n_R}$ verglichen. Für alle Netzwerke, die in einer dichten Schmelze erzeugt wurden, ist dieser Mittelwert in der Simulation höher als in der Theorie. Der wichtigste Grund dafür ist die Einschränkung der Reaktion auf Monomere, bei denen ebenfalls die Nachbarmonomere auf der Kette unregiert sind (siehe oben). Für die in Lösung vernetzten Systeme wird dieser Effekt wegen der abweichenden Kettenstatistik mehr als kompensiert. Die Werte für die idealisierten Netzwerke sind in der richtigen Größenordnung, streuen aber wegen der geringen Zahl an Fällen stärker.

Die Mittelwerte der Kettenenden $\overline{n_e}$ für die Netzwerke mit hoher Polymerdichte sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen. Die Abweichung für die kurzen Längen erklärt sich aus der höheren Mobilität der Kettenenden. Dieser Effekt ist weniger wichtig für Netzwerke mit einer großen

System	\overline{n}_R	\overline{n}_e	\overline{n}_s	\overline{n}_R theor.	\overline{n}_e theor.	\overline{n}_s theor.	\overline{n}_s^* theor.
S11	4.26	11.68	10.87	3.14	12.42	10.43	10.52
S27	6.71	30.67	26.59	5.51	31.24	25.90	26.53
S38	8.09	43.98	37.24	6.74	44.20	36.44	37.22
S81	12.34	95.39	79.45	10.39	96.02	78.16	79.38
S100	13.57	117.5	98.08	11.67	118.1	96.69	98.01
S200	19.75	236.7	196.0	17.01	237.0	194.1	195.9
S11_low	3.21	13.15	10.71	3.14	12.89	10.24	10.73
S27_low	4.82	35.50	26.06	5.51	33.06	25.43	26.32
S81_low	8.86	109.1	77.93	10.39	103.0	76.89	78.60
S11_id	11.57	11.53	10.88	10.89	11.52	10.88	10.89
S27_id	27.71	28.35	26.85	26.85	28.42	26.84	26.84
S38_id	39.90	39.98	37.69	37.69	39.90	37.69	37.69
S81_id	82.23	85.37	80.57	80.58	85.32	80.56	80.57

Tabelle 5.2: Vergleich der mittleren Kettenlängen von inaktiven Ringen erster Ordnung \overline{n}_R , Kettenenden \overline{n}_e und Subketten \overline{n}_s in Simulation und Theorie. Die Werte für \overline{n}_s^* sind aus Gleichung (5.24) berechnet.

Ausgangskettenlänge. Die Ergebnisse für die verdünnten räumlichen Simulationen werden von der Theorie wegen den Abweichungen bei f_R unterschätzt. Wie erwartet, zeigen die idealisierten Netzwerke die beste Übereinstimmung.

Die theoretischen Werte für \overline{n}_s wurden analog zu Abschnitt 5.3 über die abgeänderten Gleichungen (5.17) und (5.21) und der gewichteten Summation der Verteilungsfunktionen berechnet. Aus diesem Grund addieren sich die Abweichungen für \overline{n}_R und \overline{n}_e in diesem Ergebnis und führen insgesamt zu einer größeren Ungenauigkeit als die Verwendung von Gleichung (5.24), bei der sich nur Abweichungen der Länge der Kettenenden auswirken können (notiert als \overline{n}_s^*). Allerdings kann nur über die erste Methode die Verteilungsfunktion der Subketten bestimmt werden.

Die gute Übereinstimmung von Theorie und Simulation innerhalb der Fehler von \overline{n}_R und \overline{n}_e zeigt ebenfalls, dass es ausreichend ist, zwischen inaktiven Ringen und sonstigen Subketten zu unterscheiden und Ringe höherer Ordnung zu vernachlässigen. Man beachte, dass alle Netzwerke zeigen, dass $\overline{n}_s < \overline{n}_e$. Dieser Unterschied wird durch die Bildung inaktiver Ringe noch verstärkt.

Nach den Mittelwerten für die Subketten und die Kettenenden werden nun deren Längenverteilungen untersucht. Wegen des geringen statistischen Rauschens sind wiederum die Resultate für die Netzwerke des Typs **S11** in Abbildung 5.10 als Beispiel für alle Vernetzungsreaktionen in einer dichten Schmelze dargestellt. Diese Abbildung dient auch der Analyse von Finite Size Effekten innerhalb der Simulationen und weiterer möglicher systematischer Verfälschungen der Ergebnisse.

Sowohl das zugrunde gelegte Gitter für die Simulation wie auch die Selbstvermeidung der Ketten beeinflussen die Ergebnisse für kurze Kettenlängen und Distanzen. Die Ermittlung von α bei einer Länge der Ringe von $N = 8$ zeigt gute Übereinstimmung mit den Simulationen bei kurzen wie großen Längen. Die Überhöhung der simulierten Ergebnisse für $N \geq 120$ wird durch die geringe Größe des Systems verursacht, die durch die Rückfaltung der Ketten an den nichtperiodischen Rändern verstärkt wird. Der Vergleich mit dem statistischen Minimalwert des Systems über Gleichung (5.26) zeigt, dass vor allem für große Kettenlängen ein Einfluss von der Systemgröße feststellbar ist. Für die physikalisch relevanten inaktiven Ringe aus kurzen Subketten ist dies aber vernachlässigbar. Diese Ergebnisse bestätigen zudem deutlich, was von Tonelli und Helfand [118, 119] gefordert wurde: a) Die Konformation der Ketten und der Vernetzer ist verantwortlich für die Bildung von Ringen erster Ordnung. b) Die Zahl der inaktiven Ringe wird zusätzlich über die Dichte der Verzweigungspunkte gesteuert.

Dies ist deutlicher zu sehen, wenn man zwei Netzwerke unterschiedlicher Netzkpunktdichten ρ miteinander

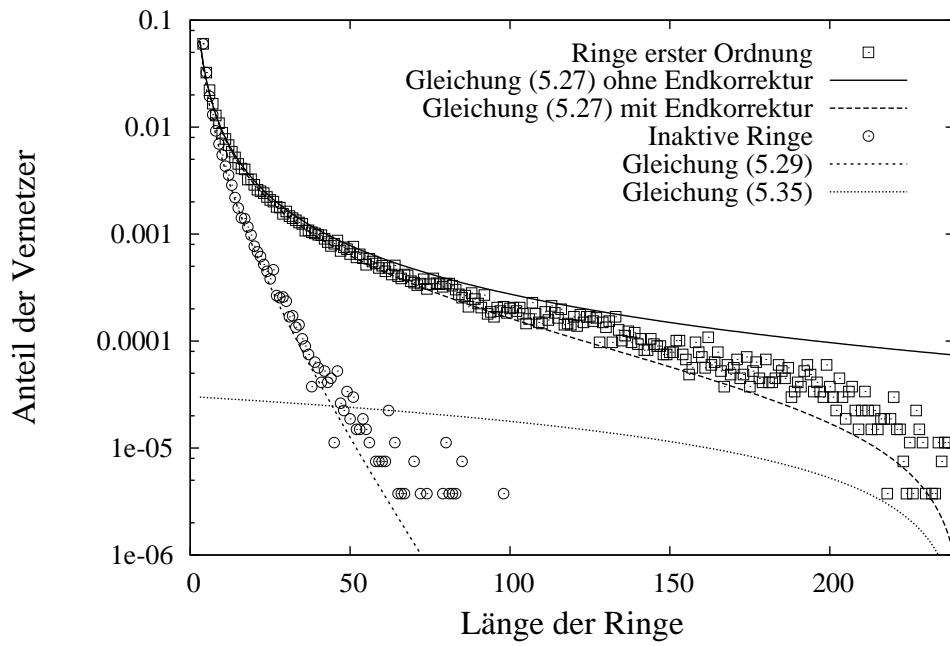


Abbildung 5.10: Vergleich zwischen theoretischen (Linien) und simulierten (Punkte) Längenverteilungen für die Ringe erster Ordnung und die inaktiven Ringe erster Ordnung.

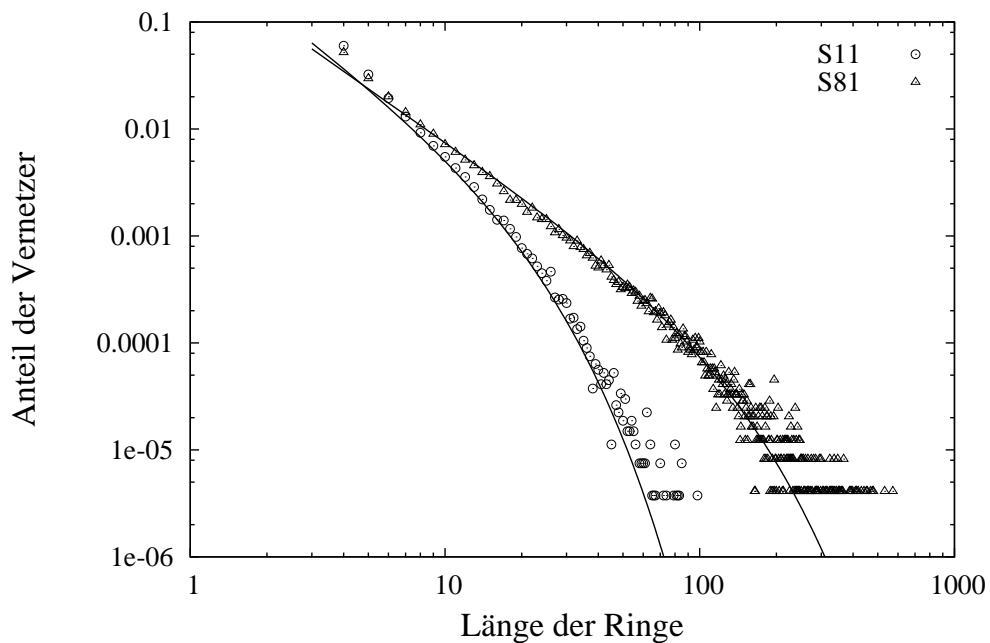


Abbildung 5.11: Der Einfluss einer unterschiedlichen Netzpunktdichte ρ auf die Längenverteilung von inaktiven Ringen. Die theoretischen Linien wurden aus Gleichung (5.21) und dem jeweiligen α für S11 und S81 berechnet.

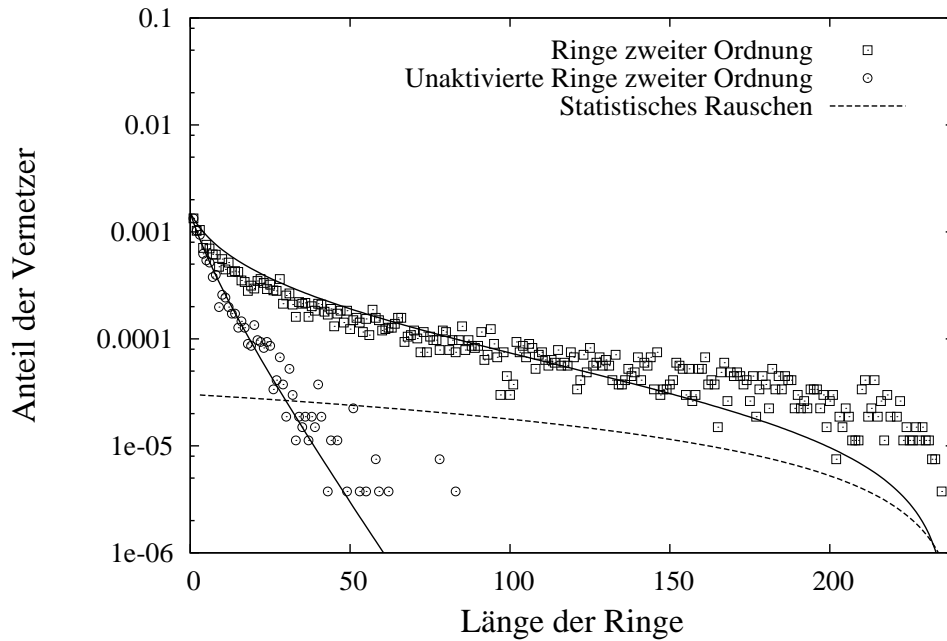


Abbildung 5.12: Ringe zweiter Ordnung für die Systeme **S11**. Die Theorie wurde aus Gleichung (5.23) ermittelt, mit und ohne Faktor $(1 - \rho)^{n^2}$, je nachdem, ob eine zusätzliche Reaktion den Ring aktiviert. Das statistische Rauschen ist aus Gleichung (5.26) berechnet.

vergleicht (vgl. Abbildung 5.11). Ein höheres ρ führt zu einer geringeren Zahl an inaktiven Ringen gleicher Länge⁸. Die Einschränkung der Reaktion auf Kettenmonomere, die keine Nachbarn von Verzweigungspunkten sind, führt zur minimalen Länge von vier Monomeren und einer zusätzlichen geringfügigen Überhöhung mit steigendem ρ . Dies ist nur für die kürzesten Ringlängen erkennbar. Die scheinbare Überhöhung der Werte für sehr kurze Ringlängen ist ein Ergebnis der Selbstvermeidung der Ketten und der resultierenden räumlichen Verteilung der Monomere. Im Rahmen dieser systematischen Abweichungen ist eine sehr gute Übereinstimmung zur Theorie vorhanden.

Zahl und Längenverteilung von Ringen höherer Ordnung wurde für die Gesamtverteilung der Subkettenlängen in Abschnitt 5.3 vernachlässigt. Nichtsdestotrotz kann man diese Verteilung auswerten und mit der theoretischen Vorhersage vergleichen, um die Konzepte für die Verallgemeinerung der Ringe zu überprüfen. Die Resultate für die Netzwerke des Typs **S11** sind in Abbildung 5.12 dargestellt, weil mit sinkender Dichte der Verzweigungspunkte sonst die Zahl von Ringen zweiter Ordnung vom statistischen Rauschen des Systems überlagert wird.

Die geringen Unterschiede zwischen Theorie und Simulation können über die Einschränkung auf Ringe aus zwei verschiedenen Ketten (vgl. Tabelle 5.1), der Rückfaltung der Ketten an den Rändern der Simulationsbox und der Nähe zum statistischen Rauschen erklärt werden. Die gute Übereinstimmung mit der Theorie bestätigt die Konzepte zur Verallgemeinerung, die geringe Häufigkeit dieser Ringe die Vernachlässigbarkeit gegenüber Ringen erster Ordnung.

Abbildung 5.13 zeigt die Konsequenzen der Ringbildung für die Verteilung der resultierenden Subketten. Um die Änderungen für die kurzen Kettenlängen sichtbar zu machen, wurde zum Vergleich die Verteilung für die idealisierten Netzwerke bei $p = 8\%$ eingetragen. Für die dreidimensionalen Netzwerke sind im Vergleich die kurzen Kettenlängen deutlich überhöht, mittlere Längen sind etwas seltener und als Konsequenz besonders große Längen häufiger. Die Abweichungen zwischen Theorie und Simulation für die kurzen Längen erklären

⁸Die abgebildete Länge der Ringe unterscheidet sich von der Länge der resultierenden Subketten (vgl. Abbildung 5.6).

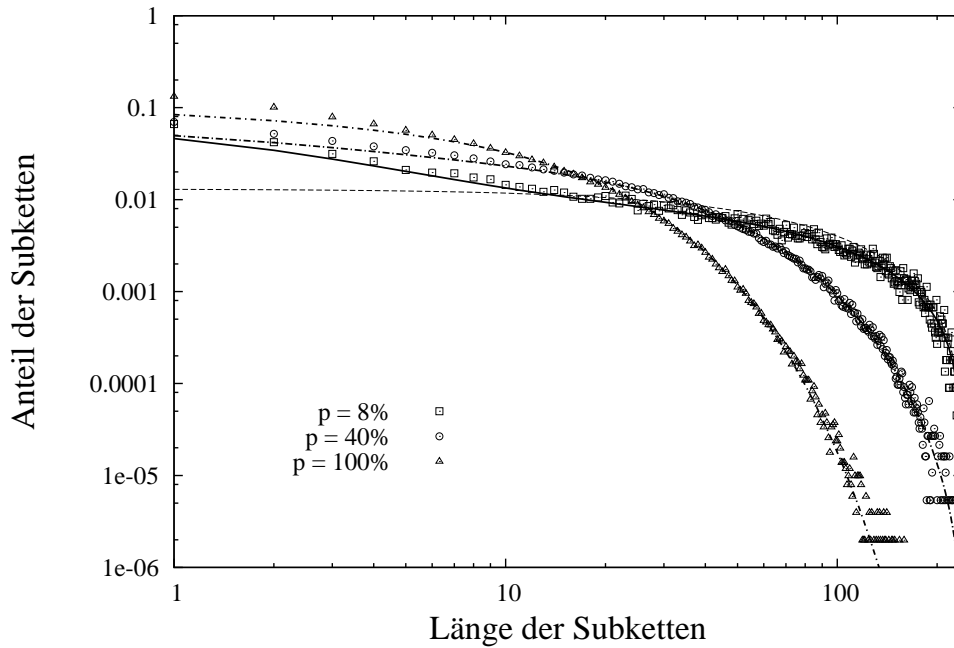


Abbildung 5.13: Vergleich zwischen Theorie (Linien) und Simulation (Punkte) für die Subkettenlängen bei verschiedenen Vernetzungsgraden p . Die gestrichelte Linie zeigt die Verteilung für die idealisierten Netzwerke bei $p = 8\%$.

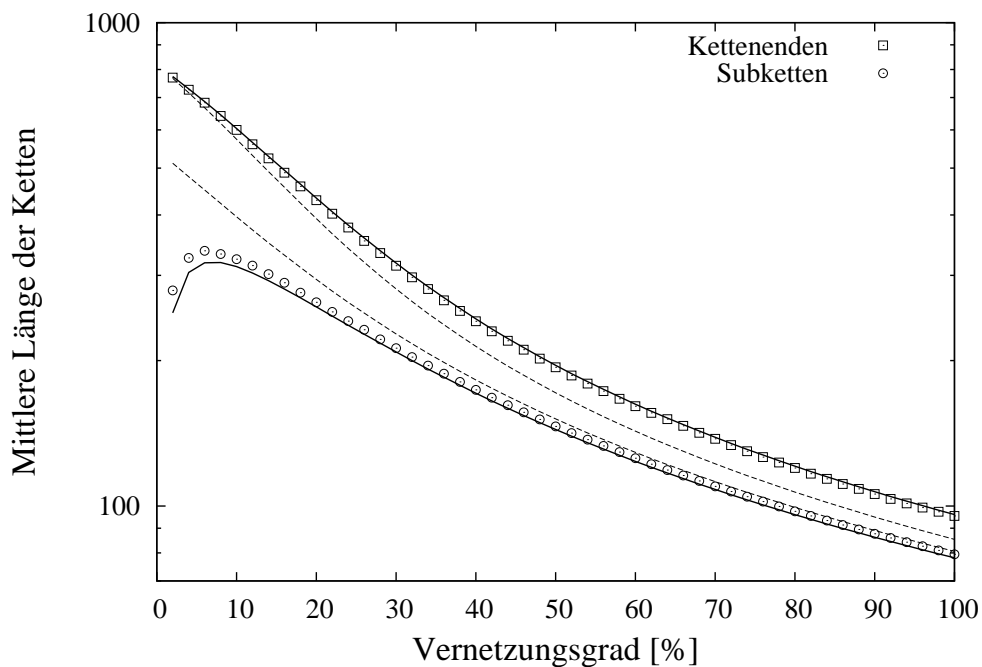


Abbildung 5.14: Vergleich der mittleren Längen der Subketten und Kettenenden als Funktion des Vernetzungsgrades zwischen den Simulationen **S81** (Punkte), der Theorie (Linien) und der Theorie für die idealisierten Netzwerke (gestrichelte Linien). Theorie und Mittelwerte wurden nur in Schritten von 2% Vernetzungsgrad ermittelt.

sich aus den Abweichungen in Abbildung 5.11. Die gute Übereinstimmung über den ganzen Längenbereich und für alle Vernetzungsgrade p bestätigt gut die vorgestellte Theorie für die Subkettenlängen.

Die Verteilung der Kettenenden ist hier nicht abgebildet, weil sich die Gestalt der Verteilung nur geringfügig wegen der erhöhten Mobilität der Kettenenden für sehr kurze Längen ändert. Die gute Übereinstimmung mit der Theorie ist somit bereits aus Tabelle 5.2 ersichtlich.

Abbildung 5.14 zeigt die Mittelwerte der Kettenenden und der Subketten als Funktion des Vernetzungsgrades für die Systeme **S81**. Die Relativwerte für die Längen der Kettenenden sind mit zunehmendem Vernetzungsgrad wegen der steigenden Zahl an inaktiven Ringen erster Ordnung stärker zu größeren Werten verschoben. Die Mittelwerte der Subkettenlängen sind für geringe Vernetzungsgrade deutlich geringer als für die idealisierten Netzwerke und konvergieren mit zunehmendem Vernetzungsgrad gegen den Wert der idealisierten Netzwerke. Grund dafür ist die Verschiebung des Relativverhältnisses von inaktiven Ringen erster Ordnung und sonstigen Subketten. Während die Bildungsrate der inaktiven Ringe wegen Gleichung (5.21) abnehmend ist, ist die Bildungsrate der sonstigen Subketten zu Beginn Null, in der Nähe des Gelpunktes (vgl. dazu das nachfolgende Kapitel) stark anwachsend, und während der gesamten Reaktion monoton steigend. Im Vergleich zur idealisierten Theorie ist die Verschiebung der Mittelwerte deutlich zu sehen und wird durch obige Theorie sehr gut beschrieben.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine geschlossene Theorie zur Beschreibung der lokalen Struktur einer statistischen Vernetzungsreaktion erarbeitet. Diese Theorie ist sowohl für idealisierte Modellsysteme ohne räumliche Anordnung der Moleküle wie auch für beliebige, reale, dreidimensionale Systeme gültig.

Sowohl für die Längenverteilung der Subketten wie für die Längenverteilung der Kettenenden ist die Näherung über eine schmale Verteilung um eine mittlere Kettenlänge, die in den meisten Theorien Anwendung findet [53], für statistisch vernetzte Netzwerke unbrauchbar.

Längenverteilungen und Mittelwerte für Kettenenden und Subketten unterscheiden sich insbesondere für niedrige Vernetzungsgrade deutlich. Der Mittelwert der Subketten ist immer niedriger als die mittlere Länge der Kettenenden im Gegensatz zu bisherigen theoretischen Arbeiten, bei denen die Kettenenden entweder als halb so lang [60, 115, 116] oder genauso lang [113, 114] wie die Subketten angenommen wurden.

Die Konformationen der Ketten bestimmen die Wahrscheinlichkeiten für eine Reaktion und damit die Längenverteilung der Ringe erster oder zweiter Ordnung. Die Dichte der Verzweigungspunkte legt bei diesen den Anteil der inaktiven Ringe fest. Damit wurde die theoretischen Arbeiten von Helfand und Tonelli [118, 119] bestätigt.

Die Längenverteilung der inaktiven Ringe beeinflusst die Längenverteilung der Subketten und der Kettenenden. Die Gesamtverteilung der Subkettenlängen kann aus einer Separation der Reaktionen ermittelt werden. Dabei ist immer jede erste Reaktion eines Vernetzers unkorreliert, alle folgenden bevorzugen die Monomere, die über die Reaktion mit dem Vernetzer bereits verbunden sind, in Abhängigkeit von der Zahl der dazwischenliegenden Bindungen.

Intramolekulare Reaktionen stören die Binomialverteilung für die Zahl der Reaktionen einer Kette. Trotzdem ist diese Verteilung eine gute Approximation für die Zahl der Bindungen einer Kette im Netzwerk.

Eine Polymerkette ist in einer Schmelze räumlich lokalisiert und bildet deswegen mehrfache Bindungen zu einer relativ geringen Zahl an Nachbarketten. Der überwiegende Teil dieser Mehrfachbindungen führt nicht zu inaktiven Ringen höherer Ordnung, da diese Ringe über weitere Reaktionen aktiviert werden. Im Vergleich mit inaktiven Ringen erster Ordnung ist der Einfluss dieser Netzwerkdefekte vernachlässigbar.

Eine dringende Konsequenz dieses Kapitels ist es, bestehende Theorien für die makroskopischen Eigenschaften polymerer Netzwerke zu überarbeiten, da die ermittelten Längenverteilungen stark von den theoretischen Annahmen abweichen. Dazu sei hier nur ein einfaches Beispiel zur Verdeutlichung des Unterschiedes angegeben: Wie bereits in Kapitel 3 verwenden man dazu das einfache Bild, in dem man sich eine elastische

Polymerkette als Feder vorstellt, die zwei Vernetzungspunkte miteinander verbindet. Die Länge der Ketten kann man in diesem einfachen Gedankenmodell invers mit einer Federhärte korrelieren. In dem einen Fall ist das System aus identischen Federn zusammengesetzt, in den anderen Fall hat man eine sehr breite Verteilung an Federhärten und eine sehr große Zahl sehr harter Federn im System. Es ist offensichtlich, dass man für beide Systeme ein völlig verschiedenes Deformationsverhalten erwarten muss. Dieser Unterschied wird noch von einer weiteren Annahme nahezu aller Theorien [53] verstärkt: die homogene und gleichmäßige Deformation aller Ketten. Diese ist im zweiten Fall wegen der unterschiedlichen Federhärten nicht mehr denkbar.

6 Die Vernetzungsreaktion - Teil III: Globale Konsequenzen

Im Gegensatz zu dem vorausgegangenen Kapitel beschäftigt sich dieser Abschnitt mit allen Phänomenen, die eine direkte Konsequenz der Vernetzungsreaktion sind, sich aber nicht mehr aus den Veränderungen der anfangs vorhandenen, einzelnen Moleküle erklären lassen: Als Folge einer Vernetzungsreaktion ändern sich Größe, Struktur und Gewicht der molekularen Aggregate, die im Folgenden ebenfalls schlicht als Moleküle bezeichnet werden. Für bestimmte Systeme erfolgt ein zusätzlicher Sol-Gel Übergang, bei dem aus einer Flüssigkeit eine Art Festkörper mit einem nichtverschwindenden Gleichgewichtsmodul wird. Der zentrale Inhalt dieses Kapitels ist die Ausarbeitung einer Theorie, mit der diese beiden Phänomene allgemein beschrieben werden können. Dabei werden die Ergebnisse des vorausgegangenen Kapitels integriert und gleichzeitig die theoretischen Ansatzpunkte für die folgenden Kapitel formuliert.

Die klassischen Theorien von Flory [123, 124, 125] und Stockmayer [126, 127], Gordon [128, 129, 130] und Dusek [117] sowie Miller und Macosko [60, 115, 116] beginnen mit ähnlichen Überlegungen zum Gel-punkt und einigen vereinfachenden Mean-Field Annahmen. Den grundlegenden Unterschied aber bildet die verwendete Mathematik, die so die Möglichkeiten und die weitere Verwendung der Ergebnisse beschränkte. Während der Ansatz von Flory einen einfachen Zugang zur grundlegenden Problematik und zur Beschreibung des Sol-Gel Überganges bietet, ist die Kaskadetheorie von Gordon und Dusek besonders gut geeignet, Molekulargewichtsverteilungen zu ermitteln und deren Berechnung zu verallgemeinern. Der Ansatz von Miller und Macosko erlaubt es, die Häufigkeit spezieller Strukturen zu bestimmen oder mit dem Formalismus der beiden anderen Theorien Parallelen zu ziehen.

Daher werden im Folgenden die Grundzüge dieser Theorien entwickelt, und es wird gezeigt, an welchen Stellen sich Verknüpfungspunkte ergeben. Anschließend wird dies mit den Ergebnissen der Simulation verglichen und mit neueren Theorien von Stepto, Eichinger und Suematsu hinsichtlich der Bildung intramolekularer Reaktionen erweitert. Dazu muss zunächst die Mathematik der bestehenden Theorien in einer einheitlichen Fassung formuliert werden. Dies geschieht im folgenden Abschnitt. Man beachte, dass zu diesem Zweck sowohl die Notationen geändert, als auch einige Herleitungen umstrukturiert werden mussten.

6.1 Die ideale konnektive Struktur: Klassische Mean-Field Ansätze

6.1.1 Die Theorie von Flory und Stockmayer

Schon zu Beginn der 40er Jahre wurde von Flory [123, 124, 125] und Stockmayer [126, 127] die exakte Lösung des Perkulationsproblems auf einem Cayley Baum, oft auch Bethe-Gitter genannt, vorweggenommen, noch bevor das Problem der Perkulation formal von Hammersley 1957 eingeführt wurde [131]. Der Zusammenhang zwischen Gelbildung und Perkulation wird besonders an der grundlegenden Frage für die Perkulation deutlich [132]: "Under what conditions is there a finite probability that an element of the structure, selected at random, occurs as part of an infinite network?". Interessanterweise stammt dieser vielzitierte Satz aber tatsächlich aus dem Kapitel über Gelbildung in Flory's Buch "Principles of polymer chemistry" [14] aus dem Jahre 1953. Flory (p. 361) setzt als notwendige und hinreichende Bedingung zur Bildung eines makroskopischen Netzwerkes folgende grundlegende Aussage: Die erwartete Zahl an zusätzlichen Bindun-

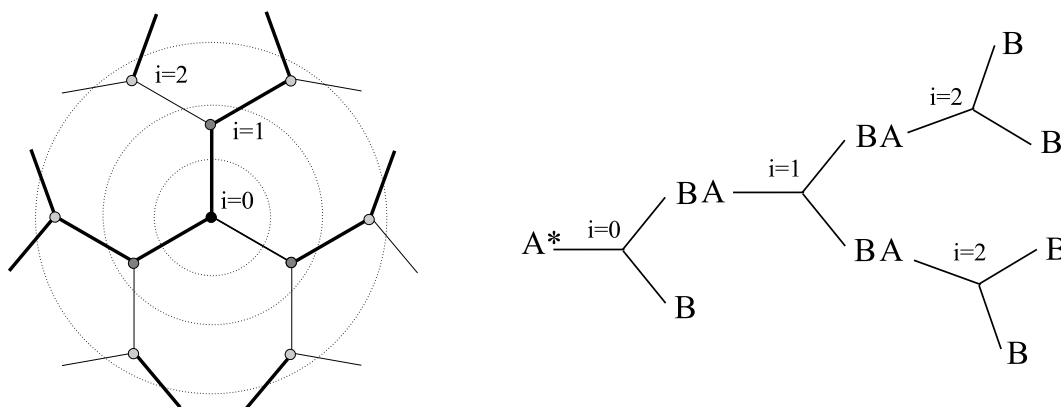


Abbildung 6.1: Das Modell der Generationen auf einem unvollständigen Cayley Baum (links) und Flory's ursprünglicher, chemisch motivierter Ansatz (rechts) zur Berechnung über ein Molekül mit zwei unterschiedlichen Endgruppen A und B , die nur mit der jeweils andersartigen Endgruppe reagieren können. Die dicken Linien im Cayley Baum entsprechen den Bindungen bei einem Reaktionsumsatz p , die dünnen Linien ex post den noch fehlenden Bindungen. Die Kreise trennen die Generationen voneinander. Man beachte die formale Äquivalenz der Strukturen.

gen eines Elements, das über eine Bindung ausgewählt wurde, ist eins¹. Der Terminus "über eine Bindung auswählen" entspricht dabei der Vorstellung, von einem vorgegebenen Punkt aus das Netzwerk entlang der Bindungen zu benachbarten Elementen zu erkunden. Für die weitere Berechnung trifft Flory folgende Annahmen: a) Funktionale Gruppen des gleichen Typs sind gleich reaktiv, b) alle Reaktionen sind paarweise unabhängig voneinander, und c) bis zum Gelpunkt sind alle Reaktionen intermolekular.

Den einfachsten Ausgangspunkt für eine allgemeine Herleitung unter diesen Annahmen bildet das Modell eines unvollständigen f -funktionalen Cayley Baumes, bei dem nur der Anteil p aller möglichen Bindungen ausgebildet ist (vgl. Abbildung 6.1). Diese Vorgehensweise entspricht nicht exakt der chemisch motivierten Methode von Flory, bei der reaktionsspezifisch die Zusammenhänge abgeleitet wurden, erlaubt aber eine einfachere und allgemeinere Darstellung. Flory's Argumentation zum Gelpunkt ist sehr intuitiv: Wenn Y_i die Zahl der Verzweigungspunkte in der i -ten Generation² für ein $i > 1$ bezeichnet, dann ist die erwartete Zahl der Verzweigungspunkte in der $(i + 1)$ -ten Generation

$$Y_{i+1} = (f - 1)pY_i \quad (6.1)$$

da wegen der Baumstruktur $f - 1$ Bindungen in die nächste Generation führen. Ist nun $Y_{i+1}/Y_i < 1$ für alle $i > 1$, so gilt $\lim_{i \rightarrow \infty} Y_i = 0$, und der betrachtete Baum ist finit. Im Falle $Y_{i+1}/Y_i > 1$ gilt aber mathematisch $\lim_{i \rightarrow \infty} Y_i = \infty$, und die Wahrscheinlichkeit für die Existenz eines unendlich ausgedehnten Baumes ist eins. Der Punkt mit $(f - 1)p = 1$ stellt deshalb einen kritischen Punkt für die Existenz eines infiniten Baumes dar. Physikalisch bedeutet diese Grenze einen konzentrationsabhängigen Phasenübergang, im Falle polymerer Netzwerke den Übergang von einem Sol zu einem Gel. Die kritische Dichte der zusätzlichen Bindungen (je Verzweigungspunkt) ist dabei offensichtlich

$$p_c = 1/(f - 1). \quad (6.2)$$

¹Flory schreibt ursprünglich (ebenfalls [14], p.361) fälschlicherweise als Bedingung: "Die erwartete Zahl der Bindungspartner eines zufällig ausgewählten Elements ist mindestens zwei". Die hier zitierte, korrekte Bedingung fügt er lediglich als äquivalente Alternative an, die für die Berechnungen verwendet wurde.

²Dieser Begriff wurde im 19. Jhdt. von Wissenschaftlern eingeführt, die Stammbäume untersuchten und erstmals ein eng verwandtes Problem lösen konnten [133]. Hier beschreibt der Begriff Generation lediglich den Abstand in der Struktur von einem gewählten Ausgangspunkt, der nullten Generation.

Damit liegt die erwartete Zahl der Bindungspartner in der nächsten Generation bei eins. Experimentell beobachtet man aber einen höheren Wert für den Gelpunkt, verursacht durch eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung kurzer zyklischer Strukturen. Auf diese Verschiebung wird später noch genauer eingegangen.

Gleichung (6.2) beschreibt die idealisierte Vernetzung gleichfunktionaler Elemente. Dies kann auf eine Reaktion beliebiger Spezies erweitert werden. Die Herleitung von Gleichung (6.2) beruht auf dem Prinzip, dass eine bestimmte verzweigende Einheit über eine Bindung ausgewählt wird und anschließend die erwartete Zahl an Bindungen in die nächste Generation berechnet wird. Für verschieden funktionale Netzknoten erfolgt die Auswahl einer Einheit proportional zur Zahl f der möglichen Bindungen, d.h. insgesamt proportional zum Prozentsatz

$$a_{f_i} = f_i A_{f_i} / \sum_i f_i A_{f_i} \quad (6.3)$$

der Bindungen an einer $f_1, f_2, \dots, f_i, \dots$ funktionalen Einheit vom Typ A mit A_{f_1}, A_{f_2}, \dots als ihrer jeweiligen Mol-Zahl. Für jede dieser Funktionalitäten f_i ergeben sich im Mittel $p(f_i - 1)$ Bindungen in die nächste Generation. Definiert man die effektive Funktionalität f_e via

$$f_e = \sum_i f_i a_{f_i}, \quad (6.4)$$

dann kann Gleichung (6.2) allgemein als

$$p_c = 1/(f_e - 1) \quad (6.5)$$

geschrieben werden, weil f_e die erwartete Funktionalität einer Einheit beschreibt, die über eine Bindung ausgewählt wurde. Für den allgemeinen Fall einer schrittweisen Copolymerisation, bei der beliebige f -funktionale Elemente des Typs A und g -funktionale Elemente des Typs B nur mit dem jeweils andersartigen Typ reagieren, folgt aus den Reaktionsbedingungen

$$p_A \sum_i f_i A_i = p_B \sum_j g_j B_j, \quad (6.6)$$

wobei p_A, p_B den bereits reagierten Prozentsatz der Bindungsmöglichkeiten des jeweiligen Typs A, B bezeichnen. Nützlich ist oft die zusätzliche Definition des Verhältnisses $r = p_B/p_A$ mit der Identifikation $p_A = p$. Da sich die Moleküle von Typ A und B unterscheiden (und damit die Verzweigungsmöglichkeiten bei den einzelnen Typen), muss zur Bestimmung von p_c analog zur Herleitung von Gleichung (6.2) von Molekülen des Typs A auf die darauffolgende Generation des Typs A geschlossen werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer Auswahl von Typen B und einer anschließenden Auswahl von Typen A und mathematisch äquivalent mit der Verknüpfung zweier unabhängiger Ereignisse. Somit lautet die allgemeine Gleichung für den kritischen Punkt:

$$rp_c^2 = p_{Ac} p_{Bc} = \frac{1}{f_e - 1} \cdot \frac{1}{g_e - 1}. \quad (6.7)$$

Diese Überlegungen zum Gelpunkt beinhalten eine interessante Konsequenz: Je schmaler die Verteilung der reaktiven Einheiten, desto höher ist der Gelpunkt bei gleicher mittlerer Funktionalität. Im Falle des statistischen Quervernetzens von polymeren Ketten ist die effektive Funktionalität proportional zum Gewichtsmittel $\overline{x_w} = \sum_n n w_n$ des Polymerisationsgrades mit w_n , dem Gewichtsanteil der Ketten der Länge n , da die Zahl der Vernetzungsmöglichkeiten einer Kette der Zahl der Monomere entspricht. Beispielsweise findet man für die *wahrscheinlichste Verteilung* oder auch *geometrische Längenverteilung* [14] $P(n) = q^{n-1}(1 - q)$ der Kettenlängen den Gelpunkt bei 50% des Gelpunkts eines unimodalen Systems mit gleicher mittlerer Kettenlänge. q bezeichnet in dieser Notation die Wahrscheinlichkeit für die Fortsetzung der Kette durch ein weiteres Monomer.

In Analogie zu obigen Überlegungen zum Gelpunkt kann der Gewichtsanteil des Gels w_g bestimmt werden oder eine genauere Aussage über die Molekulargewichtsverteilung des Sols getroffen werden. Experimentell relevant ist das Zahlenmittel \overline{M}_n des Molekulargewichtes, das beispielsweise in osmotischen Messungen zugänglich ist und als

$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (6.8)$$

definiert ist, wobei M_i das Molekulargewicht der Spezies i bezeichnet und N_i die Molzahl der Spezies i angibt. Das Gewichtsmittel \overline{M}_w , das beispielsweise über Lichtstreuungsexperimente bestimmt wird, ist definiert als

$$\overline{M}_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i. \quad (6.9)$$

Höhere Mittelwerte $z + j$ mit $j = 0, 1, \dots$ sind definiert als

$$\overline{M}_{z+j} = \sum N_i M_i^{3+j} / \sum N_i M_i^{2+j}. \quad (6.10)$$

und in gewissen Grenzen [14] mit einer Ultrazentrifuge bestimmbar. Für diese Mittelwerte werden hier vereinfachend Massenverluste durch die Reaktionen vernachlässigt. Um obige Größen abzuleiten, verwendet man wieder das Bild eines Cayley Baumes, zunächst wiederum für den einfachsten Fall einer f -funktionalen Homopolymerisation. Man sieht leicht, dass die Gesamtzahl der Moleküle N während der Reaktion für $p < p_c$ in Abhängigkeit von der Ausgangszahl N_0

$$N = N_0(1 - pf/2) \quad (6.11)$$

beträgt, weil jede Reaktion wegen Annahme c) zu Beginn dieses Abschnittes die Zahl der Moleküle um eins verringert, die Zahl der freien Bindungen aber um zwei³. Daraus resultieren hier direkt das Zahlenmittel des Vernetzungsgrades \overline{x}_n und des Molekulargewichts $\overline{M}_n = M \cdot \overline{x}_n$ über

$$\overline{x}_n = \frac{1}{1 - pf/2} \quad (6.12)$$

wobei M das Molekulargewicht der Einheiten beschreibt. Um das Gewichtsmittel und höhere Mittelwerte für das Molekulargewicht zu erhalten, muss die Gewichtsverteilung der x -Bäume⁴ ermittelt werden. Dazu benötigt man die Wahrscheinlichkeit P_x , dass eine freie, zufällig ausgewählte Bindung auf einen x -Baum führt. Diese errechnet sich zu

$$P_x = c_x p^{x-1} (1 - p)^{(f-2)x+1}, \quad (6.13)$$

da genau $x - 1$ Bindungen mit der Wahrscheinlichkeit p vorhanden sind, die übrigen $(f - 2)x + 1$ freien Bindungen mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - p)$ unreaktiv sind. Zu bestimmen bleibt noch die Zahl der möglichen, strukturell ununterscheidbaren Konformationen c_x .

Es sind x Bindungsmöglichkeiten eindeutig den x Einheiten zugeordnet, da über diese Bindungen jeweils die Einheit erreicht wird. Aus diesen Bindungsmöglichkeiten kann nicht weiter ausgewählt werden. Aus den verbleibenden $x(f - 1)$ Möglichkeiten werden obigen x Bindungsmöglichkeiten $x - 1$ Bindungen im Baum eindeutig zugeordnet. Man erhält so für die Zahl der möglichen Anordnungen

³Die Berechnung aller molekularen Mittelwerte kann für den Solanteil auch auf $p > p_c$ erweitert werden. Diese Verallgemeinerung folgt weiter unten.

⁴d.h. Bäumen aus genau x Einheiten

$$c'_x = \frac{(x(f-1))!}{(x(f-1) - (x-1))!(x-1)!}.$$

Die Anordnung der Bindungen definiert dabei die Struktur im Baum. Es ist aber noch unberücksichtigt, dass die Bindung, die auf den x -Baum führt, genau eine der x Einheiten eindeutig auswählt. Daraus folgt

$$c_x = \frac{(fx - x)!}{(fx - 2x + 1)!x!} \quad (6.14)$$

Da die Zahl der unreaktierten Bindungen für jeden der n_x x -Bäume genau $(f-2)x+2$ ist, und die Gesamtzahl der freien Bindungen im System $N_0 f(1-p)$ beträgt, kann P_x alternativ auch über

$$P_x = \frac{n_x((f-2)x+2)}{N_0 f(1-p)} \quad (6.15)$$

berechnet werden. Damit ergibt sich der Gewichtsanteil der x -Bäume w_x im Gesamtsystem aus Gleichungen (6.13) und (6.15) zu

$$w_x = x \cdot \frac{n_x}{N_0} = x c_x^* \cdot p^{x-1} (1-p)^{fx-2x+2}, \quad (6.16)$$

wobei $c_x^* = c_x \cdot f / ((f-2)x+2)$. Für den Gelpunkt $p_c = 1/(f-1)$ kann man zeigen [109], dass $w_x \sim x^{-3/2}$ und $n_x \sim x^{-5/2}$. Man beachte, dass die Gleichungen (6.13) - (6.16) nur für finite Spezies anwendbar sind, da die Zahl der freien Bindungen auf einem x -Baum sonst divergiert. Zur Vereinfachung der folgenden Berechnung führt man die Hilfsvariable t ein als

$$t = p(1-p)^{f-2}, \quad (6.17)$$

und schreibt n_x damit als

$$n_x = N_0 \frac{(1-p)^2}{p} \cdot c_x^* t^x. \quad (6.18)$$

Den Molanteil der x -Bäume N_x erhält man, wenn man die Zahl n_x der x -Bäume auf die Zahl der Moleküle aus Gleichung (6.11) normiert:

$$N_x = \frac{(1-p)^2}{p(1-pf/2)} c_x^* t^x. \quad (6.19)$$

Allgemein können molekulare Mittelwerte wie $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$ oder $\overline{M_z}$ aus den Summen⁵

$$S_m = \sum_{x=1}^{\infty} x^m c_x^* t^x \quad (6.20)$$

über $\overline{x_n} = S_1/S_0$, $\overline{x_w} = S_2/S_1$, ..., und daraus folgend $\overline{M_n} = M \cdot \overline{x_n}$, $\overline{M_w} = M \cdot \overline{x_w}$, ... für die betrachteten Systeme abgeleitet werden. Diese Mittelwerte sind nur für den Solanteil im System definiert und (abgesehen von $\overline{M_n}$) divergieren am Gelpunkt. Die Summen S_m sind über ihre Ableitungen verknüpft:

$$S_1 = t(dS_0/dt) = t(dS_0/dp)(dp/dt) \quad (6.21)$$

⁵Diese Summen divergieren am Gelpunkt p_c für $m > 1$.

$$S_2 = t(dS_1/dt) = t(dS_1/dp)(dp/dt) \quad (6.22)$$

Wegen $\sum N_x = 1$ findet man aus Gleichung (6.19)

$$S_0 = \frac{p(1 - pf/2)}{(1 - p)^2} \quad (6.23)$$

und wegen $\sum w_x = 1$ analog aus Gleichung (6.16)

$$S_1 = \frac{p}{(1 - p)^2}, \quad (6.24)$$

woraus alternativ zu Gleichung (6.12) $\overline{x_n} = 1/(1 - pf/2)$ resultiert. Aus der Ableitung von S_1 erhält man

$$S_2 = \frac{p(1 + p)}{(1 - p)^2(1 - pf + p)} \quad (6.25)$$

und wegen $\overline{x_w} = S_2/S_1$

$$\overline{M_w} = M \frac{1 + p}{1 - p(f - 1)}. \quad (6.26)$$

Analog findet man

$$\overline{M_z} = M \frac{(1 + p)^3 - fp^2(3 + p)}{(1 + p)(1 - p(f - 1))^2}. \quad (6.27)$$

Nach dem Gelpunkt wird das größte Molekül mit dem Gel identifiziert, alle weiteren, nach Definition endlichen Spezies sind Teil des Sols. Diese Tatsache kann man sich zu Nutze machen, um den Gewichtsanteil des Sols w_s , zu bestimmen (vgl. [14], p. 374-376):

$$w_s = \sum_{1 \leq x < \infty} w_x = \frac{(1 - p)^2 \beta}{(1 - \beta)^2 p}, \quad (6.28)$$

wobei β definiert ist als die kleinste positive Lösung der Gleichung

$$\beta(1 - \beta)^{f-2} = p(1 - p)^{f-2}. \quad (6.29)$$

Die rechte Seite ist die Substitution aus Gleichung (6.17), welche die Summation in Gleichung (6.28) erst ermöglicht. Aus dieser Gleichung ergibt sich direkt $w_s = 1$ für $p \leq p_c$, da in diesem Bereich $p = \beta$ die kleinste Lösung darstellt. Für $p > p_c$ ist aber⁶ $\beta < p$ und damit $w_s < 1$. Der Gewichtsanteil des Gels ist definiert als Komplement zum Sol

$$w_g = 1 - w_s \quad (6.30)$$

und besitzt am Gelpunkt die Steigung 12 für ideale drei- und vierfunktionale Systeme.

⁶Für $f = 3$ findet man $\beta = 1 - p$ und für $f = 4$ findet man $\beta = 1 - 1/2 \cdot (p + \sqrt{4p - 3p^2})$ als hilfreiche Ergebnisse. Für $p > p_c$ ist $p = 1/(f - 1)$ die einzige Nullstelle der Ableitung von $p(1 - p)^{f-2}$ nach p zwischen 0 und 1 und definiert so ein Maximum. Da für $p = 0$ und $p = 1$ die Funktion $p(1 - p)^{f-2}$ eine Nullstelle besitzt, gibt es immer genau zwei Lösungen zwischen 0 und 1 für β in Gleichung 6.29, wobei die triviale $\beta = p$ immer den Solanteil $w_s = 1$ liefert, und die zweite, für $p > p_c$ kleinere Lösung den physikalisch relevanten Solanteil $w_s < 1$.

Mit den Gleichungen (6.8) - (6.30) sind die grundlegenden mathematischen Zusammenhänge zwischen den mittleren Molekulargewichten, dem Solanteil, den mittleren Polymerisationsgraden und der Molekulargewichtsverteilung für ideale Reaktionen dargestellt. Für komplexere Reaktionen als der Homopolymerisation können analog zu oben diese Zusammenhänge abgeleitet werden. Davon wird aber an dieser Stelle abgesehen, da gerade dies mit den folgenden Methoden weitaus einfacher durchführbar ist.

6.1.2 Kaskadentheorie

Zunächst Gordon [128, 129, 130] und später Dusek [117] haben Good's Kaskadentheorie [134, 135, 136], die den Formalismus der erzeugenden Funktionen nutzt, auf das Problem der Gelbildung übertragen. Eine erzeugende Funktion ist eine analytische Funktion einer oder mehrerer Variablen, deren Reihenentwicklung Koeffizienten erzeugt, die etwas "zählen". Beispielsweise besitzt $(1 + t)^n$ die Reihenentwicklung

$$(1 + t)^n = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} t^k. \quad (6.31)$$

Die Koeffizienten von t^k sind die Binomialkoeffizienten, die die Anzahl der Möglichkeiten zählen, k Objekte aus einer Menge von n Objekten auszuwählen. Daher ist $(1 + t)^n$ eine erzeugende Funktion. Deren Reihenentwicklung ist für die folgende Diskussion grundlegend.

Um mit dieser Methode die Bildung von Netzwerken beschreiben zu können, wählt man in Analogie zu Flory das Bild eines unvollständigen Cayley Baumes. Im Folgenden sei $w_x(p)$ der Gewichtsanteil der x -Bäume im Gesamtsystem. Für die weitere Berechnung muss die erzeugende Funktion

$$W(p, t) = \sum_{n \geq 1} w_n(p) t^n \quad (6.32)$$

konstruiert werden, um die Mittelwerte und Verteilungen der Molekulargewichte sowie den Solanteil $w_s(p) = W(p, 1)$ zu erhalten [128, 133]. Sukzessives Ableiten der erzeugenden Funktion aus Gleichung (6.32) und Einsetzen von $t = 1$ liefert zunächst das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades

$$\overline{x_w} = \partial W(p, t) / \partial t|_{t=1}, \quad (6.33)$$

und den Mittelwert

$$\overline{x_z} = (\partial / \partial t (t \cdot \partial W(p, t) / \partial t))|_{t=1} / \overline{x_w}. \quad (6.34)$$

Höhere $z + i$ Mittelwerte $i = 1, 2, \dots$ erhält man durch weiteres sukzessives Ableiten nach t von Gleichung (6.34) an der Stelle $t = 1$.

Analog zu Abbildung 6.1 wählt man zufällig ein Element des Baumes aus und bezeichnet es als nullte Generation. Die (noch unbekannte) Funktion, die alle verschiedenen Möglichkeiten zählt, auf die sich die $0, 1, \dots, f$ Bindungen an die nullte Generation bilden können, notiert man als $F_0(t)$. Die Variable t wird benutzt, um die Zahl der Monomere in den Generationen zu zählen. Sie ist so normiert, dass $W(p, t) = t F_0(p, t)$, wenn nur die nullte und die erste Generation existieren. Abgesehen von der nullten Generation führt immer genau eine Bindung zu einem Element in Generation $i > 0$, um so weitere $f - 1$ Bindungen zur nächsten Generation $i + 1$ zu ermöglichen. Damit ist die erzeugende Funktion für alle möglichen Bäume durch⁷

$$W(t) = t F_0(t F_1(t F_2(t \dots t F_i(t F_{i+1}(t \dots)))))) \quad (6.35)$$

⁷Die triviale Abhängigkeit von p wird im Folgenden zur besseren Übersicht nicht weiter notiert.

gegeben, wobei $F_0 \neq F_1 = F_2 = \dots = F_i = \dots$. Definiert man $r = tF_1(r)$, so kann man die Rekursion aus Gleichung (6.35) auch schreiben als

$$W(t) = tF_0(r) \quad (6.36)$$

mit

$$r = tF_1(r). \quad (6.37)$$

Diese beiden Gleichungen müssen gelöst werden, um die erzeugende Funktion zu erhalten. Dazu muss man F_0 und F_1 ermitteln, die aber genau die Nachbarn in der darauffolgenden ersten und zweiten Generation beschreiben. Mit Gleichung (6.31) kann direkt auf diese Funktion geschlossen werden: Die Koeffizienten der Reihenentwicklung der gesuchten Funktion müssen die Kombinationsmöglichkeiten der Bindungen zur nächsten Generation beschreiben. Dies ist (für die nullte Generation) eine Binomialverteilung für die Auswahl von k aus f möglichen Bindungen mit der Wahrscheinlichkeit p , wobei die Wahrscheinlichkeit für genau k Bindungen durch $(1-p)^{f-k}p^k$ gegeben ist. Da die folgenden Generationen $f-1$ mögliche Bindungen besitzen, lauten damit die gesuchten Funktionen

$$F_0(t) = ((1-p) + pt)^f \quad (6.38)$$

$$F_1(t) = ((1-p) + pt)^{f-1} \quad (6.39)$$

Als Lösung für diese Gleichungen findet man [128]

$$r = t^{1/f} W(t)^{1-1/f} \quad (6.40)$$

und

$$p = \frac{1 - (W(t)/t)^{1/f}}{1 - W(t)[W(t)/t]^{-1/f}}. \quad (6.41)$$

Da $w_s = W(1)$, erhält man

$$p = \frac{1 - w_s^{1/f}}{1 - w_s^{1-1/f}} \quad (6.42)$$

als implizite Lösung für das Solfraktionsproblem. Der triviale Faktor $1 - w_s^{1/f}$ in Gleichung (6.42) ergibt die triviale Lösung $w_s \equiv 1$ für alle Reaktionsumsätze p analog zu Gleichung (6.29) von Flory. Die hier gesuchte Lösung ist

$$p = \frac{1}{\sum_{i=0}^{f-2} w_s^{i/f}}. \quad (6.43)$$

Für $w_s = 1$ findet man als nichttriviale Lösung die Bedingung für den Gelpunkt

$$p_c = \frac{1}{f-1} \quad (6.44)$$

in Übereinstimmung mit Flory und Stockmayer. Die Molekulargewichtsverteilungen erhält man aus den Ableitungen der Rekursionen (6.36) und (6.37) und der Elimination von $\partial r / \partial t$ über die zwei resultierenden

Gleichungen. Dies geschieht in Analogie zu den Ableitungen bei Flory (vgl. 6.21 - 6.25). Man erhält so allgemein für die Homopolymerisation von f -funktionalen Einheiten [128]

$$\partial W / \partial t = F_0(r) + [t F_1(r) F_0'(r) / (1 - t F_1'(r))], \quad (6.45)$$

wobei der Apostroph hier die Ableitung nach t abkürzt und im speziellen

$$\overline{M}_w = M(1 + 1 - F_1'(1))^{-1} F_0'(1) = M \frac{1 + p}{1 - (f - 1)p}. \quad (6.46)$$

und

$$\overline{M}_z = M \frac{2p(1 - (f - 1)p) + (1 + p)(1 - (f - 1)p^2)}{(1 + p)(1 - (f - 1)p)^2}. \quad (6.47)$$

Diese Mittelwerte und der Gewichtsanteil des Sols, den man für ein gegebenes f aus Gleichung (6.43) ermittelt, sind hier sehr direkter, aber prinzipiell über den gleichen mathematischen Formalismus zugänglich wie bei Flory mit identischen Resultaten. Im Gegensatz zu Flory's Theorie kann die Kaskadentheorie aber in gewissen Grenzen auf die zusätzliche Berücksichtigung von intramolekularen Reaktionen erweitert werden. Die Rekursionsgleichungen dieser Theorie beschreiben die Auswirkungen einer Generation auf die Folgende. Die Auswirkungen von Ringstrukturen, die mehr als eine Generation umfassen, können so nicht direkt in die Berechnungen mit aufgenommen werden. Im Falle von Zyklen innerhalb einer Generation ändern sich die Rekursionsgleichungen zu

$$F_0(t) = q(1 - p + pt)^{f-2} + (1 - q)(1 - p + pt)^f \quad (6.48)$$

$$F_1(t) = q(1 - p + pt)^{f-3} + (1 - q)(1 - p + pt)_0^{f-1}, \quad (6.49)$$

wenn q die Wahrscheinlichkeit für die Bildung dieser Zyklen ist und man sich auf maximal einen trivialen Zyklus je Netzstelle beschränkt. Die Exponenten beschreiben in jedem der vier Fälle die Zahl der Nachfahren in der nächsten Generation. Das Elegante an der Methode der erzeugenden Funktionen ist die Tatsache, dass nach Formulierung der Rekursionen (6.38) und (6.39) die eigentliche Arbeit getan ist, da sehr direkt und für beliebige Systeme formal identisch auf die molekularen Mittelwerte geschlossen werden kann. Nachteilig aber bleibt die Beschreibung einer Generation als Gesamtheit, die eine weitere Verfeinerung der Theorie limitiert.

6.1.3 Der Ansatz von Miller und Macosko

Miller und Macosko [60, 115, 116] nutzen den Formalismus der bedingten Wahrscheinlichkeit, um Rekursionsgleichungen abzuleiten, aus denen die Molekulargewichte konstruiert werden. Es bezeichne X ein Ereignis, \overline{X} das zugehörige Gegenereignis, Y eine Zufallsvariable, $E(Y)$ ihren Erwartungswert und $P(X)$ die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis A . Mit $E(Y|X)$ wird der bedingte Erwartungswert für Y notiert, der aus dem Eintreten des Ereignisses X resultiert. Damit kann man das Wahrscheinlichkeitsgesetz für die bedingten Erwartungswerte formulieren:

$$E(Y) = E(Y|X)P(X) + E(Y|\overline{X})P(\overline{X}) \quad (6.50)$$

Um die prinzipielle Vorgehensweise dieser Methode darzustellen, verwenden wir wieder das Beispiel f -funktionaler Homopolymerisation (vgl. Abbildung 6.2). Von einem beliebigen Molekül A_4 wird zufällig eine reaktive Gruppe herausgegriffen und als A' markiert. Das mittlere Molekulargewicht $W_{A'}^{out}$, das man in Richtung des Pfeils von A' aus dem ersten Molekül "herausblickend" findet, bildet den Ausgangspunkt für die Berechnungen. Es gilt

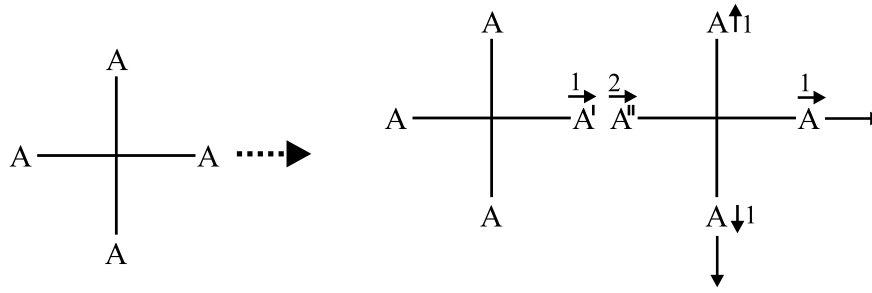


Abbildung 6.2: Rekursion nach Miller und Macosko. Links ein einzelnes vierfunktionales Molekül; Rechts zeigen die kurzen Pfeile die Überlegungsrichtung, die langen Pfeile weitere Bindungen an andere Moleküle.

$$W_{A'}^{out} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } A' \text{ nicht reagiert} \\ W_{A''}^{in} & \text{wenn } A' \text{ (mit } A'') \text{ reagiert,} \end{cases} \quad (6.51)$$

wobei $W_{A''}^{in}$ das Molekulargewicht bezeichnet, das man in Richtung des Pfeils von A'' aus in das zweite Molekül "hineinblickend" findet. Nach Gleichung (6.50) erhält man

$$\begin{aligned} E(W_{A'}^{out}) &= E(W_{A'}^{out} | A \text{ reagiert})P(A \text{ reagiert}) + E(W_{A'}^{out} | A \text{ reagiert nicht})P(A \text{ reagiert nicht}) = \\ &= E(W_{A''}^{in})p + 0(1 - p) = pE(W_{A''}^{in}). \end{aligned} \quad (6.52)$$

Der Erwartungswert $E(W_{A''}^{in})$ für das Molekulargewicht, das man angeheftet an A'' findet, ist das Gewicht M des Moleküls A summiert mit dem Gewicht, das man angeheftet an die verbleibenden $f - 1$ reaktiven Gruppen des zweiten Moleküls findet. Für diese Gruppen erhält man exakt die gleiche Situation wie für den Übergang von A' nach A'' . Deswegen gilt

$$E(W_{A''}^{in}) = M + (f - 1)E(W_{A'}^{out}), \quad (6.53)$$

und die identische Struktur der verzweigenden Moleküle führt so wieder auf die gleiche Ausgangssituation für die Berechnung. Aus Gleichungen (6.52) und (6.53) erhält man

$$E(W_{A'}^{out}) = \frac{pM}{1 - p(f - 1)}. \quad (6.54)$$

Das Gesamtgewicht eines beliebig strukturierten Moleküls W_A das aus einzelnen f -funktionalen Einheiten A_f aufgebaut ist, ist die Summe des Gewichts des Moleküls und des Gewichtes, das an die f reaktiven Gruppen angeheftet ist. Daraus folgt direkt

$$\overline{M_w} = E(W_A) = M + fE(W_{A'}^{out}) = M \frac{1 + p}{1 - p(f - 1)}. \quad (6.55)$$

Man beachte, dass Gleichung (6.55) für $p = 1/(f - 1)$ divergiert und so implizit den Gelpunkt definiert. Die Erwartungswerte, die sich mit dieser Methode erzielen lassen, sind alle konform mit den Ergebnissen von Flory oder Gordon. Sofern sich Abweichungen von der idealen Theorie als bedingte Wahrscheinlichkeiten formulieren lassen, kann analog zu obiger Herleitung über eine zusätzliche Bedingung die Theorie erweitert werden.

Bevor nun die nötigen Ergebnisse für die folgenden Kapitel in der Formulierung von Miller und Macosko zusammengestellt werden, wird an dieser Stelle exemplarisch gezeigt, dass die drei bisher beschriebenen Ansätze mathematisch sogar äquivalente Formulierungen des gleichen Problems sind, jedoch nur einen unterschiedlichen Ausgangspunkt und Formalismus für die Berechnungen wählen. Dieser Nachweis ist nicht allgemein möglich, ist aber für alle möglichen Reaktionsmechanismen analog zum einfachsten Beispiel der Homopolymerisation nachvollziehbar.

Ändert man die Vorgehensweise von Miller und Macosko dahingehend ab, dass man von einem Ausgangsmolekül, also nicht von einer reaktiven Gruppe aus, sondern von f reaktiven Gruppen gleichzeitig auf die gesamte nächste Generation schließt, so findet man für das erwartete Gewicht in der ersten Generation $E(w_1)$ einerseits mit Gleichung (6.52) direkt

$$E(w_1) = f \cdot p M_A, \quad (6.56)$$

andererseits aber auch

$$E(w_1) = M \sum_{k=0}^f k \frac{f!}{(f-k)!k!} p^k (1-p)^{f-k}, \quad (6.57)$$

wenn man alle 2^f möglichen Fälle einzeln mit dem jeweils resultierenden Molekulargewicht und der betreffenden Wahrscheinlichkeit berücksichtigt und so den Erwartungswert berechnet.

Mit der Kaskadentheorie findet man für die erste Generation, die von der nullten Generation erzeugt wird

$$F_0(t) = ((1-p) + pt)^f = \sum_{k=0}^f \frac{f!}{(f-k)!k!} p^k (1-p)^{f-k} t^k. \quad (6.58)$$

Der mittlere Polymerisationsgrad ist hier

$$\overline{x_w} = \partial F_0(p, t) / \partial t|_{t=1} = \sum_{k=1}^f k \frac{f!}{(f-k)!k!} p^k (1-p)^{f-k}. \quad (6.59)$$

Mit $\overline{M_w} = M \overline{x_w}$ folgt Äquivalenz zu Gleichung (6.57), da der nullte Summand sich nicht auf die Summe auswirkt.

Ändert man Flory's Bild der Auswahl einer Einheit über eine Bindung dahingehend ab, dass man ebenfalls zufällig eine Einheit auswählt, so sind in der nullten Generation analog zu Gleichung (6.1) nun f Möglichkeiten zur Reaktion frei. Dies führt direkt zu Gleichung (6.56) und damit zu Äquivalenz mit Miller und Macosko.

Gleichungen (6.56) - (6.59) beinhalten implizit bereits eine vollständige Induktion. Dies sieht man leicht, da trivialerweise die nullten Generationen identisch wie auch alle Einheiten äquivalent sind; fasst man alle Moleküle in einem Baum bis zur einer Generation i zu einem g -funktionalen Obermolekül zusammen, so vervollständigt der Schritt von $i \rightarrow i+1$ für dieses Obermolekül analog zu oben die Induktion. Damit sind alle bisher vorgestellten Methoden mathematisch äquivalent und können ergänzend für einen möglichen Ausbau der Theorie genutzt werden. Dies wird nun kurz zusammengefasst.

Die Erweiterung der Methode von Miller und Macosko auf beliebige Systeme unterschiedlichen Typs ist evident, wenn man die Überlegungen zur Unabhängigkeit und alternierende Folge der Typen bei Gleichung (6.7) von Flory mit obiger Induktion kombiniert (vgl. dazu auch beispielsweise [60] und [115]). Die Erweiterung der Berechnungen für Eigenschaften jenseits des Gelpunktes $p > p_c$ muss aber noch kurz erläutert werden, da diese zwar formal analog ist, aber über einen abweichenden Denkansatz erreicht wird.

Es bezeichne F_A^{out} das Ereignis, dass die reaktive Gruppe A' (vgl. Abbildung 6.2) in Richtung des Pfeils der Beginn einer endlichen Struktur von Molekülen des Typs A ist. Die äquivalente Formulierung von Gleichung (6.51) für die Wahrscheinlichkeiten

$$P(B) = P(B|A)P(A) + P(B|\bar{A})P(\bar{A}) \quad (6.60)$$

impliziert

$$P(F_A^{out}) = P(F_A^{out}|A \text{ reagiert})P(A \text{ reagiert}) + P(F_A^{out}|A \text{ reagiert nicht})P(A \text{ reagiert nicht}) = P(F_A^{in})p + 1(1-p), \quad (6.61)$$

wenn analog F_A^{in} das Ereignis bezeichnet, dass die reaktive Gruppe A'' in Richtung des Pfeiles der Beginn einer finiten Kette ist. Damit aber F_A^{in} diese Eigenschaft besitzt, müssen alle weiteren, $f-1$ reaktiven Gruppen dieser Einheit der Beginn einer finiten Kette sein. Daher gilt

$$P(F_A^{in}) = P(F_A^{out})^{f-1}, \quad (6.62)$$

und man findet direkt

$$pP(F_A^{out})^{f-1} - P(F_A^{out}) - p + 1 = 0, \quad (6.63)$$

oder dazu äquivalent die Gleichung

$$P(F_A^{in}) = (pP(F_A^{out}) + 1 - p)^{f-1}, \quad (6.64)$$

die formal der zweiten Rekursion (6.39) der Kaskadentheorie entspricht⁸. Die Bestimmung von $P(F_A^{out})$ bildet den Schlüssel für die Berechnung der Eigenschaften des Gels und des Sols für $p > p_c$. Erweitert man analog zu oben die Berechnungen auf die paarweise Reaktion unterschiedlicher Typen A und B , so findet man die nun folgenden allgemeinen Ergebnisse (vgl. [60, 115, 116]), deren genaue Herleitung weiter nicht interessant ist, da alle Prinzipien und Methoden bereits erarbeitet wurden. Für ideale Reaktionen vor dem Gelpunkt $p < p_c$ erhält man allgemein

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i M_{A_{f_i}} A_{f_i} + \sum_j M_{B_{g_j}} B_{g_j}}{\sum_i A_{f_i} + \sum_j B_{g_j} - p_A^* \sum_i f_i A_{f_i}}, \quad (6.65)$$

$$\overline{M_w} = \frac{p_B m'_a + p_A m'_b}{p_B m_a + p_A m_b} + \frac{p_A p_B [p_A (f_e - 1) M_b^2 + p_B (g_e - 1) M_a^2 + 2 M_a M_b]}{(p_B m_a + p_A m_b) [1 - p_A p_B (f_e - 1)(g_e - 1)]}, \quad (6.66)$$

wobei A_{f_i} , B_{g_j} , f_e , g_e , p_A , p_B , a_{f_i} , b_{g_j} wie in Gleichungen (6.3) - (6.6) definiert sind, $M_{A_{f_i}}$ die Masse einer f -funktionalen Einheit des Typs A bezeichnet,

$$M_a = \sum_i M_{A_{f_i}} a_{f_i}, \quad (6.67)$$

$$m_a = \sum_i M_{A_{f_i}} a_{f_i} / f_i, \quad (6.68)$$

$$m'_a = \sum_i M_{A_{f_i}}^2 a_{f_i} / f_i, \quad (6.69)$$

⁸Gleichung (6.64) kann dazu analog als $\phi(t) = t$ mit $\phi = (1 - p + pt)^{f-1}$ geschrieben werden und ist deshalb die erzeugende Funktion der hier zugrundegelegten Binomialverteilung $B(f-1, p)$.

sowie $M_{B_{g_j}}$, M_b , m_b und m'_b die analogen Definitionen für die Typen B_{g_j} sind. Man beachte, dass $p_A^* = p_A/2$, $g_e = g = 2$, $M_{B_{g_j}} = M_b = m_b = m'_b = 0$ und $p_B = 1$, wenn das System nur aus Einheiten eines Typs A besteht⁹, andernfalls ist $p_A^* = p_A$. Für $p > p_c$ findet man für die Gelkomponente

$$P(F_A^{out}) = p_A \sum_j b_{g_j} [1 - p_B + p_B \sum_i a_{f_i} P(F_A^{out})^{f_i-1}]^{g_j-1} - p_A + 1, \quad (6.70)$$

und daraus

$$P(F_A^{in}) = \sum_i a_{f_i} P(F_A^{out})^{f_i-1}, \quad (6.71)$$

$$P(F_B^{out}) = p_B P(F_A^{in}) + 1 - p_B, \quad (6.72)$$

und

$$P(F_B^{in}) = \sum_j b_{g_j} P(F_B^{out})^{g_j-1}. \quad (6.73)$$

Im Falle nur einer Spezies A gelten wieder obige Modifikationen, die in $P(F_B^{in}) = P(F_B^{out}) = P(F_A^{in})$ resultieren. Der Gewichtsanteil des Sols w_s kann damit direkt angegeben werden als

$$w_s = \sum_{i=1}^k w_{A_{f_i}} P(F_A^{out})^{f_i} + \sum_{j=1}^l w_{B_{g_j}} P(F_B^{out})^{g_j}, \quad (6.74)$$

weil beispielsweise $P(F_A^{out})$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass eine reaktive Gruppe eines Moleküls auf eine finite Kette führt, und nur dann das gesamte Molekül finit ist, wenn alle f reaktiven Gruppen des Moleküls der Beginn einer finiten Kette sind.

Die Molekulargewichte aus Gleichung (6.65) und (6.66) können analog für $p > p_c$ berechnet werden, wenn anstelle von p_A , r , a_f und b_g die entsprechenden Größen $p_{A_{sol}}$, $r_{sol} = p_{A_{sol}}/p_{B_{sol}}$, $a_{f_{sol}}$ und $b_{g_{sol}}$ und alle davon abhängigen Variablen berechnet werden, da diese ab dem Gelpunkt für das Sol vom Gesamtsystem verschieden sein müssen¹⁰. $p_{A_{sol}}$ und $a_{f_{sol}}$ errechnen sich aus den ursprünglichen Größen unter der Bedingung, Teil einer finiten Kette zu sein. Man findet mit

$$P(A|B) = P(A \cap B)/P(B) \quad (6.75)$$

$$p_{A_{sol}} = \frac{P(A \text{ reagiert} \cap F_A^{out})}{P(F_A^{out})} = \frac{P(F_A^{out}|A \text{ reagiert})P(A \text{ reagiert})}{P(F_A^{out})} = \frac{p_A P(F_B^{in})}{P(F_A^{out})}, \quad (6.76)$$

und als Konsequenz zu Gleichung (6.74)

$$a_{f_{sol}} = \frac{f A_f P(F_A^{out})^f}{\sum_f f A_f P(F_A^{out})^f}. \quad (6.77)$$

⁹Den Typ B könnte man in diesem Falle mit einer masselosen zweifunktionalen Bindung interpretieren, die genau dann vorhanden ist, wenn zwischen den untersuchten A 's eine Bindung existiert. Dies zeigt sich in den nötigen Modifikationen.

¹⁰Nach Gleichung (6.74) bestimmt die Funktionalität einer Einheit die Wahrscheinlichkeit, mit der die Einheit zum Sol oder zum Gel gehört. Die genannten Größen sind primär von der Verteilung der Funktionalitäten abhängig und besitzen so unterschiedliche Werte im Sol und im Gel.

Analog errechnen sich für $p_{B_{sol}}$ und $b_{g_{sol}}$ die Ergebnisse dazu symmetrisch in A und B sowie in f und g . Für spätere Betrachtungen zur Elastizität von Netzwerken ist die Dichte effektiver oder aktiver Netzwerkpunkte von grundlegender Bedeutung. Diese wird über die Zahl der reaktiven Gruppen bestimmt, die nicht finit sind. Die Wahrscheinlichkeit $P(X_{m,f_i})$, dass genau m reaktive Gruppen einer beliebigen f -funktionalen verzweigenden Einheit X_{f_i} nicht finit sind, ist wegen der Unabhängigkeit der Reaktionen binomial verteilt mit

$$P(X_{m,f_i}) = \binom{f_i}{m} P(F_X^{out})^{f_i-m} [1 - P(F_X^{out})]^m. \quad (6.78)$$

Die genaue Definition einer effektiven (Flory, [77]) oder aktiven (Scanlan/Case, [113, 114]) verzweigenden Einheit wurde lange Zeit kontrovers geführt [77] und impliziert die Berechnung der Dichte dieser Verzweigungspunkte im Netzwerk. De facto ändert sich aber nichts am Volumenanteil des aktiven oder effektiven Materials. Allgemein können die Konzentrationen von Verzweigungspunkten mit m Verbindungen zum Netzwerk als

$$[X_m] = \sum_{f_i=m}^{f_k} [X_{f_i}]_0 P(X_{m,f_i}) \quad (6.79)$$

geschrieben werden, wobei $[X_{f_i}]_0$ die Konzentration der Spezies X_{f_i} zu Beginn der Reaktion notiert. Im Falle der Definition aktiver Netzpunkte nach Scanlan oder Case müssen mindestens drei, mit der Definition von Flory mindestens zwei Verbindungen zum Netzwerk vorhanden sein. Aus Gleichung (6.79) resultiert ebenso direkt die Konzentration der effektiven oder aktiven Ketten, da einer Verzweigungsstelle mit m effektiven oder aktiven Bindungen im Netzwerk genau $m/2$ der betreffenden Ketten zugeordnet werden können. Man beachte jedoch, dass sich die mittlere Länge der Ketten zwischen den Verzweigungsstellen verändert, wenn effektiv zweifunktionale Netzpunkte nicht gezählt werden.

Duizer und Staverman [22] sowie Graessley [137] haben unabhängig voneinander gezeigt, dass der Einfluss einer Deformation auf die Mobilität eines Netzpunktes von der Zahl der aktiven Ketten abhängt (vgl. auch Abschnitt 9.4). Aktive Netzwerkketten müssen demnach mit einem Faktor $(m-2)/m$ gewichtet werden. Die Konzentration dieser Ketten ν_c beträgt somit

$$\nu_c = \sum_{m=3}^{f_k} \frac{m-2}{2} [X_m]. \quad (6.80)$$

Auf Langley [138, 139] geht das Argument zurück, dass Trapped Entanglements quantitativ über eine Wahrscheinlichkeit T_e , mit der die vier Enden zweier verschlaufte Ketten mit dem Netzwerk verbunden sind, und einen zusätzlichen Faktor ϵ beschrieben werden können (vgl. dazu Abbildung 6.3). Analog zu Gleichung (6.80) kann eine zusätzliche Konzentration von Netzwerkketten, die durch Entanglements verursacht werden, abgeschätzt werden zu

$$\nu_e = \epsilon T_e \quad (6.81)$$

mit

$$T_e = [1 - P(F_D^{in})]^4, \quad (6.82)$$

wobei mit D die Spezies an den Verzweigungspunkten bezeichnet werden, die die Enden der verschlaufen Verbindungen bestimmen.

Damit sind nun die Grundzüge der idealen Theorie formuliert. Diese ist nur bedingt anwendbar, da in einem realen System nicht immer alle idealisierten Voraussetzungen gleich gut erfüllt sind. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Soweit möglich wird die Theorie dabei für eine Anwendung auf reale Netzwerke verallgemeinert.

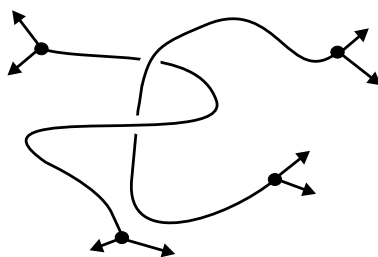


Abbildung 6.3: Ein Trapped Entanglement: Die Punkte symbolisieren aktive Verzweigungsstellen im Netzwerk, die Pfeile Verbindungen zum Gel, sind also nicht-terminierende Ketten.

6.2 Abweichungen von der idealen Struktur

Im vorausgegangenen Abschnitt waren drei Annahmen ausreichend, um die Theorie zur idealen Struktur ableiten zu können: a) Funktionale Gruppen des gleichen Typs sind gleich reaktiv, b) alle Reaktionen sind paarweise unabhängig voneinander, und c) es treten keine intramolekularen Reaktionen in "endlichen" Molekülen auf.

Eine Verallgemeinerung der ersten beiden Annahmen ist implizit bereits durch die Definition der effektiven Funktionalität in Gleichung (6.4) realisiert. Was zur Berechnung noch fehlt, ist lediglich die modifizierte Verteilungsfunktion für die Funktionalitäten während der Reaktion. Diese kann experimentell zum Beispiel aus spektroskopischen Messungen bestimmt werden. Bei einer Abweichung von der Binomialverteilung reduzieren sich die Berechnungen auf numerische Näherungen, da die Varianz der Funktionalitäten nicht mehr der statistischen Verteilung entspricht, und so die Gewichtsmittel der Funktionalitäten vom statistischen Idealfall abweichen. Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3 zeigen aber, dass eine Binomialverteilung ein gute Näherung für die Funktionalitäten während der Reaktion eines homogenen Systems ist. Für inhomogene Ausgangskonfigurationen ist die Situation weitaus komplexer, wie in Abschnitt 4.5 dargestellt.

Hinsichtlich der letzten Annahme findet sich keine zufriedenstellende Lösung: Die Kaskadentheorie ist auf die sequentielle Bearbeitung einzelner Generationen ausgelegt. Damit gibt es keine Möglichkeit intramolekulare Reaktionen zu berücksichtigen, die mehr als eine Generation umfassen. Ebenso ist die Theorie von Miller und Macosko darauf ausgelegt, rekursiv auf identische Ausgangssituationen zu schließen. Eine Berücksichtigung von zyklischen Strukturen ist so durch die verwendete Zahl an Rekursionsschritten begrenzt.

In der Literatur finden sich deutliche Hinweise [14, 140, 142], dass die ersten beiden Annahmen meist in guter Näherung erfüllt sind. Die dritte Annahme kann aber wegen der räumlichen Anordnung der Polymere immer nur eine Näherung darstellen. In statistisch vernetzten Netzwerken finden sich in der Regel etwa 15%-25% [118, 119, 120, 140] intramolekulare Reaktionen, wie bereits auch in Abschnitt 5 eingehend untersucht. Falls zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet wird, kann dieser Anteil sogar noch deutlich ansteigen. In endvernetzten Systemen wird für diesen Anteil normalerweise ein Wert zwischen 2% und 20% [65, 66, 140, 143] in Abhängigkeit vom verwendeten Polymer und den Reaktionsbedingungen angegeben. Da sich in der Literatur keine einheitliche Beschreibung für dieses Problem findet, wird dies nun genauer untersucht.

6.2.1 Theorien zu Ringbildung für schrittweise Reaktionen

Im Folgenden werden kurz die Grundgedanken bisheriger theoretischer Ansätze dargestellt, um die eigentliche Problematik und mögliche Lösungsansätze zu diskutieren. Diese werden dann mit geeigneten Computersimulationen überprüft und schließlich zu einer einheitlichen Theorie zusammengefasst. Da dieses Problem nicht nur in Netzwerken auftritt, sondern allgemein ein Problem jeder Polymerisationsreaktion ist, wird mit der Diskussion einer linearen Polymerisation als grundlegendem Spezialfall begonnen.

Reversible Reaktionen Für reversible Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht entwickelten Jacobson und Stockmayer [141] eine Theorie basierend auf dem Idealfall einer Gaußschen Kette (vgl. Abschnitt 2.1). In Verbindung mit der Änderung der Entropie durch die Einschränkung der Konformationen über die Bildung eines Rings fanden sie für die Ringgrößenverteilung R_N von Ringmolekülen aus N Monomeren $R_N \sim N^{-5/2}$. Diese Theorie wurde später von der Gruppe um Flory [24, 144] unter Verwendung von Rotationsisomeren Modellen für eine detailliertere Beschreibung der Kettenstatistik erweitert. Dabei zeigte sich, dass diese Erweiterung essentiell für die Beschreibung kurzer Ketten ist. Für Ketten mit ausreichender Länge konnten sie nur eine geringfügige Verschiebung des Exponenten zu -2.55 feststellen.

Irreversible Reaktionen I: Ratentheorie Für irreversible lineare Polymerisationen wurden die grundlegenden Gedanken von Gordon [142] und Stanford [147, 148] entwickelt. Im Modellfall eines alternierenden zweifunktionalen Copolymers ergibt sich die relative Rate für die Bildung eines Rings R_i aus i Ketten zu

$$\frac{dR_i}{dt} = k_\sigma \frac{E_i}{(iN)^{3/2}}, \quad (6.83)$$

wobei N wiederum die Zahl der Kettenatome in einem Monomer beschreibt und angenommen wird, dass es für kurze Ringe aus einer Kette i keine zusätzlichen Einschränkungen für eine Ringbildung gibt. Der Vorfaktor k_σ ist ein allgemeines Maß für Wechselwirkungen mit der Umgebung und innerhalb einer Kette. E_i beschreibt den Anteil der Spezies mit einer geraden Zahl von $2i$ Monomeren in diesem Spezialfall. Der Exponent im Nenner resultiert aus der Näherung für die Dichte einer Gaußschen Kette im Ursprung (vgl. Gleichung (2.2)). Weil aber der Anteil einer Spezies E_i während der Reaktion von den Reaktionsbedingungen abhängt, kann keine allgemeine Lösung für diese Gleichung angegeben werden. Da nahezu alle Polymerisationen irreversibel durchgeführt werden, ist diese Gleichung grundlegend für ein Verständnis der Ringbildung bei diesen Reaktionen.

Irreversible Reaktionen II: Die Theorie von Stepto Stepto *et al.* [108, 145, 146, 149, 150] entwickelten nach einer Idee von Kilb [151] ein Modell zur Ringbildung, um so die Verschiebung des Gelpunktes erklären zu können. Zu diesem Zweck werden Ringbildungsparameter λ berechnet, die über alle möglichen intramolekularen Reaktionen aufsummieren. Im Folgenden betrachtet man den allgemeinen Fall einer schrittweisen Copolymerisation eines f -funktionalen Moleküls A und eines g -funktionalen Moleküls B unter der Annahme, dass jede mögliche Kettenlänge iN aus einer Verbindung von i Paaren dieser Moleküle einen Ring bilden kann. Die Wahrscheinlichkeit für eine Ringbildung wird dabei auf folgende Weise abgeschätzt: Ist $c_{A,int}$ die lokale intramolekulare Konzentration von reaktiven Gruppen des Typs A in der Umgebung einer ausgewählten reaktiven Gruppe vom Typ B und $c_{A,ext}$ die Konzentration der A Gruppen, die nicht mit B verbunden sind, so ist die Wahrscheinlichkeit λ_B für eine intramolekulare Reaktion bei B

$$\lambda_B = \frac{c_{A,int}}{c_{A,int} + c_{A,ext}}. \quad (6.84)$$

Symmetrisch dazu ist λ_A über die Konzentrationen $c_{B,ext}$, $c_{B,int}$ definiert. Wenn p_A und p_B die Reaktionsumsätze der reaktiven Gruppen der Moleküle von Typ A und B bezeichnen und c_{A_0} und c_{B_0} die Konzentrationen der reaktiven Gruppen zu Beginn der Reaktion sind, so errechnen sich die externen Konzentrationen über $c_{A,ext} = c_{A_0}(1 - p_A)$ und $c_{B,ext} = c_{B_0}(1 - p_B)$. Die Gaußsche Verteilungsfunktion liefert als Näherung für Kettenenden am Ursprung $\Phi(\mathbf{0}, iN) = i^{-3/2}\Phi(\mathbf{0}, N)$. Mit der Annahme $c_{ext} \gg c_{int}$ erhält man so

$$P_i = P_1 i^{-3/2} \quad (6.85)$$

für die möglichen Ringlängen von iN Monomeren. Diese Gleichung wird verwendet, um jeweils $c_{A,int}$ und $c_{B,int}$ analog zu

$$c_{int} = \sum_i c_{int,i} = \sum_i n_i P_i \quad (6.86)$$

zu ermitteln, wobei n_i die Zahl der möglichen intramolekularen Paare der Länge i beschreibt. Unter Annahme einer linearen Sequenz $n_i = 1$ für die Summation in Gleichung (6.86) und der Flory-Bedingung für den Gelpunkt aus Gleichung (6.7) erhält man direkt

$$p_{A_c}(1 - \lambda_A)(f - 1) \cdot p_{B_c}(1 - \lambda_B)(g - 1) = 1, \quad (6.87)$$

da nur der Anteil $(1 - \lambda_x)$ der intermolekularen Reaktionen zur Bildung des Gels beiträgt.

Irreversible Reaktionen III: Empirische Resultate Von Leung und Eichinger [65, 66] wurde erstmals diese Problemstellung mit Computersimulationen untersucht. Zu diesem Zweck wurde statisch ein System idealer selbstdurchdringender Gaußscher Ketten und zufällig angeordneter Vernetzer in einer Simulationszelle erzeugt. Innerhalb einer gewählten Distanz d wurden anschließend alle Paare möglicher Reaktionspartner ermittelt und hinsichtlich ihres paarweisen Abstandes umgeordnet. Beginnend mit den geringsten Abständen wurden diesen Partnern Reaktionen zugeordnet, sofern beide Reaktionspartner die Maximalzahl an möglichen Bindungen noch nicht erreicht hatten. Durch schrittweises Erhöhen von d wurde schließlich ein nahezu maximaler Reaktionsumsatz erreicht. Für die Bildung von Ringen aus genau einer Kette R_1 konnte so empirisch

$$R_1 \approx k(f - 1)N^{-3/8} \quad (6.88)$$

ermittelt werden, wobei k in etwa proportional zum Vernetzungsgrad ist. In Analogie zu ihren Simulationen, wo durch den Abstand d die Reaktionen zugeordnet werden, wurde aus der statistischen Verteilung nächster Nachbarn im Raum näherungsweise folgende Gleichung ermittelt:

$$R_1(N) = k'N^{-0.406}. \quad (6.89)$$

Es stellt sich allerdings die Frage, in wieweit Simulation und Methode für die Berechnung ein gutes Modell für die Realität sind, da weder die Bewegung noch die wechselseitige räumliche Behinderung zwischen den Teilchen berücksichtigt werden kann. Gerade das ist aber essentiell, da beide Reaktionspartner für eine reale Reaktion in räumlichem Kontakt sein müssen, und dieser Kontakt nur durch die Bewegung der Teilchen entstehen kann.

Irreversible Reaktionen IV: Die Theorie von Suematsu Eine neuere Theorie von Suematsu [152, 153] beginnt ebenfalls mit einer Aufteilung in intermolekulare und intramolekulare Reaktionen und der Annahme, dass der Gelpunkt p_c genau um den Anteil dieser intramolekularen Reaktionen p_{ring} verschoben wird:

$$p_c = p_{inter} + p_{ring}. \quad (6.90)$$

Dies entspricht formal dem Ansatz von Stepto in den Gleichungen (6.84) und (6.87). Für den allgemeinen Fall einer zufälligen Copolymerisation von M_0 f -funktionalen Molekülen des Typs A und N_0 g -funktionalen Molekülen des Typs B kann man p_{ring} über die Zahl der Ringe am Gelpunkt Γ abschätzen zu

$$p_{ring} = \Gamma/gM_0. \quad (6.91)$$

Suematsu verwendet den Flory-Gelpunkt für p_{inter} , der über die effektiven intermolekularen Funktionalitäten f_{inter} und g_{inter} in Analogie zu Gleichung (6.4) errechnet wird. Im äquimolaren Fall $gM_0 = fN_0$ mit $p_A = p_B = p$ kann man Gleichung (6.90) auch schreiben als

$$p_c = \frac{1}{\sqrt{(f_{inter} - 1)(g_{inter} - 1)}} + \frac{(f + g)[\Gamma]}{fg}\gamma, \quad (6.92)$$

wobei $[\Gamma] = \Gamma/V$ die Konzentration der Ringe am Gelpunkt und $\gamma = V/(M_0 + N_0)$ der reziproke Wert der Konzentration der Moleküle zu Beginn der Reaktion ist. Suematsu argumentiert weiter, dass im "Grenzwert¹¹ hoher Polymerkonzentrationen" $\gamma \rightarrow 0$ eine asymptotische Lösung für $[\Gamma]$ aus der Bildungsrate eines Rings aus j Monomeren [153]

$$\frac{d\Gamma_i}{dp} \sim \gamma \varphi_i [(f - 1)(g - 1)p_A p_B]^{i-1} \quad (6.93)$$

über Integration hinsichtlich des Reaktionsumsatzes zu

$$[\Gamma]_{\gamma=0} = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i [(f - 1)(g - 1)p_A p_B]^i / 2i \quad (6.94)$$

resultiert. Hierbei wird φ_i als die relative Häufigkeit der ringbildenden Reaktionen einer Kette aus i Monomeren interpretiert (vgl. [153], p. 158). In obigem Grenzwert $\gamma \rightarrow 0$ und unter Verwendung einer Gaußschen Kette erwartet man wieder $\varphi_i \sim i^{-3/2}$. Man beachte, dass Gleichung (6.94) nur unterhalb des Gelpunktes eine sinnvolle Lösung ist, da sonst wegen $(f - 1)(g - 1)p_A p_B > 1$ die Summe divergiert. Gleichung (6.94) reduziert sich am Gelpunkt zu $[\Gamma] = \sum_i \varphi_i / 2i$. Daraus folgt am Gelpunkt direkt

$$[\Gamma_i] \sim i^{-5/2}. \quad (6.95)$$

Im Grenzfall $p_A, p_B \rightarrow 1$ für lineare Polymersiationen ergibt sich ebenfalls obige Proportionalität. Diese Proportionalität wird auch für die ideale Größenverteilung von x -Bäumen am Gelpunkt gefunden [154], die ebenfalls aus der Bildungsrate der Monomere resultiert.

Auf den ersten Blick scheinen die Überlegungen und Resultate der verschiedenen Autoren nur sehr wenig zusammen zu passen, vor allem wenn man einen Blick auf die ermittelten Exponenten wirft. Noch interessanter wird diese Tatsache, wenn man feststellt, dass aber jeder der Autoren Experimente oder Simulationen als Beleg für seine Theorie anführen kann. Die nun folgende Analyse mittels Computersimulation wird erklären, warum dies sogar der Fall sein muss. Zu diesem Zweck werden aber zunächst nur die Daten aus den Simulationen ohne weitere Interpretation zusammengetragen, um anschließend alle Ergebnisse gemeinsam diskutieren zu können.

6.2.2 Ergebnisse der Simulationen

Alle obigen theoretischen Ansätze sagen eine Abhängigkeit von Funktionalität, Kettenlänge und Dichte des Systems voraus. Deswegen wurden alle homogenen endvernetzten Systeme der Dichten **h** und **l** aus Abschnitt 3.8.1 zur Auswertung herangezogen. Man beachte, dass in den Simulationen dieser Arbeit nur eine Reaktion zwischen Molekülen unterschiedlichen Typs, d.h. zwischen Ketten und Vernetzern erlaubt ist. Daher ist nur die Simulation einer Copolymerisation von Ketten aus N Monomeren mit punktförmigen Vernetzern möglich. Für die folgende Auswertung ist anzumerken, dass diese der Überprüfung obiger Theorien dienen soll, welche vor allem Aussagen zu Relativverhältnissen für Ringe unterschiedlicher Größe treffen. Um aus einem Vergleich der Daten mit entsprechenden Modellfunktionen auf deren Eignung für dieses Problem

¹¹Was von Suematsu de facto mit einer Näherung $c_{ext} \gg c_{int}$ interpretiert werden muss, weil sich im tatsächlichen Grenzwert $\gamma \rightarrow 0$ keine Ringe bilden können.

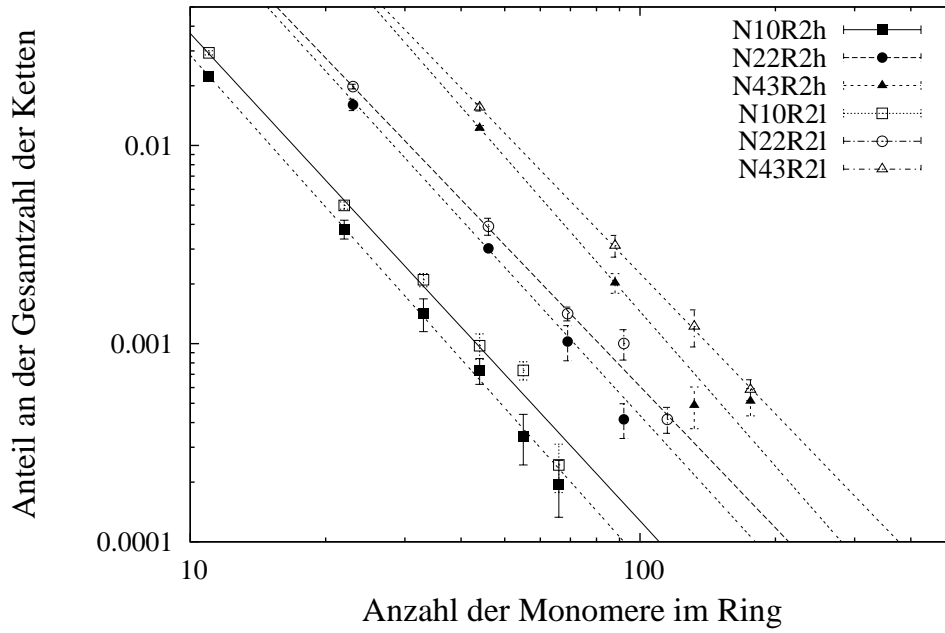


Abbildung 6.4: Die Relative Häufigkeit von Ringpolymeren aus i Ketten normiert auf die Gesamtzahl der Ketten zu Beginn der Reaktion. Die Resultate für die Fitfunktionen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

	N10R2l	N22R2l	N43R2l	N10R2h	N22R2h	N43R2h
a	11 ± 2	34 ± 6	115 ± 8	10.0 ± 0.9	41 ± 16	230 ± 180
b	-2.46 ± 0.07	-2.37 ± 0.05	-2.435 ± 0.02	-2.55 ± 0.04	-2.5 ± 0.1	-2.6 ± 0.2

Tabelle 6.1: Fitparameter für die Verteilung von Ringen aus i Ketten. Als Modellfunktion wurde $h(iN) = a \cdot (iN)^b$ für die Daten in Abbildung 6.4 verwendet.

direkt schließen zu können, wird im Folgenden der Fehler bei der Anpassung an die Modellfunktionen explizit angegeben. Der Fehler für die Absolutwerte ist deutlich höher und ist in den zugehörigen Abbildungen eingetragen. Dieser wird ebenfalls exemplarisch diskutiert.

Für die linearen Polymerisationen wurde zunächst die relative Häufigkeit von Ringpolymeren aus i Ketten bei einem Vernetzungsgrad von 98% ausgewertet. Abbildung 6.4 zeigt die Ergebnisse für die Systeme mit $f = 2$, und jeweils $N = 10, 22$, und 43 Monomeren. Die Zahl der Ringpolymere ist auf die Gesamtzahl der Ketten normiert. Wegen der sinkenden Zahl an Ringen mit steigender Kettenlänge wurde die Analyse auf die Systeme mit $N \leq 43$ eingeschränkt. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse für eine Modellfunktion $h(iN) = a \cdot (iN)^b$ zusammen, um mit den Theorien im vorausgegangenen Abschnitt vergleichen zu können. Der Fehler für a und b wurde nur aus der Streuung der Daten errechnet. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sowohl eine Funktion dieses Typs zur Beschreibung der Daten geeignet ist, als auch der Wert für den Exponenten eindeutig bei etwa -2.5 liegt. Es sei noch einmal angemerkt, dass diese Ergebnisse für irreversible Reaktionen erzielt wurden. Die statistischen Fehler in Abbildung 6.4 und Tabelle 6.1 zeigen aber, dass für eine exaktere Bestimmung des Exponenten und des Absolutwertes a für diese linearen Polymerisationen weitere Simulationen nötig sind.

Abbildung 6.5 zeigt die relative Häufigkeit von Ringen aus einer und aus zwei Ketten, normiert auf die Gesamtzahl der Ketten zu Beginn der Reaktion. In dieser Abbildung sind die Systeme **N10R2l** dargestellt,

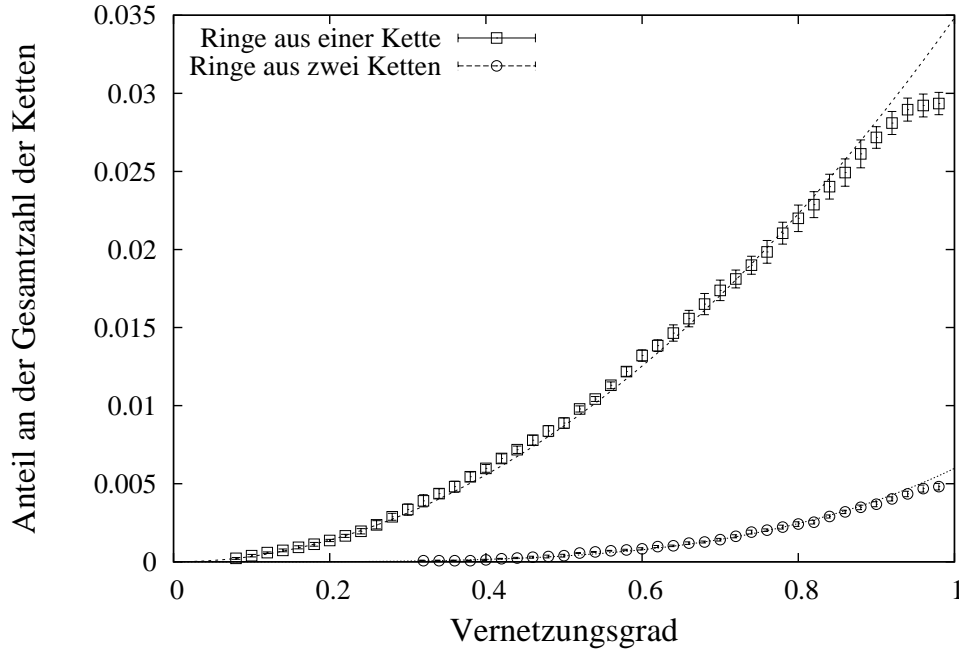


Abbildung 6.5: Die relative Häufigkeit von Ringen aus einer und aus zwei Ketten normiert auf die Gesamtzahl der Ketten zu Beginn der Reaktion für die Systeme **N10R2l**. Die Ergebnisse für alle Systeme mit $N \leq 43$ sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

System	N10R2l	N22R2l	N43R2l	N10R2h	N22R2h	N43R2h
$a_1 [10^{-4}]$	349 ± 4	215 ± 2	168 ± 1	264 ± 5	200 ± 5	143 ± 2
$a_2 [10^{-4}]$	60 ± 2	44 ± 1	39 ± 4	47 ± 1	34 ± 1	21 ± 1
$a_1/2a_2$	2.9	2.4	2.2	2.8	2.9	3.4

Tabelle 6.2: Ergebnisse für die Anpassung der zeitlichen Entwicklung von Ringen aus einer und aus zwei Ketten. a_1 und a_2 sind hier als Vielfache von 10^{-4} angegeben. Der Gesamtfehler für $a_1/2a_2$ beträgt etwa 20%.

die Resultate für eine analoge Auswertung aller linearen Polymerisationen mit $N \leq 43$ sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zur Anpassung an die Daten wurde eine Modellfunktion vom Typ $h_i(p) = a_i p^{2i}$, $i = 1, 2$ verwendet, die in dieser Form nicht von der Ratentheorie [142] vorgeschlagen wird, sich aber weiter unten aus der Diskussion aller Daten und der theoretischen Ansätze als gute Näherung ergibt. Man beachte, dass der Anpassungsbereich für die Modellfunktion wegen dieser Diskussion und der Abweichung gegen Ende der Reaktion auf $p \leq 0.75$ eingeschränkt wurde. Im Folgenden wird der extrapolierte Wert $R_1^* = a_1$ für die Ringpolymere aus einer Kette für $p \rightarrow 1$ als Vergleichsgröße für die Systeme eingeführt.

Für die nichtlinearen Polymerisationen wurde die Auswertung einheitlich bei 94% Vernetzungsumsatz durchgeführt. Diese Reaktionen bilden sehr schnell eine Netzwerkstruktur, die für eine räumliche Lokalisierung der Polymerketten sorgt (vgl. Abschnitt 4.4). Eine getrennte Auswertung der innersten 50% des Simulationsvolumens und des Randbereiches am Ende der Simulation erlaubt daher eine Abschätzung von Randeffekten in der Simulation. Da die nichtlinearen und linearen Polymerisationen die gleichen Schmelzen verwenden, ist diese Abschätzung direkt auf die linearen Systeme übertragbar wie bei der Diskussion der Daten weiter unten explizit durchgeführt.

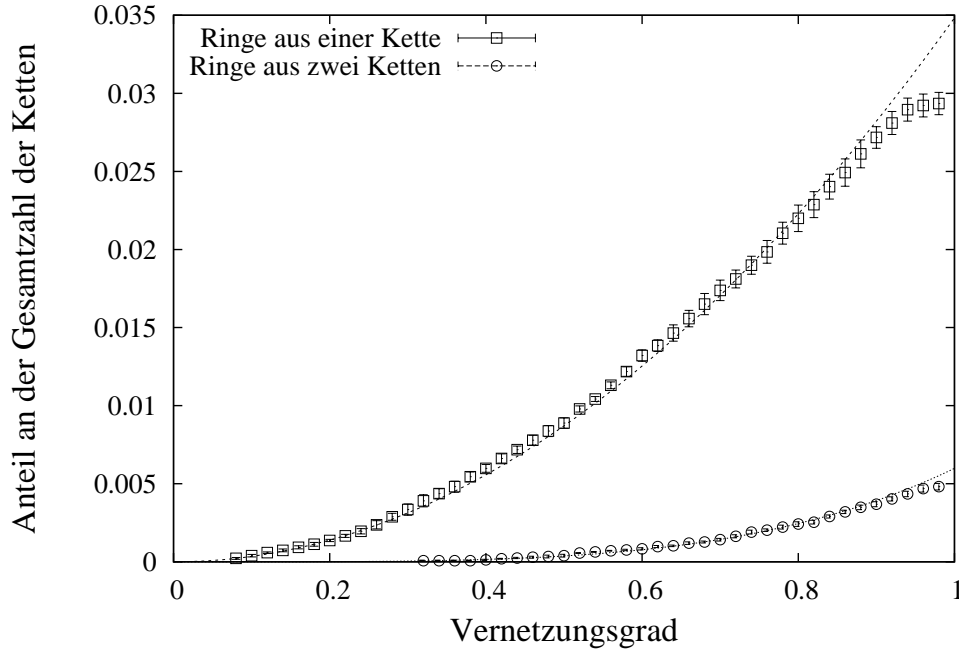


Abbildung 6.6: Vergleich der relativen Häufigkeiten von Ringpolymeren aus einer Kette in verschiedenen vierfunktionalen Netzwerken. Ausgewertet wurden jeweils die innersten 50% bei 94% Vernetzungsgrad. Die Daten für die Modellfunktionen finden sich in Tabelle 6.3.

Systeme	R4l	R2l	R4h	R2h
a	0.238 ± 0.003	0.083 ± 0.004	0.142 ± 0.006	0.057 ± 0.005
b	-0.50 ± 0.01	-0.46 ± 0.02	-0.45 ± 0.01	-0.42 ± 0.03

Tabelle 6.3: Anpassungsparameter für die Häufigkeiten von Ringpolymeren R_i aus einer Kette in Netzwerken unterschiedlicher Kettenlänge mit einer Modellfunktion $h(N) = aN^b$.

Abbildung 6.6 vergleicht die Häufigkeiten von Ringpolymeren aus einer Kette in den vierfunktionalen Netzwerken. Eine Modellfunktion vom Typ $h(N) = aN^b$ wurde zur Anpassung an die Simulationsdaten verwendet. Die Ergebnisse für die Funktionalitäten $f = 2$ und $f = 4$ sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Man beachte, dass die Daten für die zweifunktionalen Netzwerke **R2** im Gesamtsystem ermittelt wurden, im Gegensatz zu den vierfunktionalen Netzwerken **R4**. Die Verschiebung des Exponenten für die unterschiedlichen Dichten **h** und **l** resultiert aus der Änderung der Kettenstatistik von einer Gaußschen Kette zu einer eher selbstvermeidenden Kette hin (vgl. Abschnitt 2.1).

Für die vierfunktionalen Netzwerke wurde die Auswertung analog zu den linearen Polymerisationen durchgeführt. Die Analyse beschränkt sich aber wiederum nur auf die innersten 50% der Simulationsbox. Abbildung 6.7 ist analog zu Abbildung 6.5 erstellt und zeigt zusätzlich Ringpolymere aus drei Ketten für die Systeme **N10R4h**. Für die Anpassung an die Simulationsdaten wurde ebenso eine Modellfunktion $h_i(p) = a_i p^{2i}$ für Ringe aus i Ketten gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 eingetragen und bilden den Abschluss der Auswertungen. Analog zu oben wurde die Anpassung an die Modellfunktion auf den Bereich $p \leq 0.75$ eingeschränkt und für die folgende Diskussion wird ebenfalls R_1^* mit a_1 identifiziert. Damit sind nun alle Ergebnisse zusammengetragen, die für eine Diskussion obiger Theorien benötigt werden.

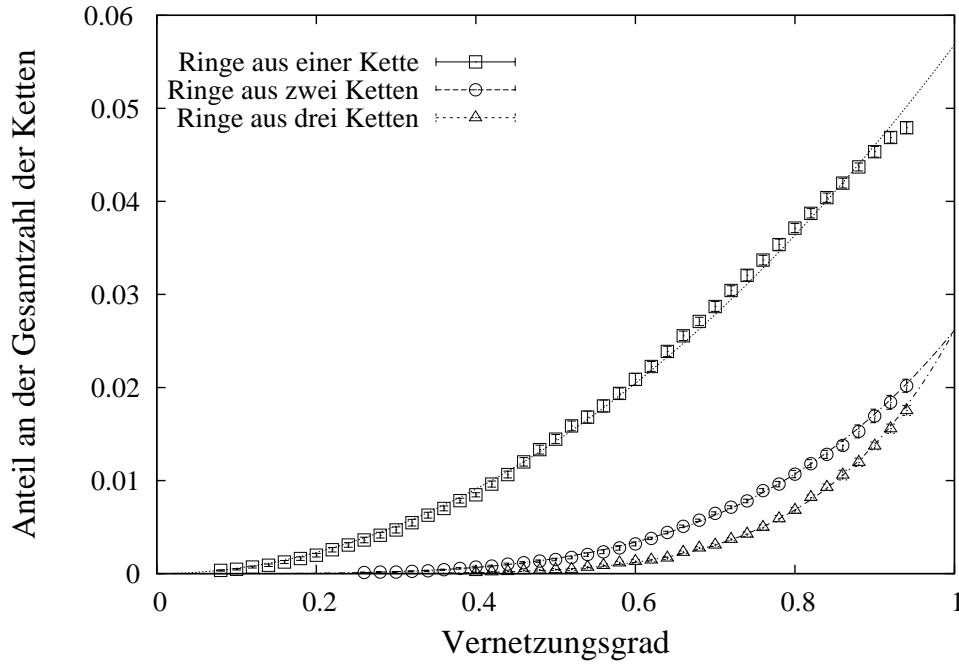


Abbildung 6.7: Die relative Häufigkeit von Ringen aus einer, zwei und drei Ketten normiert auf die Gesamtzahl der Ketten zu Beginn der Reaktion für die Systeme **N10R4h**. Ausgewertet wurden jeweils die innersten 50% der Simulationsbox. Die Daten für die Anpassung mit der Modellfunktion finden sich in Tabelle 6.4.

Systeme	$a_1 [10^{-4}]$	$a_2 [10^{-4}]$	$a_3 [10^{-4}]$	$a_1/2a_2$	$2a_2/3a_3$
N10R4l	846 ± 4	365 ± 3	343 ± 3	1.16	0.71
N22R4l	581 ± 2	258 ± 2	273 ± 3	1.13	0.63
N43R4l	414 ± 1	199 ± 3	211 ± 2	1.04	0.63
N82R4l	295 ± 3	159 ± 1	171 ± 1	0.93	0.62
N153R4l	224 ± 2	95 ± 2	128 ± 1	1.18	0.50
N10R4h	568 ± 2	261 ± 1	261 ± 1	1.09	0.67
N22R4h	428 ± 3	224 ± 3	223 ± 3	0.96	0.67
N43R4h	312 ± 2	157 ± 2	191 ± 4	0.99	0.55
N82R4h	223 ± 1	124 ± 1	123 ± 1	0.90	0.67
N153R4h	174 ± 1	72 ± 3	100 ± 2	1.21	0.48

Tabelle 6.4: Anpassparameter für die Modellfunktionen $h_i(p) = a_i p^{2i}$ für eine Auswertung wie in Abbildung 6.7 dargestellt und für die lineare Polymerisation erklärt.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Ratentheorie von Gordon und Temple [142] ist generell für irreversible Reaktionen gültig. Zwar findet sich in der Literatur meist der einfache Spezialfall eines lineares Copolymers, dieser kann aber leicht auf unseren Beispielfall übertragen werden. Dazu müssen nur vernetzte Paare von Polymer und Vernetzer gedanklich zu einer Einheit zusammengefasst und miteinander verglichen werden. Aus Gleichung (6.83) folgt für die relative Bildungsrate von Ringen aus einer und zwei Ketten dR_1/dR_2 in Näherung das Verhältnis $(E_1/E_2) 2^{3/2}$, wenn die Gesamtzahl der Ringpolymere gering ist. Unter der Annahme von zufälligen Reaktionen erwartet man für E_1 eine relative Häufigkeit von $2p(1-p)^2$, für E_2 einen Anteil von $2p^3(1-p)^2$ während der Reaktion. Dies führt zu einer relativen Bildungsrate von $2^{3/2}p^{-2} \approx 2.83p^{-2}$. Aus unseren Daten kann der Vorfaktor für dieses Relativverhältnis über

$$dh_1(p)/dh_2(p) \cdot p^2 = a_1/2a_2 \quad (6.96)$$

ermittelt werden und findet sich in der letzten Spalte von Tabelle 6.2. Der Gesamtfehler aus der statistischen Schwankung der Einzelpunkte und der Anpassung über die Modellfunktionen beträgt etwa 20% für jeden dieser Relativwerte. Im Rahmen dieses Fehlers stimmen daher Theorie und Simulation für diesen Punkt überein. Man beachte aber, dass die Ratentheorie z.B. eine Funktion $a_1^*(p^2 - \frac{2}{3}p^3)$ zur Beschreibung des Anteils der Ringe aus einer Kette vorschlägt wie beispielsweise in Abbildung 2 von Sarmoria et al. [155] dargestellt. Offensichtlich ist das aber für unsere Simulationen nicht der Fall.

Wendet man obige Auswertung auf die nichtlinearen Polymerisationen in Tabelle 6.4 an, so muss man berücksichtigen, dass jeder f -funktionale Netzknoten genau $f - 1$ Verzweigungsmöglichkeiten bietet, in Analogie zur Abschätzung des Gelpunktes bei Flory (Vgl. Gleichungen (6.1) - (6.7)). Damit erhält man direkt

$$a_1/2a_2 = 2^{3/2}/(f - 1) \approx 0.943 \quad (6.97)$$

und

$$2a_2/3a_3 = (3/2)^{3/2}/(f - 1) \approx 0.612. \quad (6.98)$$

Im Rahmen der statistischen Schwankungen für die Simulationen von etwa 10% findet sich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie für die Relativraten, insbesondere, wenn man berücksichtigt, dass Ringe aus einer Kette nicht Teil eines anderen Rings sein können¹² und die Systeme I eher aus selbstvermeidenden als aus Gaußschen Ketten bestehen. Analog zu oben gilt aber, dass der Gesamtanteil der Ringe nicht mit den Vorhersagen der klassischen Ratengleichungen in Einklang steht. Dies sieht man direkt an der guten Übereinstimmung mit den Modellfunktionen $h_i(p) = a_i p^{2i}$, die nicht von der Ratentheorie vorgeschlagen werden. Wenn man aber den Ansatz von Stepto über bedingte Wahrscheinlichkeiten mit der Ratentheorie verbindet, kann man alle bisherigen Resultate erklären. Dies wird nun durchgeführt, allerdings zunächst nur für eine zufällige lineare Homopolymerisation zweifunktionaler Monomere mit einem geringen Volumenanteil an Ringen. Anschließend wird auf beliebige andere Reaktionen erweitert.

Unter der Bedingung, dass man eine reaktive Gruppe eines Monomers mit n Kettenatomen ausgewählt hat, ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Monomer zu einer Kette aus genau i Monomeren gehört gleich $p^{i-1}(1-p)$, da genau $i - 1$ Bindungen zwischen den Monomeren mit der Wahrscheinlichkeit p vorhanden sind und das letzte mit Wahrscheinlichkeit $1 - p$ unreaktiert ist. Dies gilt in guter Näherung, solange der Gewichtsanteil der Ringe gering ist und nicht die Molekulargewichtsverteilung der linearen Spezies stört. Diese Kette aus i Monomeren ist umgeben von anderen Molekülen und Ketten, die eine externe Konzentration von $c_{ext} = c_{ext0}(1-p)$ ergeben. Die Konzentration des eigenen Kettenendes c_{int} ist immer nur über die Kettenendenverteilung für den Ursprung $\Phi(0, iN)$ gegeben, da eine Kette aus genau i Monomeren ausgewählt

¹²Wegen $f > 2$ kann die gleiche Kette Bestandteil mehrerer Ringe aus mindestens zwei Ketten sein, solange sie nicht Teil eines Einkettenringes ist. Dies erhöht systematisch alle Verhältnisse a_1/ia_i um den Prozentsatz der Einkettenringe.

wurde. Unter Verwendung von Gleichung (6.84) und den Rechenregeln für die bedingte Wahrscheinlichkeit (vgl Gleichung (6.50)) folgt direkt

$$\frac{dR_i}{dt} = p^{i-1}(1-p) \cdot \frac{c_{int}}{c_{int} + c_{ext}(1-p)}. \quad (6.99)$$

Mit der vereinfachenden Schreibweise $c_{int} = c_{int}^* \Phi(\mathbf{0}, iN)$ und $c^* = c_{ext}/(c_{int}^* \Phi(\mathbf{0}, iN))$ findet man die allgemeine Lösung

$$R_i(p) = \frac{p^i(1+c^*-iZ)}{(1+c^*)ic^*} \quad (6.100)$$

mit der Abkürzung

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[c^*p/(1+c^*)]^n}{i+n}. \quad (6.101)$$

Im Fall eines dichten oder halbverdünnten Systems und ausreichend langen Ketten bieten sich $c_{int} \ll c_{ext}$ und das Bild einer Gaußschen Kette mit $c_{int} \sim i^{-3/2}$ als praktikable Näherungen an. Gleichung (6.99) reduziert sich damit zu $dR_i/dp \sim p^{i-1}i^{-3/2}$ und man erhält direkt

$$R_i \sim p^i i^{-5/2}. \quad (6.102)$$

Die Veränderung im Exponenten zu $-5/2$ resultiert also direkt aus der Integration der Ratengleichung und der benötigten Zahl an i Bindungen.

Für die Beschreibung einer stöchiometrischen schrittweisen Copolymerisation ändert sich in Gleichung (6.99) lediglich der Exponent für p von $i-1$ zu $2i-1$. Für den allgemeinen Fall einer beliebigen schrittweisen Copolymerisation eines f -funktionalen Moleküls von Typ A mit einem g -funktionalen Molekül vom Typ B muss analog zur Theorie von Flory die Zahl der Verzweigungsmöglichkeiten in Abhängigkeit von Vernetzungsumsatz und Funktionalität berücksichtigt werden. Wenn ein Ring aus i Paaren von A und B Molekülen gebildet wird, beträgt die Zahl dieser Möglichkeiten genau $[p_A(f-1) \cdot p_B(g-1)]^i$ anstelle von p^i . Man findet auf diese Weise mit obigen Näherungen für ein dichtes System aus langen Ketten

$$R_i \sim i^{-5/2} [p_A(f-1) \cdot p_B(g-1)]^i. \quad (6.103)$$

Dieser Spezialfall entspricht formal dem Ergebnis von Suematsu in Gleichung (6.94). Der Ansatz in Gleichung (6.99) besitzt aber eine höhere Allgemeingültigkeit, da der linke Faktor $p^i(1-p)$ mit der entsprechenden Längenverteilung einer beliebigen anderen Reaktion ausgetauscht werden kann. Dies ist beispielsweise dann notwendig, wenn der Anteil der Ringe so hoch ist, dass dadurch die Gewichtsverteilung der linearen Spezies gestört wird. Zudem erlaubt der Bruch auf der rechten Seite zusätzlich Berechnungen für Systeme, bei denen die Näherung $c_{int} \ll c_{ext}$ nicht mehr durchführbar ist. Im Grenzfall $c_{ext} \ll c_{int}$ erhält man so beispielsweise für eine lineare Homopolymerisation $R_i \sim p^i i^{-1}$. Da in diesem Grenzfall der Anteil der Ringpolymere sehr hoch ist, muss bei irreversibler Prozessführung berücksichtigt werden, dass Ringe aus j Ketten mit $j < i$ den Anteil des Materials verringern, der Ringe der Länge i bilden kann. Dies führt effektiv dazu, dass man experimentell ein abnehmendes $\alpha < -1$ für $R_i \sim i^\alpha$ im Limit $p \rightarrow 1$ mit steigendem Anteil an Ringen ermittelt. Dies erklärt beispielsweise auch die Ergebnisse von Hamilton et al. [156] für Polymerisationen in hochverdünnten Lösungen. So wurde für eine Polymerisation von Tetraethylen Glycol Terephthalat ein Wert von -5.9 und für ein weiteres System aus Decamethylen Terephthalat -2.2 für den Exponenten ermittelt. Unter Berücksichtigung des Volumenteils der Ringe aber ändern sich diese Exponenten in etwa zu ≈ -1.9 und ≈ -1.2 im Einklang mit obigen Überlegungen.

Mit Gleichungen (6.99) - (6.103) sind die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Ratentheorie und der Arbeit von Suematsu geklärt und gleichzeitig verallgemeinert. Aus diesen Gleichungen folgt direkt, dass die Modellfunktionen im vorausgegangenen Abschnitt gute Näherungen für die Simulationen dieser Arbeit sind. Im Folgenden wird nun mit den Ergebnissen von anderen Simulationen und der Theorie von Leung und Eichinger (siehe oben) verglichen.

Leung und Eichinger [65, 66] untersuchen in ihren Simulationen Netzwerke, die identisch sind bis auf die Monomerzahl N in den Ketten, die jeweils f -funktionale Vernetzer verbinden. Man kann nun ebenfalls Gleichung (6.99) verwenden, um diese Netzwerke zu vergleichen. Unter der Annahme, dass die Kettenlänge keinen Einfluss auf die Reaktionsbedingungen zeigt, ist der linke Faktor in dieser Gleichung jeweils identisch. Für den zweiten Faktor weiss man $c_{int} \sim \Phi(\mathbf{0}, iN)$, oder für $i = 1$ im Bild einer Gaußschen Kette aus N Monomeren $c_{int} \sim N^{-3/2}$. Ist die Dichte der beiden Netzwerke identisch, so ist die Dichte der reaktiven Gruppen auf den Ketten proportional zu N^{-1} . Vergleicht man nun die relativen Häufigkeit von Ringen aus einer Kette für ein Gaußsches Netzwerk, so findet man

$$R_1(N) \sim \frac{N^{-3/2}}{N^{-3/2} + c'N^{-1}} \quad (6.104)$$

mit einer zusätzlichen Konstanten c' wiederum als Maß für das Relativverhältnis von c_{ext} und c_{int} im System. In der Näherung für dichte Systeme aus langen Ketten ist $c' \gg 1$ und deshalb in guter Näherung

$$R_1(N) \sim N^{-1/2}. \quad (6.105)$$

Diese einfache Abschätzung stimmt gut mit den Daten in Tabelle 6.3 überein, insbesondere wenn man die Wirkung der Näherung $c' \gg 1$ und die geänderte Kettenstatistik für die halbverdünnten Systeme in Betracht zieht. Leung und Eichinger ermittelten empirisch aus ihren Simulationen einen Vorfaktor $f - 1$ für die Häufigkeit von Ringen aus einer Kette. Dieser ergibt sich für eine f -funktionale Copolymerisation mit linearen Ketten direkt aus Gleichung (6.103) im Limit $p_A, p_B \rightarrow 1$.

Um zu überprüfen, ob mit obiger Theorie die Simulationen dieser Arbeit beschrieben werden können, sind alle Ergebnisse für die endvernetzten Netzwerke mit $f = 3, \dots, 6$ und den Dichten **h** und **l** in Abbildung 6.8 vereinheitlicht dargestellt. Für diese Vereinheitlichung wurde die y-Achse jeweils mit dem Faktor $1/(f - 1)$ reskaliert und die x-Achse mit dem Relativverhältnis der Dichten für die halbverdünnten Systeme umnormiert. Abbildung 6.8 zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung aller Simulationen und keine weiteren einheitlichen Trends außer der bereits festgestellten Änderung der Kettenstatistik mit der Dichte des Systems. Im Rahmen der Simulationen dieser Arbeit werden demnach intramolekulare Reaktionen durch obige Theorie richtig beschrieben. Man beachte, dass die große Streuung für die dreifunktionalen Netzwerke hauptsächlich von der geringen Zahl an Ringen im System verursacht wird.

Dieser Vergleich wird nun auf Simulationen anderer Wissenschaftler ausgedehnt. Für verschiedenartige Simulationsmethoden wird die x-Achse reskaliert, wie bei Binder [67] vorgeschlagen. Da diese Simulationen mit und ohne periodischen Randbedingungen durchgeführt wurden, bietet sich hier eine gleichzeitige Diskussion von Randeffekten an. Abbildung 6.9 fasst diese Aspekte zusammen. Man beachte, dass hier die y-Achse analog mit dem Faktor $1/(f - 1)$ reskaliert wurde. Ein Vergleich der Datenpunkte für $f = 4$ und $f = 2$ mit der Fitfunktion für die Ergebnisse der Innenbereiche der vierfunktionalen Systeme gibt ein direktes Maß für den Einfluss der Wand der Simulationsbox. Dieser Einfluss sollte für alle Simulationen mit vergleichbarer Größe in etwa diesem Bereich liegen. Grest und Kremer [18] nutzen ein off-lattice Modell zur Simulation mit periodischen Randbedingungen. Sie bestimmen näherungsweise einen Gewichtsanteil von 5% ($N = 12$) und 3% ($N = 25, 50$) Ringen aus einer Kette für $f = 4$ bei hohen Reaktionsumsätzen. Zum Vergleich wurde die Kettenlänge mit einem Faktor von 1.3 multipliziert. Trautenberg [83] nutzte eine frühere Version des Simulationsprogrammes dieser Arbeit ohne periodische Randbedingungen und erzielte für vierfunktionale Netzwerke mit $N = 10$ und $N = 20$ einen Volumenanteil von jeweils 7% und 5% an Einkettenringen. Gilra et al. [84] verwenden einen vergleichbaren Algorithmus, allerdings mit periodischen Randbedingungen. Sie finden in etwa 5.1%, 4.8% und 2.3% Einkettenringe bei $f = 4$ und $N=10, 20$ und 50. In Anbetracht der

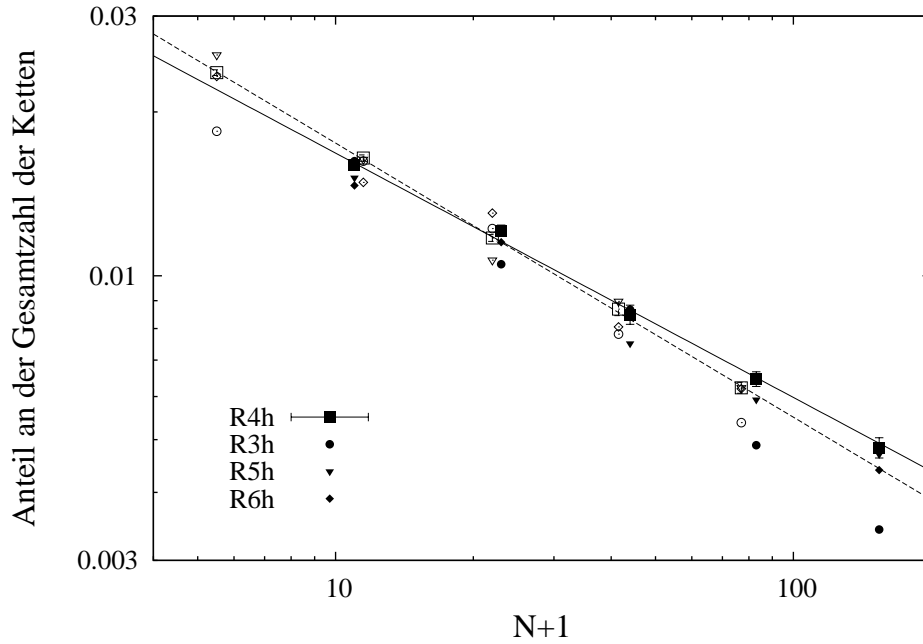


Abbildung 6.8: Vereinheitlichte Darstellung der Ergebnisse für die Ringe aus einer Kette. Dichte Systeme (volle Symbole) und halbverdünnte Systeme (offene Symbole) werden mit den re-skalierten Fit-funktionen bei $f = 4$ für die dichten Systeme (linie) und halbverdünnten Systeme (gepunktete Linie) verglichen.

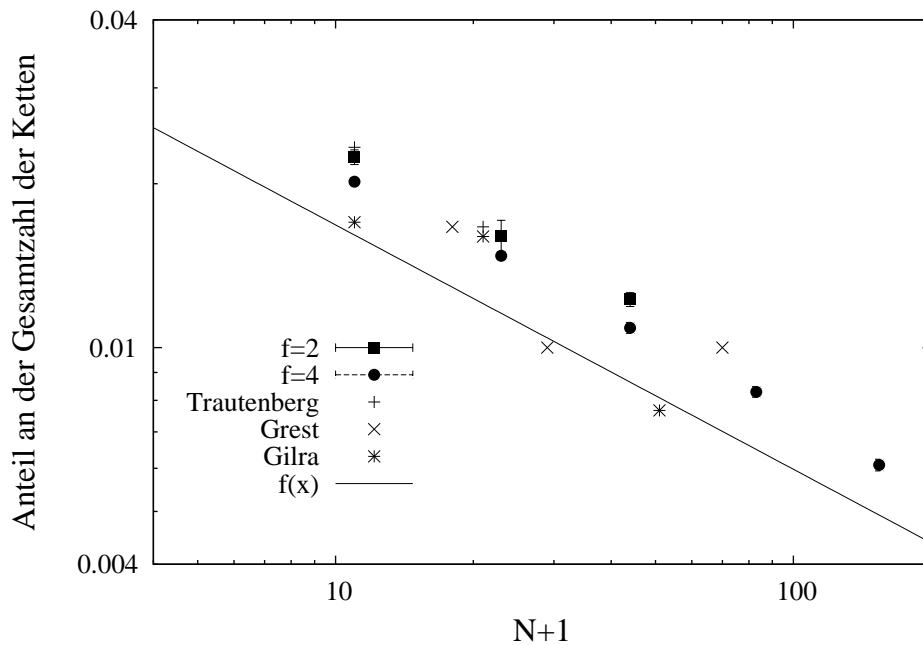


Abbildung 6.9: Vergleich mit anderen Simulationen und Abschätzung von Randeffekten. Die Auftragung ist analog zu Abbildung 6.9 durchgeführt. Die durchgezogene Linie zeigt den Fit für die innersten 50% der vierfunktionalen Systeme. Die Datenpunkte für $f = 4$ und $f = 2$ sind hier jeweils im Gesamtsystem ermittelt.

verschiedenen Randbedingungen und unter Berücksichtigung der geringeren Genauigkeit der Daten anderer Arbeiten können alle Simulationen mit dieser vereinheitlichten Darstellung beschrieben werden. Zudem ist ersichtlich, dass nichtperiodische Randbedingungen für die untersuchten Systeme die Häufigkeit der Einkettenringe um etwa 20% erhöhen, sonst aber keinen weiteren systematischen Einfluss zeigen.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes werden nun verwendet, um die klassische Theorie für Struktur und Bildung polymerer Netzwerke zu verallgemeinern. Wie Eingangs dieses Abschnittes erwähnt, können Abweichungen von der Zufälligkeit und der gleichen Wahrscheinlichkeit aller Reaktionen direkt mit einer abgeänderten effektiven Funktionalität der Moleküle beschrieben werden. Diese hängt explizit vom verwendeten System ab und kann deshalb nicht allgemein angegeben werden. Lösungen dieses Problem reduzieren sich im allgemeinen auf numerische Berechnungen für die klassischen Ansätze unter Berücksichtigung der veränderten Funktionalitäten, welche dann wiederum eine Funktion des Reaktionsumsatzes sind. Deswegen wird im folgenden Abschnitt die einzige verbleibende Abänderung der klassischen Theorie hinsichtlich intramolekularer Reaktionen in endlichen Spezies diskutiert.

6.3 Erweiterung der klassischen Theorien hinsichtlich intramolekularer Reaktionen

6.3.1 Verschiebung des Gelpunktes und der Reaktionsumsätze

Aus Gleichung (5.23) folgt, dass die Häufigkeit von Ringen aus zwei Teilketten in einem statistisch vernetzten Netzwerk proportional zu $4\rho/(n_p - 1)$ ist. Der Gelpunkt für diese Systeme ist aber nach Gleichung (6.4) so festgelegt, dass der Erwartungswert für die Zahl der Verzweigungspunkte auf einer Kette eins beträgt. Damit ist die Häufigkeit von Zweikettenringen am Gelpunkt nach Gleichung (5.23) maximal proportional zum inversen Quadrat der mittleren Kettenlänge. Letztere ist aber für statistisch vernetzte Systeme meist deutlich über tausend Monomere. Für diesen Netzwerktyp ist es daher ausreichend, die Verschiebung des Gelpunktes über die Entstehung von Ringen aus einer Kette zu beschreiben. Dagegen ist es für endvernetzte Systeme nach den Ergebnissen des vorausgegangenen Abschnittes nicht ausreichend, nur Ringe aus einer Kette zu diskutieren. Im Folgenden wird deshalb ein allgemeiner Ansatz zur Beschreibung der Gelpunktverschiebung gewählt, der für beide Fälle anwendbar ist.

Dazu wird zunächst wiederum der allgemeine Fall einer zufälligen Copolymerisation eines f -funktionalen Moleküls vom Typ A mit einem g -funktionalen Molekül vom Typ B betrachtet. Analog zur Idee in Gleichung (6.87) oder (6.90) wird der Anteil der Reaktionen berechnet, die bis zum tatsächlichen Gelpunkt $p_{c,real} = \sqrt{p_A p_{B_c}}$ intramolekular erfolgen. Der Reaktionsumsatz an diesem Punkt ist dann die Summe der intermolekularen und intramolekularen Reaktionen. Letztere sind für die Verschiebung des Gelpunktes¹³ Δp_c mit

$$\Delta p_c = p_{c,real} - p_{c,id} \quad (6.106)$$

hinsichtlich des idealen Gelpunkts

$$p_{c,id} = \frac{1}{\sqrt{(f-1)(g-1)}} \quad (6.107)$$

verantwortlich. Der tatsächliche Gelpunkt ist als der Punkt definiert, an dem der Ausdruck $p_A(f_{inter} - 1) \cdot p_B(g_{inter} - 1)$ gleich eins ist, wobei f_{inter} und g_{inter} die effektiven intermolekularen Funktionalitäten bezeichnen, d.h. aus den tatsächlichen intermolekularen Reaktionen bestimmt werden. Am realen Gelpunkt gilt wegen dieser effektiven intramolekularen Funktionalitäten nach Gleichung (6.103) genau $R_i \sim i^{-5/2}$.

¹³Dies folgt aus der gutbegründeten Annahme, dass die Bildung von kurzen Ringen für alle Ketten gleich wahrscheinlich ist. Als weitere Konsequenz ist eine Verschiebung des Vernetzungsgrades ausreichend, um anschließend mit der klassischen Theorie nichtideale Systeme beschreiben zu können.

Mit Gleichung (6.100) wird insbesondere die Abhängigkeit der Einkettenringe R_1 vom Reaktionsumsatz p für jeden möglichen Wert von c_{ext}/c_{int} beschrieben. Dieser allgemeine Fall ist allerdings nur numerisch zu lösen in Analogie zu den folgenden Gleichungen, in denen der wichtige Grenzfall $c_{ext} \gg c_{int}$ für dichte Systeme beschrieben wird. Im Falle einer Copolymerisation erhält man dann direkt

$$R_1(p_c) \approx R_1^* p_{c,real}^2 = R_1^* p_{Ac} p_{Bc} \quad (6.108)$$

mit dem extrapolierten Wert der Einkettenringe R_1^* wie in Abschnitt (6.2.2) beschrieben. Dies ist sogar eine sehr gute Näherung, solange $(1 - p_c)c_{ext} \gg c_{int}$ gilt. Weil immer nur die Reaktion intramolekular erfolgt, die einen Ring schließt, folgt damit für die Verschiebung des Gelpunkts

$$\Delta p_{c,real} \approx \frac{1}{2} R_1^* p_{c,real}^2 \sum_{i=1}^{\infty} i^{-5/2} \approx 0.67 R_1^* p_{c,real}^2 \quad (6.109)$$

unter Berücksichtigung aller möglichen Ringgrößen i am Gelpunkt. Mit Gleichung (6.106) erhält man

$$0.67 R_1^* p_{c,real}^2 - p_{c,real} + p_{c,id} = 0 \quad (6.110)$$

und so für diesen Fall

$$p_{c,real} = \frac{1 - \sqrt{1 - 2.68 \cdot R_1^* \cdot p_{c,id}}}{1.34 \cdot R_1^*}, \quad (6.111)$$

da die andere Lösung für Gleichung (6.110) immer auf $p_{c,real} > 1$ führt. Ein Vergleich mit den vorausgegangenen theoretischen Arbeiten zum Gelpunkt in Abschnitt (6.2) liefert nun sehr interessante Ergebnisse.

Wegen $(f_{inter} - 1)(g_{inter} - 1)p_{Ac}p_{Bc} = 1$ am realen Gelpunkt folgt direkt $R_i \sim i^{-5/2}$. Genau dies ist aber der mathematische Grund, wieso die Summation über eine lineare Sequenz von Ringen wie bei Kilb [151] und Stepto *et al.* [108, 145, 146, 149, 150] qualitativ die richtigen Ergebnisse liefert. Man beachte aber, dass beide einen Exponenten von $-3/2$ anstelle von $-5/2$ verwenden. Dies führt insgesamt zu einem zusätzlichen Faktor von etwa zwei für die Absolutzahlen an Ringen. Abgesehen davon müssen sie wegen des richtigen Ansatzes für die Summation qualitativ alles richtig beschreiben können, insbesondere bei einer Bestimmung von λ als Funktion der inversen Konzentration aller Moleküle $c_{int} + c_{ext}$.

Die Argumentation von Suematsu [152, 153] über eine unendlich konzentrierte Lösung ist mathematisch etwas fragwürdig, da diese Argumentation de facto nur wie eine Näherung $c_{int} \ll c_{ext}$ und nicht mit $c_{int} = 0$ in voller Konsequenz genutzt wird. Der Vorteil seines Ansatzes gegenüber anderen Arbeiten liegt darin, eine Funktion herzuleiten (vgl. Gleichung (39) von [153]), die hinsichtlich des Reaktionsumsatzes integriert werden kann. Aus diesem Ansatz resultiert ebenso $R_i \sim i^{-5/2}$, wie hier mit einer weitaus einfacheren und allgemeineren Herleitung gefunden wurde. Weil aber aus der Näherung $c_{int} \ll c_{ext}$ auch Gleichung (6.108) folgt, kann für diesen wichtigen Fall sehr einfach eine geschlossene Form für den realen Gelpunkt abgeleitet werden, während Suematsu dies über weitere Näherungen und eine Reihenentwicklung durchführen muss.

An dieser Stelle sei noch einmal auf den Unterschied zur klassischen Ratentheorie hingewiesen. Diese argumentiert nicht mit einer bedingten Wahrscheinlichkeit für den rechten Faktor in Gleichung (6.99). Deswegen resultiert in diesem Bild auch z.B.: $R_1 \sim p - \frac{1}{2}p^2$ für eine lineare Homopolymerisation anstelle des entsprechenden Wertes für R_1 in Gleichung (6.100). Für die untersuchten Relativverhältnisse in Abschnitt 6.2.2 ist das aber nicht von Bedeutung, solange $(1 - p_c)c_{ext} \gg c_{int}$ gilt, weil dann nur das Verhältnis der linken Faktoren in Gleichung (6.99) entscheidend ist. Der überzählige Faktor $(1 - p)$ in der klassischen Ratentheorie fällt dann für die Relativverhältnisse einfach weg.

Die theoretische Abschätzung über Gleichung (6.111) kann direkt überprüft werden. Dies ist in Abbildung 6.10 durchgeführt, die die Häufigkeitsverteilung der Ringe aus i Ketten in der Nähe des vermuteten Gelpunktes zeigt. Für alle Netzwerke wurde diese Analyse in Schritten von 2% Reaktionsumsatz durchgeführt.

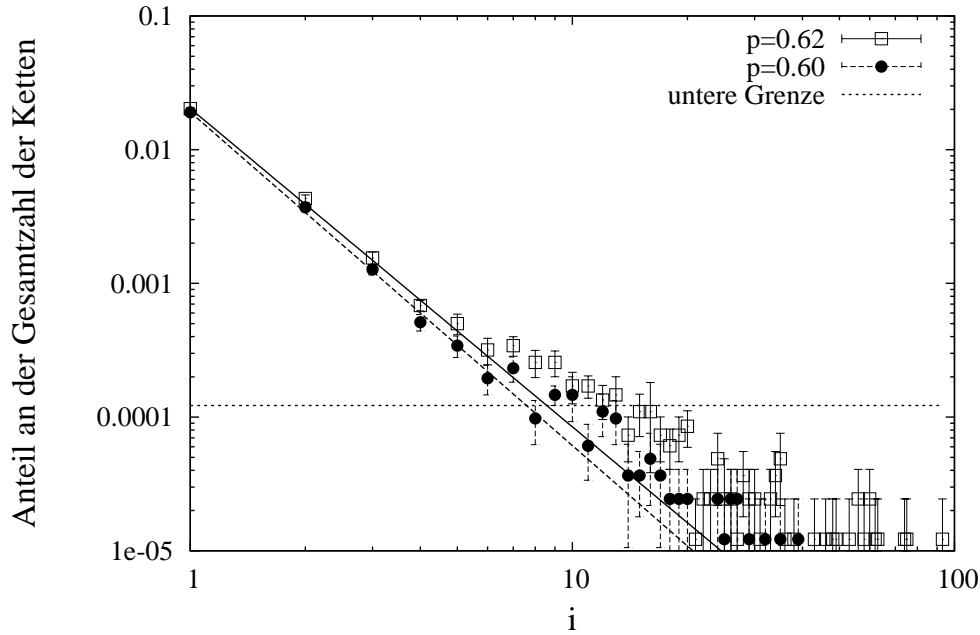


Abbildung 6.10: Häufigkeitsverteilung der Ringe aus i Ketten bei $p = 0.60$ und $p = 0.62$ für die Systeme **N43R4I**. Die horizontale Linie gibt die inverse Zahl der Ketten im System an.

Die Analyse, die am nächsten zum vermuteten Gelpunkt lag, wurde mit einer Funktion $h(i) = a \cdot i^b$ für $i < 5$ angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Insgesamt ergibt sich ein Exponent im Bereich von -2.5 ± 0.1 für die Netzwerke der Dichte **l** und etwa -2.35 ± 0.1 für die Netzwerke der Dichte **h**. Beide Resultate stimmen gut mit der Theorie überein, vor allem wenn man die Wirkung der Näherung $c_{ext} \gg c_{int}$ und die Veränderung der Kettenstatistik für die halbverdünnten Systeme berücksichtigt.

Die inverse Zahl der Ketten in Abbildung 6.10 ist ein Maß für den Punkt, an dem hinsichtlich der Ringbildung ein Einfluss durch die begrenzte Zahl an Ketten erfolgen muss. Geringfügig kann dies am Gelpunkt bei etwa $p = 0.60$ festgestellt werden. Für $p = 0.62$ müssen sich vermehrt auch sehr lange Ringe bilden, da die Dichte des Gels im Gesamtsystem nicht mehr vernachlässigbar ist. In wie weit das von der Größe der Simulation beeinflusst ist, wird an anderer Stelle diskutiert (vgl. Abschnitt 7.2). Insgesamt beschreibt die Theorie des vorausgegangenen Abschnittes die Ringbildung in den Simulationen bis einschliesslich des Gelpunktes. Mit diesen Ergebnissen kann nun der Sol-Gel Übergang genauer betrachtet werden.

Die Ergebnisse der vorausgegangenen Abschnitte zeigten, dass die Bildung kurzer Ringe aus wenigen Ketten

System	$a [10^{-4}]$	b	System	$a [10^{-4}]$	b
N10l	395 ± 13	-2.48 ± 0.08	N10h	279 ± 10	-2.41 ± 0.07
N22l	255 ± 4	-2.46 ± 0.03	N22h	192 ± 5	-2.38 ± 0.08
N43l	191 ± 5	-2.49 ± 0.07	N43h	148 ± 1	-2.25 ± 0.02
N82l	133 ± 1	-2.47 ± 0.01	N82h	99 ± 4	-2.36 ± 0.07
N153l	106 ± 3	-2.57 ± 0.09	N153h	74 ± 7	-2.35 ± 0.17

Tabelle 6.5: Anpassparameter für die Verteilung der Ringe aus i Ketten für die Netzwerke vom Typ **R4** in der Nähe des Gelpunktes.

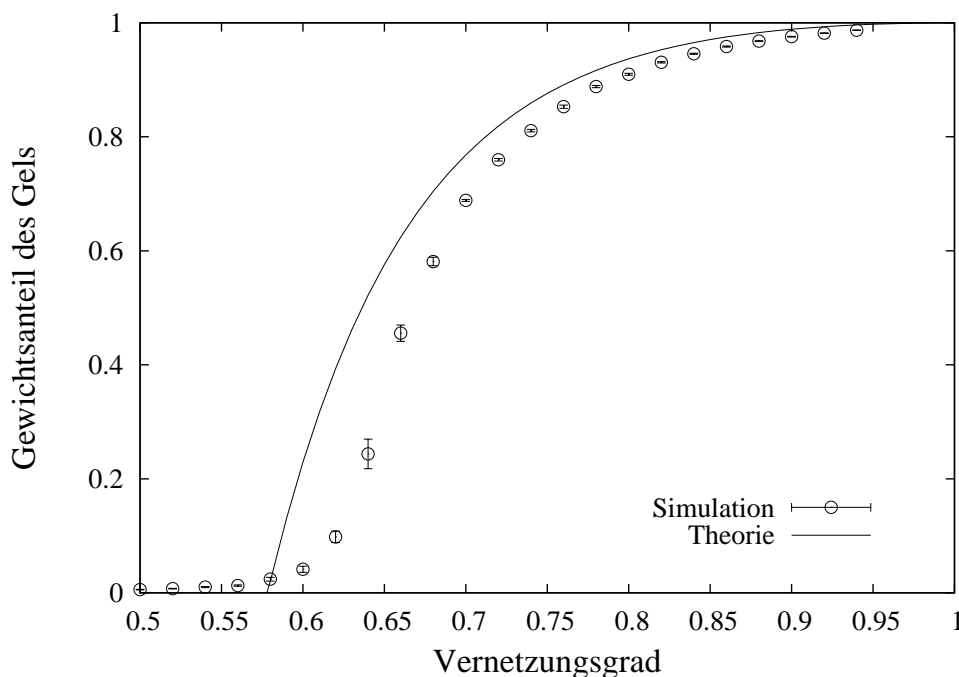


Abbildung 6.11: Der mittlere Gewichtsanteil des Gels für die Netzwerke **N43R4I** als Funktion des Vernetzungsgrades im Vergleich mit der klassischen Theorie.

unabhängig vom Sol-Gel Übergang ist (vgl. Abbildung 6.7). Deswegen sollten prinzipiell alle Resultate in den Bereich nach dem Gelpunkt übertragen werden können. Die Bildung kurzer Ringe bewirkt einer Verschiebung des Gelpunktes, weil die Zahl der intermolekularen Reaktionen im Vergleich zur idealen Theorie reduziert ist. Nach dem Gelpunkt ist dies immer noch der Fall, jedoch nicht mehr mathematisch exakt beschreibbar. Dafür gibt es mehrere Gründe.

Nach dem Gelpunkt ist der Volumenanteil des Gels nicht mehr vernachlässigbar und führt ebenfalls zu intramolekularen Reaktionen. Diese können nicht eindeutig von den intramolekularen Reaktionen getrennt werden, die aus der Bildung kurzer Ringe resultieren. Auch kann wegen der Divergenz der Summe in Gleichung (6.94) die allgemeine Berechnung der Verschiebung des Reaktionsumsatzes wie in Gleichungen (6.106) - (6.111) nicht auf den Bereich nach dem Gelpunkt erweitert werden. Obige Resultate für die Bildung kurzer Ringe und die Verschiebung des Gelpunktes geben aber einen Ansatzpunkt für eine mögliche Näherung.

Abbildung 6.11 zeigt den Gewichtsanteil des Gels für die Netzwerke **N43R4I** als Funktion des Vernetzungsgrades. Zum Vergleich ist die Vorhersage der klassischen Theorie für den Sol-Gel Übergang aus Gleichung (6.74) mit eingetragen. Die Differenz zwischen theoretischem Verlauf und den Ergebnissen der Simulation in Richtung der x-Achse ausgewertet sollte nach allen obigen Ansätzen ein direktes Maß für die Wirkung der überhöhten Zahl an intramolekularen Reaktionen auf den Vernetzungsgrad sein.

Wie Abbildung 6.11 zeigt, wächst der Volumenanteil des Gels unmittelbar nach dem Gelpunkt sehr schnell auf über 50% an. Damit wächst auch der Anteil aller intramolekularen Reaktionen im Gel sehr schnell auf mindestens den gleichen Wert an. Abbildung 6.10 und auch Abbildung 6.7 machen aber klar, dass vor allem der Anteil von Ringen aus mehreren Ketten am Gelpunkt deutlich geringer als der Anteil der Ringe aus einer Kette ist. Damit sind Reaktionen, die zu diesen kurzen Ringen führen, mit zunehmender Zahl an Ketten im Ring sehr schnell gegenüber anderen intramolekularen Reaktionen im Gel vernachlässigbar. Dies führt insgesamt zu folgender Näherung:

Bis zum Gelpunkt gelten die Gleichungen (6.106) - (6.111). Die Verschiebung des Gelpunktes Δp_c ist damit bekannt. Ab dem Gelpunkt wird in einer ersten Näherung die Berechnung von intramolekularen Reaktionen

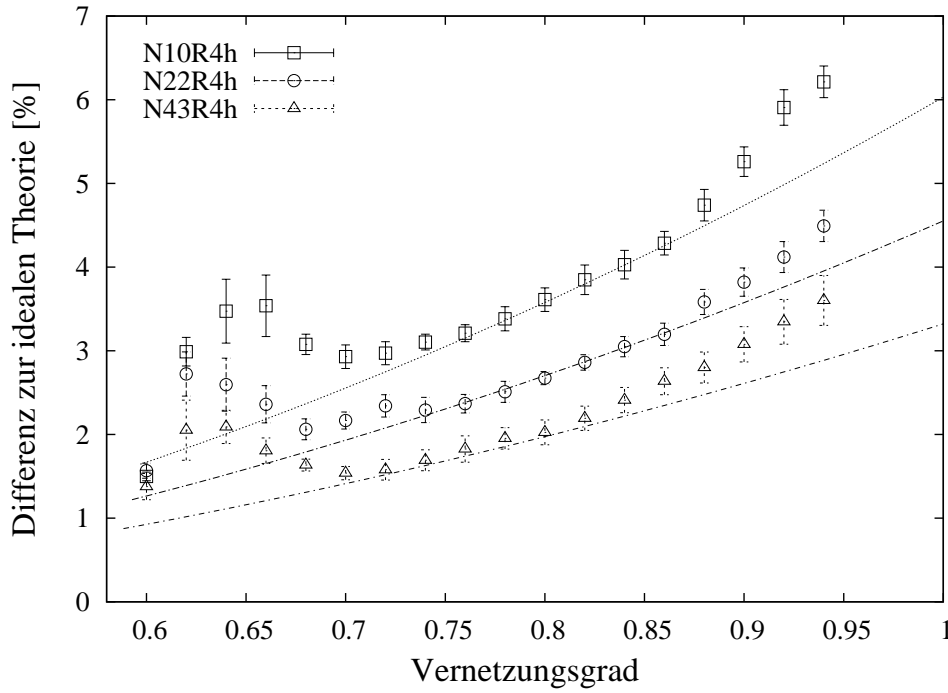


Abbildung 6.12: Vergleich zwischen der Näherung von Gleichung (6.112) und der Verschiebung des Vernetzungsgrades gegenüber der idealen Theorie aus Gleichung (6.74).

auf die Bildung kurzer Ringe auf Ringe aus einer Kette eingeschränkt. Diese werden in Näherung über $R_1(p) = R_1^* p^2$ beschrieben und bilden sich unabhängig von Sol und Gel im Gesamtsystem. Damit ist in Näherung die Verschiebung des Reaktionsumsatzes Δp nach dem tatsächlichen Gelpunkt $p_{c,real}$ über

$$\Delta p = \Delta p_c + (p^2 - p_{c,real}^2) R_1^* \quad (6.112)$$

gegeben. Für statistisch vernetzte Systeme vereinfacht sich die Betrachtung, analog zu obiger Darstellung, weil immer nur Ringe aus einer Kette von Bedeutung sind. Die Verschiebung des Vernetzungsgrades kann so immer aus dem momentanen Anteil dieser Ringe über Gleichung (5.21) berechnet werden, wenn eine Lösung für diese Gleichung bekannt ist.

Diese Näherung wurde exemplarisch an den Systemen **N10R4h**, **N22R4h** und **N43R4h** in Abbildung 6.12 überprüft. Zur Erstellung der Datenpunkte wurde jeweils in Richtung der x-Achse die Differenz zwischen der idealen Theorie und den Simulationsergebnissen als Punkte aufgetragen. Die statistische Schwankung für die Größe des Gels wurde dabei mit berücksichtigt. Für die theoretische Verschiebung wurden die Werte für a_1 aus Tabelle 6.4 mit dem Faktor 1.2 entsprechend Abbildung 6.9 multipliziert und als R_1^* identifiziert. Diese Multiplikation berücksichtigt, dass die Tabellenwerte aus den innersten 50% des Systems gewonnen wurden, der Volumenanteil des Gels aber im Gesamtsystem bestimmt wurde.

Abbildung 6.12 zeigt, dass die Näherung in Gleichung (6.112) in dem Bereich von $0,7 < p < 0,9$ sehr gut die tatsächliche Verschiebung des Vernetzungsgrades erfasst. Unmittelbar nach dem Gelpunkt ergibt sich eine klare Abweichung, die eine weitere, zusätzliche Verschiebung des Gelpunktes bedeutet. Diese zusätzliche Verschiebung ist unabhängig von der Bildung kurzer Ringe, da zu einem späteren Zeitpunkt Gleichung (6.112) die Differenz zur idealen Theorie wieder richtig beschreibt. Eine Erklärung für diesen Effekt wird im folgenden Abschnitt gefunden.

Für die Abweichungen für $p > 0,9$ finden sich in der Literatur zwei mögliche Erklärungen: a) ein Einfluss von Dichtefluktuationen der reaktiven Gruppen im System (vgl. Abschnitt 4.4) oder b) die Bildung von

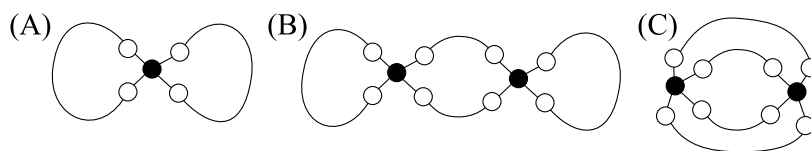


Abbildung 6.13: Beispiele von inerten molekularen Spezies in der schrittweisen Copolymerisation von vierfunktionalen Vernetzern (schwarze Kreise) mit Ketten, die nur an den Enden reagieren können. Die reaktiven Gruppen der Ketten sind als weiße Kreise dargestellt. Polymerkette und Bindungen zwischen den Molekülen werden von Linien symbolisiert.

Makromolekülen, die wegen mehreren intramolekularen Reaktionen inert sind und chemisch nicht mehr an das Gel gebunden werden können (vgl. [65, 66]). Diese würden den Volumenanteil des Sols für hohe Vernetzungsgrade langsamer abnehmen lassen und so zu einer größeren Differenz zwischen Theorie und Simulation führen.

Abbildung 6.13 zeigt die einfachsten inerten Spezies einer schrittweisen Copolymerisation von vierfunktionalen Vernetzern mit Ketten, die nur an den Enden reagieren können. Die Häufigkeit dieser Spezies wurde bereits von Leung und Eichinger [65, 66] für statische Simulationen (vgl. Abschnitt 6.2) untersucht. Für Spezies (A) ermittelten sie einen Gewichtsanteil von etwa 0.16% für Systeme, die in etwa vergleichbar mit den Netzwerken **N10R4h** dieser Arbeit sind. Für die Netzwerke **N10R4h** konnte ein Gewichtsanteil von $0.10 \pm 0.01\%$ ermittelt werden, für die Spezies (B) und (C) lag dieser Anteil jeweils unter 0.05%. Die Unterschiede in Abbildung 6.12 sind damit zu groß, um über inerte Spezies erklärt zu werden. Dichtefluktuationen der reaktiven Gruppen können dies aber erklären. Wie schon in Abschnitt 4.4 gezeigt, sind diese Einflüsse aber nur qualitativ zu beschreiben.

Die Näherung in Gleichung (6.112) bietet zusammen mit dem Resultat in Gleichung (6.111) eine bequeme Möglichkeit, die Ergebnisse realer Systeme mit der idealen Theorie zu vergleichen, sofern lediglich die Bindungen zwischen den Molekülen für die Ergebnisse ausschlaggebend sind und nicht unmittelbar nach dem Gelpunkt analysiert wird. Für einen Vergleich muss nur der tatsächliche Vernetzungsgrad in den entsprechenden Wert für den idealen Vernetzungsgrad umgerechnet werden. Damit ist die Kaskadentheorie für die Molekulargewichtsverteilungen (Gleichung (6.31) - (6.47)) direkt anwendbar, ohne den Umweg über die Näherung in Gleichungen (6.48) und (6.49) gehen zu müssen. Die Berechnungen für das Sol nach dem Gelpunkt und für die allgemeinen Mittelwerte der Molekulargewichte sowie die Abschätzung für das aktive Material und Entanglements in Gleichungen (6.60) bis (6.82) können ebenfalls (mit einer gewissen Einschränkung unmittelbar nach dem Gelpunkt) nach Transformation des Vernetzungsgrades direkt übernommen werden.

Im folgenden Abschnitt wird dies exemplarisch auf die mittleren Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung für das Sol einer schrittweisen Copolymerisation angewendet. Dabei findet sich auch eine Erklärung für das starke Abweichen zwischen der theoretischen und tatsächlichen Größe des Gels unmittelbar nach dem Gelpunkt.

6.3.2 Molekulargewichtsverteilungen

Zunächst wird für vierfunktionale schrittweise Copolymerisationen die Gewichtsverteilung einzelner molekularer Spezies betrachtet. Für den Spezialfall einer Homopolymerisation von f -funktionalen Molekülen ist die Theorie bereits mit Gleichung (6.16) formuliert. Mit Abbildung 2.4 und den Ergebnissen für die Übergangsraten der Kettenenden einer schrittweisen Copolymerisation in Tabelle 4.1 kann diese Theorie direkt angewendet werden. In guter Näherung ist für eine Copolymerisation eine Kette mit der Wahrscheinlichkeit p^2 eine Verbindung zwischen zwei Vernetzern, weil dafür zwei Reaktionen nötig sind. Homopolymere reagieren direkt miteinander, die Zahl der Verbindungen zwischen den Verzweigungspunkten ist also proportional zu p . Wenn für die Analyse einer schrittweisen Copolymerisation nur die Zahl der Vernetzer in

einem x-Baum ausgewertet werden, dann entspricht dies genau der Zahl der Monomere in einem x-Baum einer Homopolymerisation nach Transformation von p^2 zu p . Im Folgenden wird zur Vereinfachung beides kurz als x-Baum oder x-mer bezeichnet.

Abbildung 6.14 oben vergleicht die Ergebnisse der Simulationen **N10R4h**, die einen sehr hohen Anteil an Ringen aus kurzen Ketten besitzen, mit der idealen Theorie und der analog zu oben korrigierten Theorie. Für kleine molekulare Spezies mit $x \leq 4$ führt die Korrektur zu einer deutlich verbesserten Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen. Für hohe Vernetzungsgrade $p > 0.8$ verlangsamen sich die Reaktionen an kleinen molekularen Spezies deutlich stärker als von der Theorie vorhergesagt. Diese Verlangsamung ist größer als die Bildung von inerten Spezies, die im Falle $x = 1$ bei etwa 0.1% liegt, und kann über Dichtefluktuationen der reaktiven Gruppen erklärt werden. Größere molekulare Spezies mit $x \geq 7$ erscheinen für Vernetzungsgrade nach dem Gelpunkt bei etwa $p = 0.6$ gegenüber der korrigierten Theorie deutlich überhöht. Unmittelbar nach dem Gelpunkt dominieren aber immer noch Ringe aus einer Kette die Ringbildung aus kurzen Ketten, wie aus Abbildung 6.10 ersichtlich ist. Ringbildung einer Kette ist unabhängig von Sol oder Gel oder allgemein der Größe der Moleküle (siehe oben). Ringbildung kann also für diese zusätzliche Überhöhung nicht verantwortlich gemacht werden. Weil eine Spezies mit beispielsweise $x = 7$ für diese Systeme eine verzweigte Struktur mit durchschnittlich etwa 40 Monomeren Länge ist, sollten Randeffekte ebenfalls erst für Moleküle mit $x > 20$ eine Rolle spielen. Aus den bisherigen Ergebnissen ist diese Überhöhung also nicht erklärbar. Abbildung 6.14 unten zeigt aber, dass diese Überhöhung für Systeme aus längeren Ketten fast nicht erkennbar ist. Der Grund dafür muss daher in der Kettenlänge des Systems liegen, und nicht direkt bei ringbildenden Reaktionen. Abweichungen in der Gewichtsverteilung der Spezies werden im Gewichtsmittel M_w der Molekulargewichte aufsummiert. Zum Verständnis der Überhöhung in Abbildung 6.14 werden diese nun analysiert.

Die allgemeine Beschreibung des Zahlen- und Gewichtsmittels des Molekulargewichts erfolgte bereits in Gleichung (6.65) und (6.66) und kann direkt auf die schrittweise Copolymerisation von f -funktionalen Vernetzern mit linearen Ketten angewendet werden. Zur Vereinfachung wurden für die Berechnung das Gewicht eines Vernetzers und das Gewicht jedes Monomers auf eins gesetzt. Man beachte, dass ab dem Gelpunkt diese Auswertung nur für das Sol vorgenommen werden darf und deshalb auf den Reaktionsumsatz im Sol umgerechnet werden muss (vgl. Gleichungen (6.75) - (6.77)). Da Ringbildung unabhängig voneinander im Sol und Gel auftritt, ist dafür keine weitere Anpassungen der Transformation in Gleichung (6.112) nötig. Damit die Ergebnisse der Simulationen unabhängig von einem möglichen Gelpunkt ermittelt werden, wurde zur Berechnung von M_n und M_w für alle Vernetzungsgrade das größte Molekül im System weggelassen. Dies führt lediglich zu einer vernachlässigbar geringen Erniedrigung der simulierten Werte für M_n und M_w unterhalb des Gelpunktes. Die Lage des Gelpunktes ist davon aber nicht betroffen.

Abbildung 6.15 oben zeigt die Ergebnisse für die Netzwerke **N10R4h** aus Abbildung 6.14 oben. Es ist klar zu erkennen, dass die korrigierte Theorie (Linien) im Vergleich mit der idealen Theorie (gepunktete Linien) die Ergebnisse zwar besser beschreibt, aber immer noch eine deutliche Differenz zwischen Theorie und Simulation besteht. Unterhalb des theoretischen Gelpunktes bei einem Vernetzungsgrad von knapp 0.6 stimmt das Zahlenmittel M_n hervorragend mit der korrigierten Theorie überein. Damit beschreibt bis zum Gelpunkt die Theorie der Ringbildung die Verschiebung des Vernetzungsgrades korrekt. Eine negative Steigung für M_n zeigt an, dass im System bereits eine dominierende Komponente vorliegt. Dies ist nach Auswertung der Daten bei $p = 0,614$ der Fall und somit um etwa 0,02 gegen die korrigierte Theorie und um etwa 0,037 gegen die ideale Theorie verschoben. Im Bereich $0,6 < p < 0,7$ liegt eine deutliche Überhöhung zur Theorie vor. Damit sind in diesem Bereich im Mittel die Moleküle im Sol um etwa 20% größer als von der Theorie vorhergesagt. Für $0.7 < p < 0.9$ bleibt der Mittelwert der Moleküle im Sol geringfügig größer als von der Theorie vorhergesagt, ab $p > 0.9$ sorgen Dichtefluktuationen der reaktiven Gruppen dafür, dass auch einige verbleibende größere Moleküle nicht an das Gel gebunden werden.

Das Gewichtsmittel der Moleküle M_w liefert noch zusätzliche Aussagen über die Größenverteilung der Moleküle im Sol. Das Maximum von M_w liegt in der Nähe von $p = 0.66$ und damit um etwa 0.08 gegenüber dem idealen Gelpunkt verschoben. An dieser Stelle ist der Messwert in etwa das sechsfache des korrigierten theoretischen Wertes, obwohl M_n nur um etwa 20% von der Theorie abweicht. Damit müssen vor allem sehr viele sehr große Moleküle immer noch Teil des Sols sein, obwohl sie schon nach der Theorie mit dem Gel

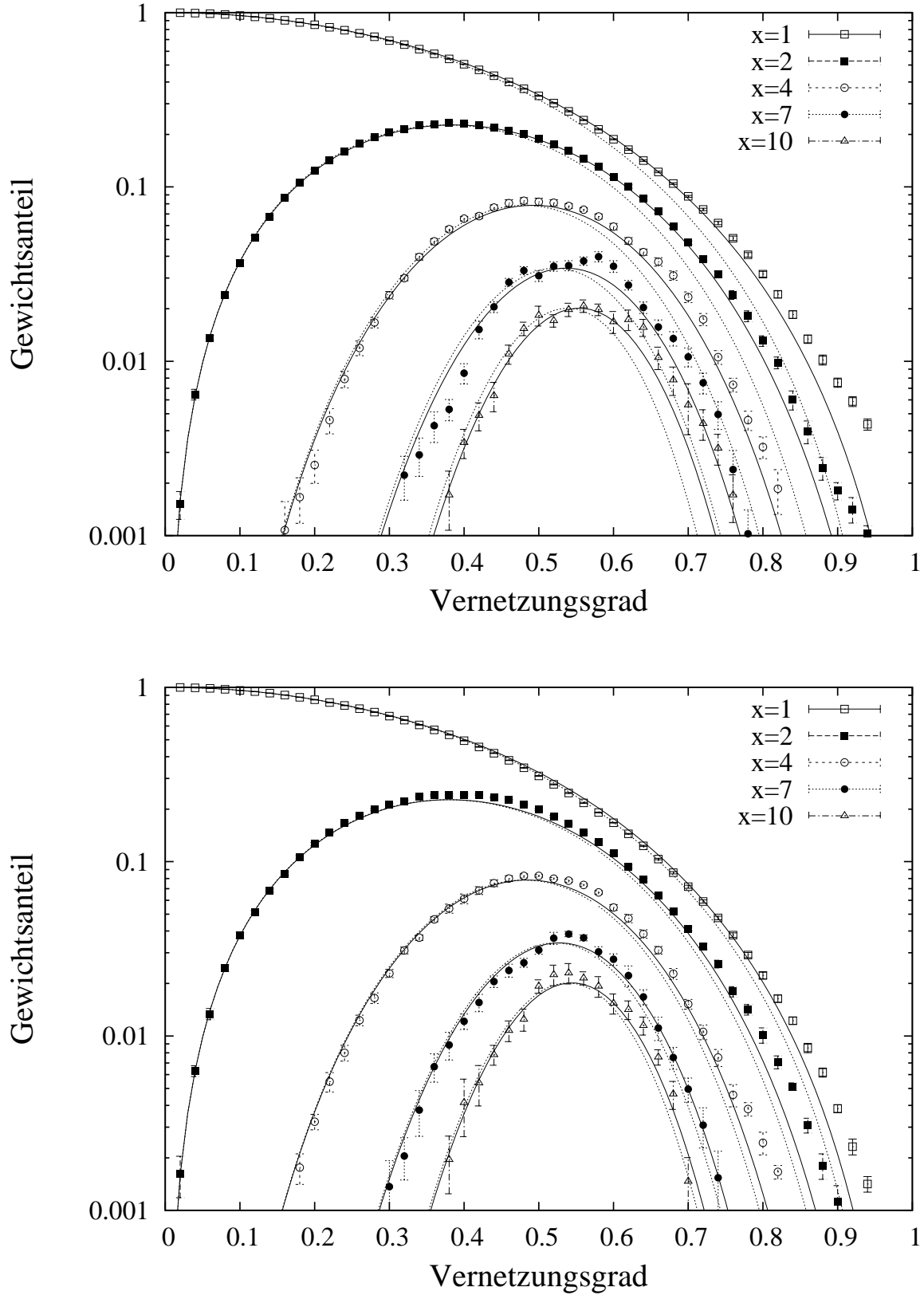


Abbildung 6.14: Molekulargewichtsverteilung von Vernetzern in x-Bäumen für die schrittweisen Copolymerisationen **N10R4h** (oben) und **N82R4h** (unten). Die gepunkteten Linien beschreiben die Theorie aus Gleichung (6.16) nach Transformation von p zu p^2 . Die durchgezogenen Linien zeigen die Theorie nach zusätzlicher Korrektur über Gleichung (6.111) vor dem Gelpunkt und nach dem Gelpunkt über Gleichung (6.112) wie im vorausgegangenen Abschnitt beschrieben.

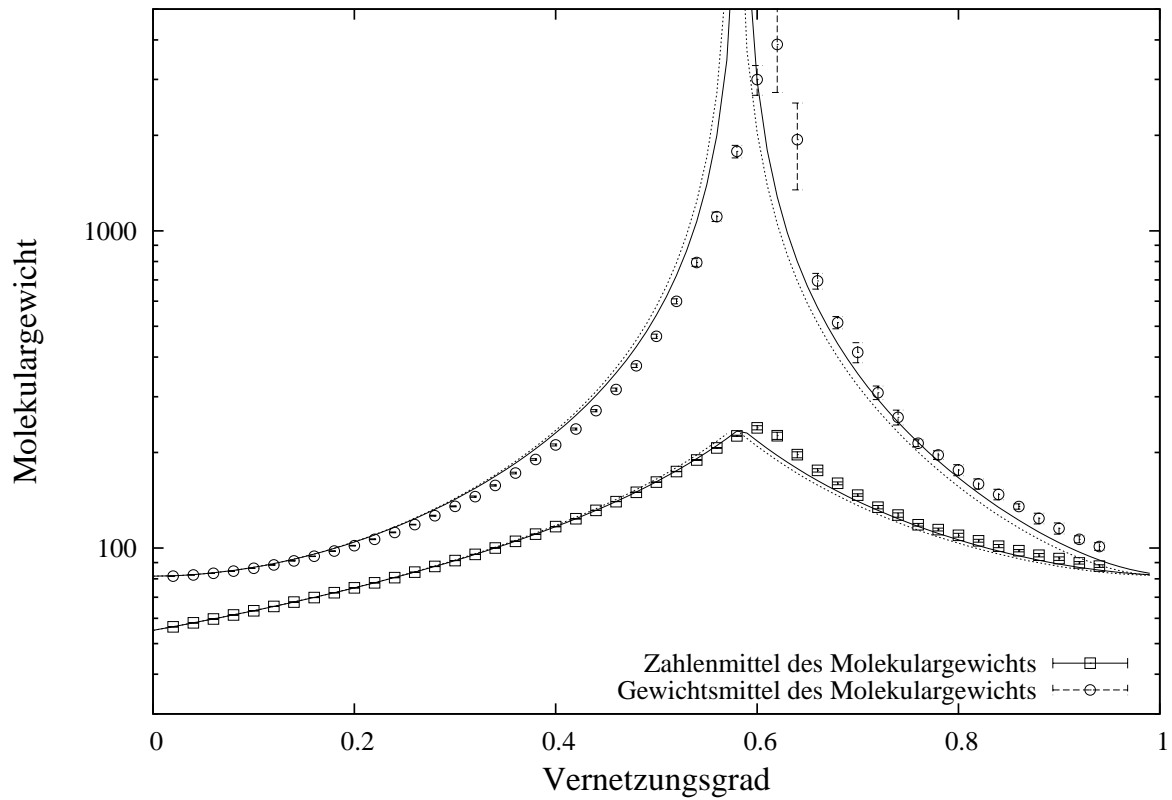
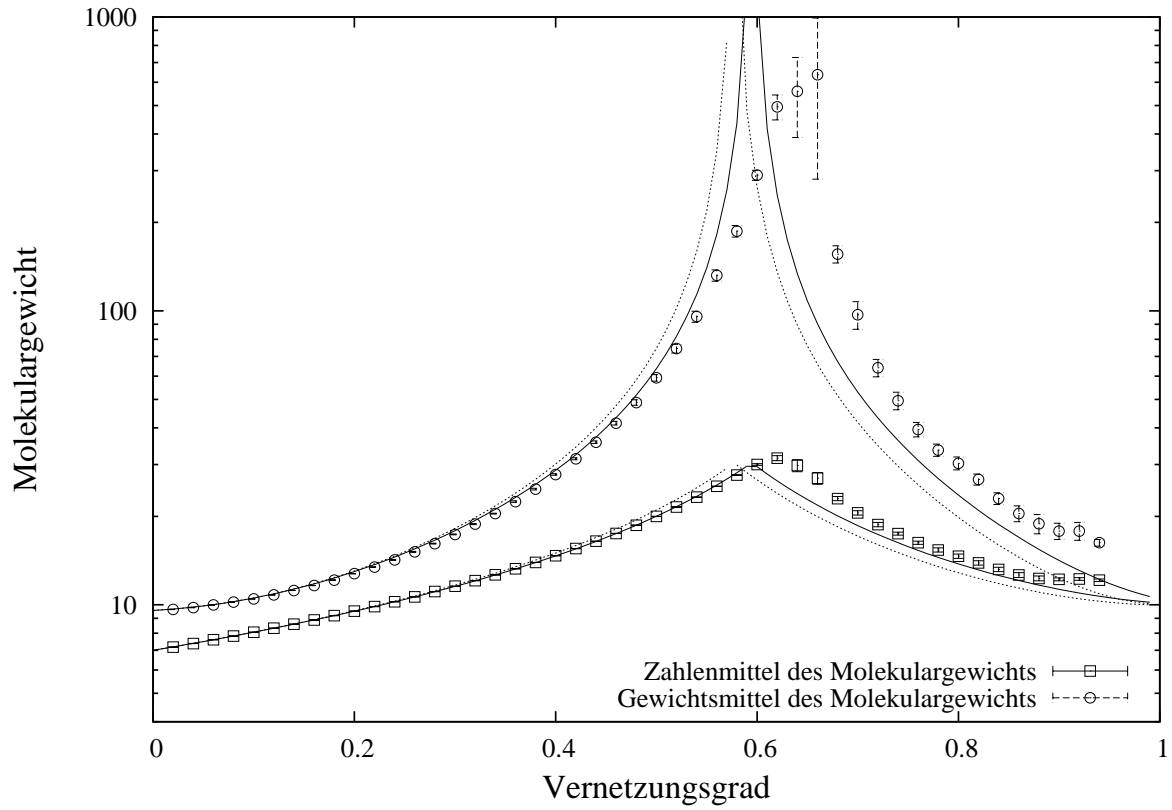


Abbildung 6.15: Zahlenmittel M_n und Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts für die Systeme **N10R4h** (oben) und **N82R4h** (unten). Die ideale Theorie (gepunktete Linie) aus den Gleichungen (6.65) und (6.66) ist im Vergleich mit der analog zu Abbildung 6.14 korrigierten Theorie (Linien) und den Resultaten aus der Simulation dargestellt.

verbunden sein sollten. Umgekehrt gilt aber auch, dass im Bereich vor dem Gelpunkt M_w langsamer wächst als von der Theorie vorhergesagt. Damit wachsen große Moleküle geringfügig langsamer als kleine. Nach dem gemessenen Gelpunkt bleibt ein deutlicher Unterschied zwischen Theorie und Simulation erhalten, der ebenfalls bedeutet, dass große Moleküle langsamer abgebaut werden, als von der Theorie vorhergesagt. Diese Beobachtungen sind von großer Bedeutung, da meist über rheologische Messungen, in denen M_w direkt zugänglich ist, auf die Lage des Gelpunktes und in einem zweiten Schritt auf die Anzahl der ringbildenden Reaktionen bis zum Gelpunkt geschlossen wird. In keiner Simulation fällt aber das Maximum von M_w mit dem Maximum von M_n oder dem hinsichtlich Ringbildung korrigierten Gelpunkt zusammen. Man beachte auch, dass die Ergebnisse der Simulation kein Artefakt von nichtperiodischen Rändern oder finite size sein können: Wegen der konstanten Zahl an Ketten im System wächst die Bedeutung dieser Effekte proportional zu $N^{1/3}$ und ist so kontraproduktiv zu den gemessenen Abweichungen. Als Konsequenz dieser Effekte ist die ideale Theorie am Gelpunkt und später nur eingeschränkt gültig. Im Folgenden wird sich zeigen, dass dies eine sehr einfache und offensichtliche Ursache besitzt.

In der idealen Theorie wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion eines beliebigen Moleküls proportional zu seiner Größe ist. Insbesondere ist dies auch für die Gelkomponente der Fall. Damit reagieren bevorzugt große Moleküle miteinander und mit dem Gel. Dieser theoretische Ansatz setzt aber voraus, dass diese Reaktionen immer möglich sind. Mit den Annahmen der klassischen Theorie ist das Gel überall gleichmäßig verteilt und jedes Molekül besitzt unabhängig vom Ort des Moleküls die gleiche Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion mit dem Gel. In der Realität kann ein Molekül aber nur dann mit dem Gel reagieren, wenn ein reaktiver Teil des Gels räumlich benachbart ist. Diese ideale Annahme kann sehr leicht mit der Simulation verglichen werden: Die ideale Theorie ist nur dann anwendbar, wenn das Gel kurz nach dem Gelpunkt die Simulationsbox so gleichmäßig ausfüllt, dass für jedes Molekül diese Voraussetzung erfüllt ist.

In Abbildung 6.16 ist die Gelkomponente für zwei ausgewählte Systeme unmittelbar nach dem Gelpunkt in hellgrauer Farbe dargestellt. Dunkelgrau ist zudem jeweils das zweitgrößte Molekül in der Simulation abgebildet. Das obere Bild zeigt ein repräsentatives System vom Typ **N10R4h**. Das Gel stellt in dieser Abbildung 10,2% des Polymers, die zweitgrößte Komponente noch 7,3%. Wie gut zu sehen ist, nimmt das Gel nur einen Teil der Simulationsbox ein, der Rest wird von anderen Molekülen besetzt, insbesondere vom zweitgrößten Molekül. Es können aber nur Moleküle, die in räumlichem Kontakt mit dem Gel sind, mit diesem reagieren. Die Annahmen der idealen Theorie sind daher nicht erfüllt: Mehrere große Moleküle konkurrieren weiter um die Vorherrschaft im System, solange bis ein Makromolekül den größten Teil des Raumes nahezu ausfüllt. Bei $p = 0.7$ sind in etwa 70% des Polymers Teil des Gels. Ab diesem Zeitpunkt werden die Annahmen der idealen Theorie in Näherung wieder gültig.

Abbildung 6.16 unten zeigt ein repräsentatives Netzwerk des Typs **N82R4h**. In diesem Fall stellt das Gel 8,5% des Polymers, die zweitgrößte Komponente 4,8%. Ebenso wie oben sind Bereiche zu erkennen, in denen eines dieser Moleküle dominiert, genauso sind aber auch Bereiche zu erkennen, in denen sich beide Moleküle wechselseitig durchdringen, ohne dass eine chemische Bindung zwischen beiden besteht. Ein großer Teil des Volumens ist zudem immer noch nicht vom Gel erreicht, allerdings ist die Verteilung des Gels im System besser als im oberen Bild, obwohl im unteren Bild der Volumenanteil des Gels und der Vernetzungsgrad geringer sind. Die Unterschiede zwischen der räumlichen Anordnung der Ketten und Vernetzer in beiden Systemen erklären sich direkt aus der unterschiedlichen Kettenlängen und Netzpunktdichten. Genau dies ist aber ein Thema des folgenden Kapitels.

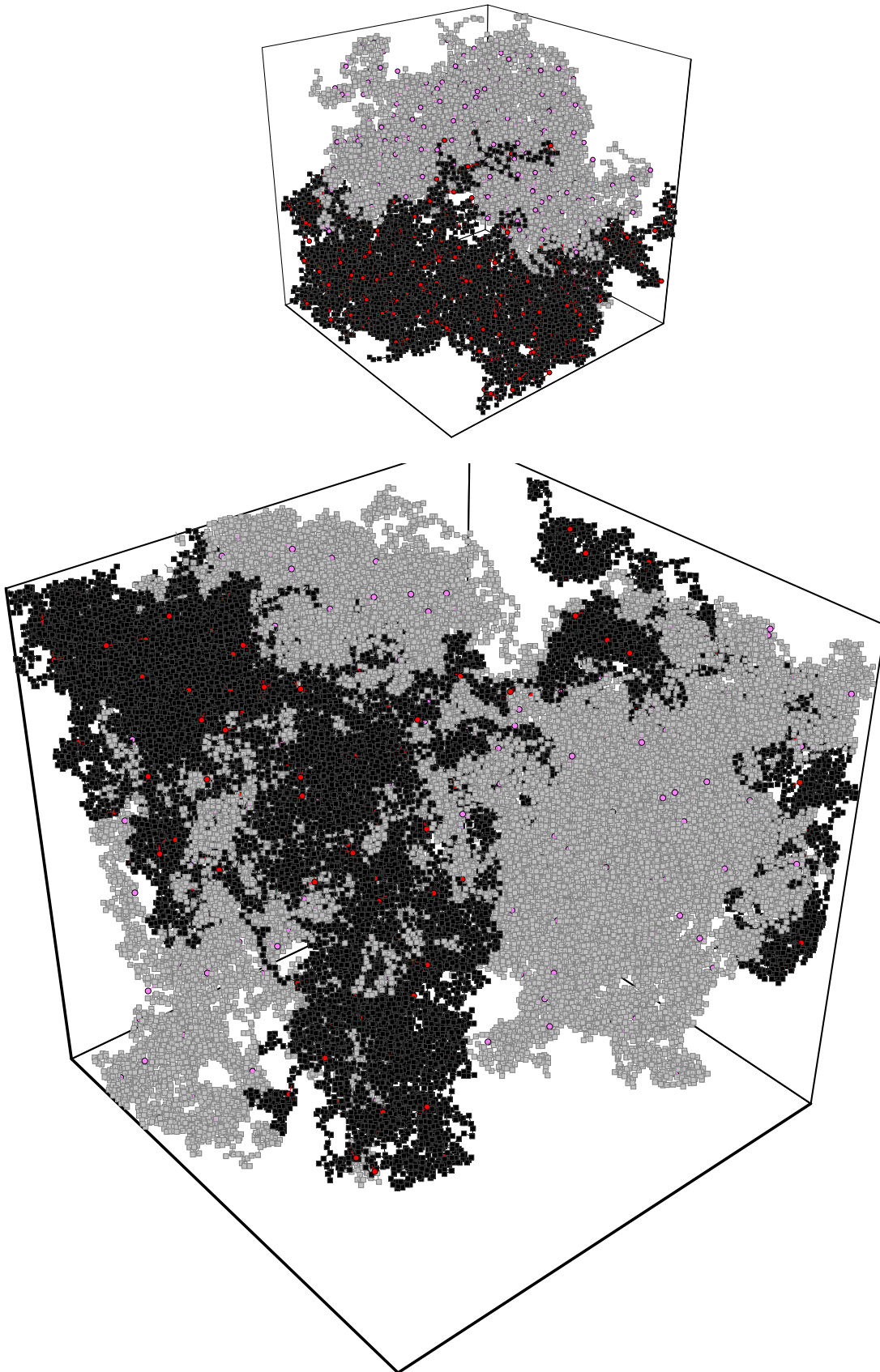


Abbildung 6.16: Konformation der beiden größten molekularen Spezies unmittelbar am Gelpunkt. Die Monomere der Gelkomponente sind hellgrau, die Monomere des größten Moleküls im Sol dunkelgrau eingefärbt, die Vernetzer jeweils rosa oder rot. Die Abbildung zeigt im gleichen Maßstab oben ein System **N10R4h** bei $p = 0.62$ und unten ein System **N82R4h** bei $p = 0.6$, beide Male unmittelbar nach dem Gelpunkt, der aus der Zahl der ringbildenden Reaktionen ermittelt wurde.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst die klassische Theorie von Flory, Stockmayer, Gordon, Dusek, Miller und Macosko einheitlich dargestellt sowie hinsichtlich Anwendbarkeit und Gemeinsamkeiten diskutiert. Für den Idealfall an zufälligen Reaktionen wurden der Gelpunkt, die effektive Funktionalität, das Zahlenmittel und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, die Gewichtsverteilungen einzelner molekularer Spezies, der Gewichtsanteil von Sol und Gel sowie die Konzentration aktiver oder effektiver Netzpunkte und aktiver Entanglements im Netzwerk berechnet.

Nach einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Abweichungen von der idealen Theorie wurde eine neue Methode zur Verallgemeinerung der klassischen Theorie vorgestellt. Dabei konnte gezeigt werden, dass vorausgegangene Ansätze Spezialfälle der Theorie dieser Arbeit sind. Die vorgestellte Form der Theorie ist zudem anwendbar auf beliebige Polymerisationsreaktionen, insbesondere lineare Polymerisationen, bei denen ringförmige Strukturen direkt analysiert werden können. Die wichtigsten Resultate können folgendermaßen zusammengefasst werden:

Die relative Rate für die Bildung von Ringen aus i Ketten ist proportional zu $i^{-3/2}$ in Übereinstimmung mit der Ratentheorie. Kombiniert man dieses Ergebnis mit dem Ansatz von Stepto, bei dem Reaktionen proportional zur lokalen Dichte der Reaktanden sind, so erhält man im Grenzfall $c_{ext} \gg c_{int}$ die Theorie von Suematsu und findet in diesem Fall für die Größenverteilung R_i der Ringe aus i Ketten $R_i \sim i^{-5/2}[(f-1)(g-1)p_A p_B]^{i-1}$ für den allgemeinen Fall einer schrittweisen Copolymerisation eines f -funktionalen Moleküls A mit einem g -funktionalen Molekül B . Mit dem gleichen Ansatz kann auch gezeigt werden, dass die Dichte von Ringen aus einer Kette in Netzwerken, die sich nur durch die Kettenlänge N unterscheiden, proportional zu $N^{-1/2}$ ist. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit allen bisherigen Simulationen zur Ringbildung in polymeren Netzwerken sowie experimentellen Ergebnissen für die Ringbildung in linearen Polymerisationen.

Bis zum Gelpunkt können Abweichungen zur idealen Theorie über eine Verschiebung des Vernetzungsgrades errechnet werden, die sich aus der Zahl der intramolekularen Reaktionen ergibt. Ab dem Gelpunkt sind genaue Verfahren aus mathematischen Gründen nicht mehr möglich, eine Beschreibung ist nur noch in Näherung durchführbar. Insbesondere am Gelpunkt zeigt sich dabei, dass die ideale Theorie wegen der räumlichen Anordnung der Moleküle nicht gültig sein kann: vor allem für große molekulare Spezies in Systemen aus kurzen Ketten finden sich deutliche Abweichungen. Diese führen dazu, dass bei einer Bestimmung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes M_w im Sol die Lage des Gelpunktes hinsichtlich des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n überschätzt wird. Letzteres liegt aber immer noch geringfügig über der Gelpunktverschiebung, die aus der Bildung inaktiver Ringe resultiert.

7 Charakterisierung der konnektiven Struktur

In den bisherigen Kapiteln wurden vor allem der Vernetzungsprozess und die strukturelle Entwicklung eines Netzwerkes beschrieben. In den folgenden Kapiteln wird sich das Augenmerk weiter auf die makroskopischen Eigenschaften richten und es wird versucht, theoretische Ansätze zu deren Beschreibung zu überprüfen. Die grundlegenden Modelle eines Phantom- oder eines affinen Netzwerkes [42]-[51] berücksichtigen nur die chemischen Reaktionen zwischen den Molekülen, um eine Abschätzung für die Eigenschaften des Netzwerkes zu gewinnen. In späteren Netzwerkmodellen [157]-[164] wird meist eines dieser grundlegenden Modelle um zusätzliche Faktoren erweitert, die aus der Topologie der Netzwerke resultieren.

Diese Unterteilung findet sich auch in den folgenden Kapiteln: Während hier die konnektive Struktur hinsichtlich der grundlegenden Netzwerktheorien entwickelt wird, beschäftigt sich das folgende Kapitel mit der topologischen Struktur der Netzwerke. Den Abschluss dieser Arbeit bildet schließlich ein direkter Test der Konzepte oben genannter Theorien mit geeigneten Computersimulationen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen der vorausgegangenen Kapitel und der erweiterten klassischen Theorie zeigt direkt, dass viele Eigenschaften von zufälligen Netzwerken auch für polymere Netzwerke gelten. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird man aber sehen, dass dies wegen der unendlichen Dimensionalität zufälliger Netzwerke nur auf einer sehr kurzen Längenskala gelten kann. Dieses Resultat wird im zweiten Abschnitt genutzt, um ein Modell zur Beschreibung der räumlichen konnektiven Struktur abzuleiten. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels erfolgt ein Rückgriff auf den Zyklenrang, der in den grundlegenden polymeren Netzwerkmodellen (vgl. Abschnitt 9.1) der jeweils einzige Strukturparameter ist. Dieser Parameter wird für verschiedene Netzwerkstrukturen errechnet, und damit im Vergleich dazu abstrakt der geschätzte Modul unterschiedlicher konnektiver Strukturen diskutiert.

7.1 Die zufällige räumliche Natur polymerer Netzwerke

Für einen Vergleich von polymeren mit zufälligen Netzwerken sind zwei wichtige Unterschiede vorauszuschicken. Für zufällige Netzwerke ist der Vernetzungsgrad p^* definiert als der Prozentsatz der möglichen verschiedenen paarweisen Bindungen im System und hängt daher explizit von der Größe des Systems ab¹. Bei polymeren Netzwerken hängt dagegen die maximale Zahl der Bindungen eines Moleküls von dessen Funktionalität ab und ist im Normalfall wesentlich geringer als die Zahl der Moleküle im System. Dieser Unterschied manifestiert sich in der Auswahlmenge für die jeweilige Binomialverteilung zur Beschreibung der Reaktionen und so in den Möglichkeiten für die konnektive Struktur. Der zweite Unterschied liegt im Auswahlkriterium für eine Reaktion: Während für zufällige Netzwerke alle möglichen Reaktionen gleich wahrscheinlich sind, müssen in einem polymeren Netzwerk die Reaktanden räumlich benachbart sein. Dieser Aspekt wird im Folgenden genauer untersucht, weil die ideale Theorie für polymere Netzwerke genau diese Tatsache vernachlässigt.

Dazu wird noch einmal allgemein das Prinzip einer Reaktion betrachtet. In den Abschnitten 5.3 und 6.3.1 wurde zur Berechnung intramolekularer Reaktionen jeweils die Zahl der Bindungen zwischen den reaktiven Gruppen und die Verteilung der Kettenenden als Funktion dieser Bindungen benötigt. Für intermolekulare Reaktionen wurde eine statistische Beschreibung gewählt. Diese statistische Beschreibung ist formal äquivalent mit der Beschreibung eines zufälligen Netzwerks, solange die Beschränkung durch die maximale Funktionalität nicht bedeutend ist. Betrachtet man den statistischen Ansatz von Flory in Gleichung (6.1), so

¹Für ein System aus V Punkten kann jeder Punkt maximal $V - 1$ Bindungen besitzen.

sieht man direkt, dass mit der Zahl der Generationen i die Zahl der Moleküle einer Generation exponentiell wächst, weil für jede Generation die Zahl der Vorgänger mit einem Faktor multipliziert wird. Wenn man nun vereinfachend annimmt, dass die Teilchen der i -ten Generation genau i Längeneinheiten vom Ursprung entfernt sind, so wächst die Zahl der Teilchen als Funktion des Abstandes ebenfalls exponentiell. In einem d -dimensionalen Raum wächst aber das Volumen als Funktion des Abstandes i proportional zu i^d und damit langsamer als exponentiell. Daraus folgt direkt, dass zufällige Netzwerke ∞ -dimensional sein müssen (vgl. Abschnitt 2.2.2). Dies steht aber in deutlichem Widerspruch zur dreidimensionalen Realität eines polymeren Netzwerkes.

Diese Überlegung kann man auch benutzen, um eine kritische Längenskala in einem polymeren Netzwerk zu definieren, bei der die ideale Theorie nicht mehr gültig sein kann. Diese Längenskala wird durch den Punkt definiert, in dem der dreidimensionale Raum nicht mehr genügend Platz für das freie Entstehen einer idealen verzweigten Struktur bietet. Dazu betrachtet man als einfachstes Beispiel ein Netzwerk, das aus einer f -funktionalen Homopolymerisation entstanden ist und notieren hier zunächst kurz f statt pf unter der Annahme eines hohen Vernetzungsgrades. V_A bezeichne dabei das Volumen eines Moleküls A und R den Radius eines beliebigen kugelförmigen Ausschnittes des Systems. Mit der Annahme einer homogenen Dichte ist die Zahl der Moleküle in dieser Kugel proportional zu R^3 . Es bezeichne d_l den Erwartungswert für die Abstände der Schwerpunkte zweier vernetzter Moleküle vom Typ A . Im Folgenden wird wieder eine Gaußsche Statistik für die Konformationen der Moleküle angenommen. Mit dieser Näherung ist der Erwartungswert für den Schwerpunktsabstand der beiden jeweils letzten Moleküle einer Kette von i Molekülen gleich $d_l i^{1/2}$. Nach Gleichung (6.1) und Abbildung 6.1 sind in der i -ten Generation genau $f(f-1)^{i-1}$ Moleküle vorhanden. Damit befindet sich in Näherung mindestens die Hälfte² der $1 + \sum_{n=1}^i f(f-1)^{n-1}$ Moleküle bis einschließlich der i -ten Generation in einer Kugel vom Radius $d_l i^{1/2}$. Diese Kugel ist von der Struktur vollkommen ausgefüllt, wenn

$$\left(1 + \sum_{n=1}^i f(f-1)^{n-1}\right) V_A/2 = 4/3 \cdot d_l^3 i^{3/2} \pi. \quad (7.1)$$

Obige Gleichung gibt eine kritische Obergrenze i_c für den Punkt an, ab dem die klassische Theorie für polymere Netzwerke und die Theorie zufälliger Netzwerke nicht mehr gültig sein können, weil reale Polymere eine endliche Ausdehnung besitzen, und sich räumlich nicht überlappen können. Gleichzeitig wird damit aber auch eine minimale Längenskala definiert, die in einer Simulation erreicht werden muss, um auf die makroskopischen Eigenschaften eines polymeren Netzwerkes schließen zu können. Für die Simulationen dieser Arbeit kann man das wie folgt abschätzen:

Dazu wird als Beispiel die schrittweise Copolymerisation eines f -funktionalen Vernetzers mit einer Kette aus N Monomeren betrachtet. Auf obige Homopolymere angewandt (vgl. Abbildung 2.4) und unter Berücksichtigung der Darstellung der Monomere in der Simulation bestehen die äquivalenten f -funktionalen Homopolymere aus $2N + 1$ Monomeren. Jedes dieser Monomere besetzt genau acht Gitterplätze. Effektiv sind dies aber bei einer Belegungsdichte von beispielsweise 0.6 im Gitter in etwa 13 Plätze je Monomer. Zur Vereinfachung betrachte man hier nur die i -te Generation. Diese besteht aus $f(f-1)^{i-1}$ Molekülen, belegt also in Näherung $13f(2N+1)(f-1)^{i-1}$ Gitterplätze in der Simulation. Die mittlere Bindungslänge zwischen zwei Monomeren ist in etwa bei 2.7 Längeneinheiten des Gitters. Nach Gleichung (2.3) gilt dann für den mittleren Abstand zweier vernetzter Moleküle $\langle d_l^2 \rangle = (N+1)2.7^2$. Damit vereinfacht sich Gleichung (7.1) in unserem Falle zu

$$13f(2N+1)(f-1)^{i_c-1} \approx 8/3 \cdot (i_c(N+1)2.7^2)^{3/2} \pi \quad (7.2)$$

Diese Gleichung besitzt zwei Lösungen für $i_c > 0$, wovon nur die Lösung für $i_c > 1$ physikalisch sinnvoll ist. In Abbildung 7.1 links werden die beiden Seiten dieser Gleichung für einen Spezialfall miteinander verglichen. Der große Unterschied in der Steigung beider Kurven zeigt an, dass der Übergang zwischen

²Diese Aussage gilt im Prinzip nur für die letzte Generation, für alle vorausgehenden Generationen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Kugel deutlich erhöht.

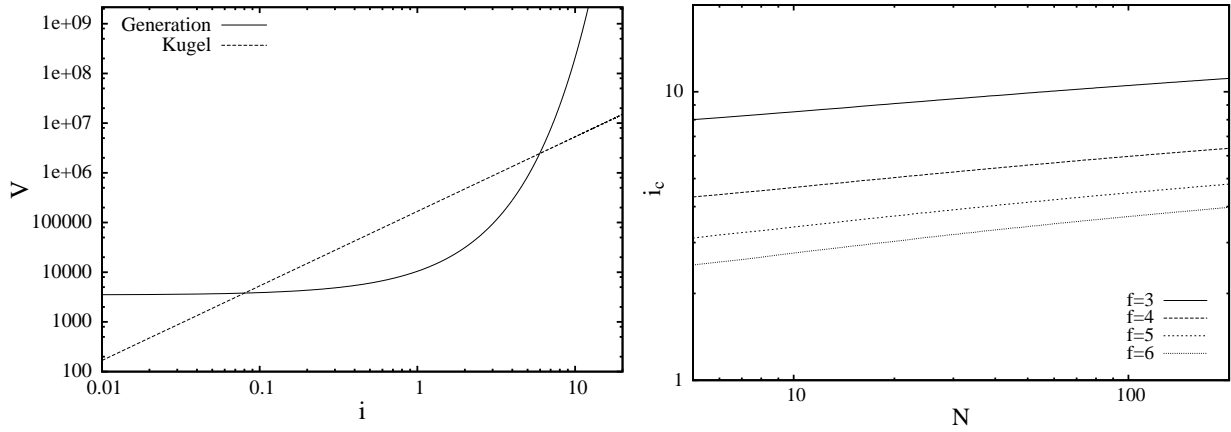


Abbildung 7.1: Bestimmung der minimalen Größe einer Simulation. Links: Vergleich zwischen dem Volumen V einer Generation und dem Volumen der Gyrationsskugel der zugehörigen Struktur als Funktion der Generation i . Rechts: Die kritische Generation als Funktion der Kettenlänge für unterschiedliche Funktionalitäten f .

einem statistischen und einem räumlichen Netzwerk innerhalb von nur etwa zwei oder drei Generationen vorstatten gehen sollte. Für die Copolymerisationen dieser Arbeit zeigt Abbildung 7.1 rechts die geschätzte Lage der kritischen Generationen für verschiedene Funktionalitäten als Funktion der Kettenlänge.

Die Zahl der Homopolymere in der Simulation, d.h. für obige Copolymerisationen die Zahl der Vernetzer, muss auf alle Fälle so groß sein, dass eine Struktur bis einschließlich der kritischen Generation i_c aufgebaut werden kann. Für die Funktionalitäten $f = 3, 4, 5$ und 6 und den zugehörigen Zahlen von 5461, 4096, 3277, und 2731 Vernetzern findet man so über $1 + \sum_{n=1}^i (f \cdot (f-1)^{n-1})$ für die maximal mögliche Generationenzahl die Werte 10.8, 6.9, 5.5 und 4.7. Für alle verwendeten Kettenlängen $N \leq 153$ liegen die Werte dieser Arbeit oberhalb der kritischen Grenze (vgl. Abbildung 7.1 rechts)³. Dieses Ergebnis deckt sich mit einer empirischen Beobachtung von Leung und Eichinger [65], die feststellten, dass ab etwa 5000 Ketten in einer Simulation mit $f = 3$ (d.h. ab etwa 3300 Vernetzern) die Struktur des Netzwerkes nicht mehr von der Größe der Simulationsbox abhängt. Allerdings erfüllen zahlreiche Simulationen [17, 68, 84] in der Literatur dieses Kriterium nicht. Andere Simulationen [20], bei denen die konnektive Struktur auf allen Skalen künstlich als dreidimensional vorgegeben wird, sind umgekehrt leider ebenso ungeeignet, Eigenschaften zu untersuchen, die unterhalb dieser Längenskala definiert sind, ganz abgesehen von dem nicht kalkulierbaren Einfluss der künstlichen Struktur auf die Ergebnisse.

Für die Simulationen einer statistischen Quervernetzungsreaktion ist obige Abschätzung weitaus komplexer. Da sich die Dichte der Monomere und die mittlere Länge zwischen den Verzweigungspunkten entsprechen, kann man aber eine vergleichbare Größenordnung für die kritische Längenskala annehmen. Abbildung 5.8 zeigte bereits, dass für die Simulationen zu diesem Reaktionsmechanismus im Gesamtsystem nicht die Gesetze eines zufälligen Netzwerkes gelten, obwohl die Verteilung der Reaktionen auf den Ketten dies nahelegt. Spätere Ergebnisse für die konnektive Struktur werden dies bestätigen.

Die Bedeutung der kritischen Generation i_c für die konnektive Struktur kann man auch so verstehen: Ab diesem kritischen Punkt müssen für alle Struktureigenschaften die Gesetze des dreidimensionalen Raumes gelten, d.h. die mittlere Zahl an Bindungen zwischen zwei beliebigen Teilchen muss dann proportional zum räumlichen Abstand zwischen den Teilchen sein, während unterhalb dieser Längenskala die Gleichungen (2.14) und (2.15) ein wesentlich langsames Anwachsen prognostizieren. Aus diesem Grund wurde für alle Netzwerke der Dichte h der mittlere Abstand l und der Durchmesser d der Graphen bei jeweils $p = 0.92$ ermittelt. Dieser wird in Tabelle 7.1 mit den Resultaten entsprechender zufälliger Netzwerke **_idb** verglichen,

³Für die Netzwerke **N153R3h**, **N153R3m** und **N82R3h** ist die Distanz zum kritischen Wert sehr gering. Dies wird auch bei einigen Simulationsergebnissen deutlich und an den betreffenden Stellen angesprochen.

N	$l(f=3)$	$d(f=3)$	$l(f=4)$	$d(f=4)$	$l(f=5)$	$d(f=5)$	$l(f=6)$	$d(f=6)$
10	19.1	45	13.9	34	11.3	27	9.8	23
22	18.9	43	12.9	29	10.2	23	9.0	20
43	17.3	40	12.1	25	9.38	20	8.3	18
82	16.0	36	11.2	23	8.8	19	7.7	16
153	14.6	34	10.4	23	8.1	17	7.2	15
_idb	10.6	28	7.9	16	6.8	11	5.3	8

Tabelle 7.1: Mittlere Abstände l und Durchmesser d für die Netzwerke des Typs **h** und **_idb** in Abhängigkeit von der Funktionalität f der Vernetzer.

die über den RAA erzeugt wurden (vgl. Abschnitt 3.8.7). Wie erwartet sind die Abstände und Durchmesser in den zufälligen Netzwerken deutlich geringer als in den dreidimensionalen Netzwerken. Die Abhängigkeit von der Kettenlänge kann gut über die Abschätzung in Abbildung 7.1 erklärt werden. Konsequenterweise kann man damit auch zufällige Netzwerke als Grenzfall unendlich ausgedehnter Kettenlänge deuten, da dann der dreidimensionale Raum genügend Platz bietet, das gesamte System innerhalb der Reichweite einer Kette anzuordnen.

Obige Resultate wurden für Netzwerke mit hohem Reaktionsumsatz abgeleitet. Ersetzt man nun f in Gleichung (7.1) und (7.2) durch pf und $f - 1$ durch $p(f - 1)$, so findet man eine zusätzliche Abhängigkeit dieser kritischen Generation vom Vernetzungsgrad. Für $p(f - 1) \leq 1$ besitzt Gleichung (7.1) nur eine Lösung für $i < 1$, d.h. die Gesetze von zufälligen Netzwerken sind für alle Generationen gültig. Dieser Punkt ist aber genau der Gelpunkt des Systems und gleichzeitig der kritische Punkt für zufällige Netzwerke. Für diesen kritischen Punkt war vorhergesagt worden, dass Ringe und Bäume beliebiger Größe koexistieren (vgl. Abschnitt 2.2.2). Implizit wurde dies bereits nachgewiesen: Abbildung 6.10 zeigt die infinite Längenverteilung der Ringe, während Abbildung 6.14 und Gleichung (6.16) die Existenz von Bäumen beliebiger Größe bestätigen.

Aus diesem Grund sind die Resultate für statistische Netzwerke unterhalb des Gelpunktes ohne Einschränkung gültig, sofern der Vernetzungsgrad hinsichtlich intramolekularer Reaktionen korrigiert wird. Nach dem Gelpunkt bestimmt die Funktionalität der Netzknoten in Verbindung mit der Verbindungslänge, dem Volumen der Moleküle und dem Vernetzungsgrad die Längenskala, bei der statistische Argumente ihre Gültigkeit verlieren müssen. Jenseits dieser Längenskala müssen die Gesetze des dreidimensionalen Raumes gelten. Das bedeutet, dass beispielsweise ab dieser Länge der Erwartungswert für lineare Größen (wie z.B. der mittlere Abstand l oder der Durchmesser d eines Netzwerkes) linear mit der Ausdehnung des Systems anwachsen. Für kürzere Längenskalen ist dies nicht der Fall.

Im folgenden Abschnitt wird dieses neue Erkenntnis genutzt, um eine Aussage über die Länge von ringförmigen Strukturen und die Abfolge von intramolekularen Reaktionen nach dem Gelpunkt zu gewinnen. Gleichzeitig wird dabei der Übergang von einem zufälligen Netzwerk zu einem räumlichen Netzwerk beschrieben.

7.2 Die Längenverteilung ringförmiger Strukturen in einem polymeren Netzwerk

7.2.1 Theorie

Zur Berechnung der Längenverteilung ringförmiger Strukturen in einem polymeren Netzwerk wird der Ansatz aus dem vorigen Abschnitt mit der idealen Theorie aus Kapitel 6 kombiniert. Dazu wird folgender Gedanke als Ausgangspunkt gewählt: "Welche Länge besitzt die kürzeste ringförmige Struktur, die gebildet

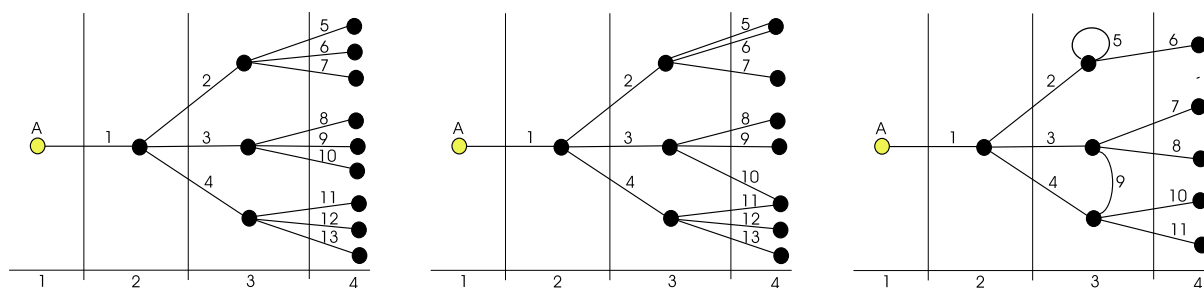


Abbildung 7.2: Von links nach rechts: Cayley Baum, intramolekulare Reaktionen innerhalb von zwei unterschiedlichen Generationen, intramolekulare Reaktionen innerhalb einer Generation. Punkte symbolisieren Moleküle, Linien die Bindungen dazwischen, die Ziffern bei den Bindungen unterscheiden verschiedene Bindungen/Rechenschritte, die senkrechten Linien trennen Generationen in dieser Notation und die Ziffern am unteren Rand dienen zur Unterscheidung der Generationen, die hier eine etwas andere Bedeutung (siehe Text) als im klassischen Bild besitzen.

wird, wenn zufällig eine zusätzliche Bindung im Netzwerk entsteht?“ Die Lösung dieser Frage ist bereits ausreichend, um die konnektive Struktur in einem Netzwerk eindeutig zu beschreiben, da nach Iwata [165] aus den ringförmigen Strukturen minimaler Länge alle weiteren Strukturen beliebiger Länge zusammengesetzt werden können.

Abbildung 7.2 fasst die wichtigsten Gedankenschritte zusammen, die für diese Berechnungen nötig sind. Links ist ein Ausschnitt aus einem Cayley Baum dargestellt, der die Grundlage für die Berechnungen der klassischen Theorien bildet. Das Bild in der Mitte und das rechte Bild zeigen die beiden möglichen Abweichungen für intramolekulare Reaktionen⁴. Abbildung 7.2 links besitzt zur üblichen Darstellung dieses Problems (vgl. Abbildung 6.1) eine grundlegende Abänderung: Die nullte Generation steht nicht im Zentrum, sondern ein Element A der Struktur bildet den Ausgangspunkt für die Überlegungen.

Dieser Unterschied resultiert direkt aus der Problemstellung, dass eine zusätzliche Bindung zwischen zwei Molekülen über eine intramolekulare Reaktion eine ringförmige Struktur erzeugen soll. In der Abbildung ist dies jeweils die Bindung 1, an der das Molekül A beteiligt ist. Zur Lösung des Problems wird von A ausgehend über die Bindung 1 das Netzwerk erkundet und im Folgenden der kürzeste Weg gesucht, der zu A zurückführt, ohne dabei eine Bindung doppelt zu benutzen. Da A und die Bindung beliebig ausgewählt wurden, können nur Wahrscheinlichkeiten für eine bestimmte Weglänge angegeben werden. Die Verteilung dieser Wahrscheinlichkeiten entspricht dann genau der Verteilung der Weglängen kürzester Ringe im Netzwerk, die zur Beschreibung der konnektiven Struktur benötigt wird.

Zunächst wird nur der prinzipielle Ablauf der Berechnungen erklärt. In Abbildung 7.2 bezeichnen die Nummern bei den Bindungen zwischen den Molekülen die Abfolge der Rechenschritte. Diese entspricht formal einer Breitensuche in einer verzweigten Struktur. Wie man leicht sieht, verändern die Spezialfälle in der Mitte und rechts die Zahl der Moleküle in den Generationen und so die Zahl und Abfolge der Rechenschritte. Für eine mathematische Beschreibung ist dies ungeeignet. Daher wird im Folgenden die vollständige Struktur links verwendet, bei der die Moleküle höherer Generationen nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit vorhanden sind. Diese Wahrscheinlichkeit wird aus den Erwartungswerten für die möglichen Fälle der vorausgegangenen Generationen bestimmt. Dies geschieht mit den Regeln der bedingten Wahrscheinlichkeit aus Gleichung (6.50). Sukzessives Abarbeiten der Bindungen verhindert, dass über Symmetrien in der Struktur einzelne Ereignisse mehrfach gezählt werden. Es müssen aber nach Bearbeitung einer Generation aus den Einzelwahrscheinlichkeiten der Moleküle Gesamtwahrscheinlichkeiten für die nächste Generation berechnet werden, weil alle Moleküle im System prinzipiell ununterscheidbar sind.

Der ersten Bindung kommt in den Berechnungen eine Sonderrolle zu, da nur zwei Möglichkeiten für eine

⁴Man beachte, dass die Korrektur hinsichtlich intramolekularer Reaktionen in den Gleichungen (6.48) und (6.49) der Kaskadentheorie nur den Spezialfall von Kette 5 im rechten Bild berücksichtigt.

Bindung existieren (Die Bindung führt wieder auf Molekül A oder auf ein anderes Molekül). Für die weiteren Bindungen sind die Berechnungen weitaus komplexer. Zur Vereinfachung der Notation werden die Bindungen, in Abhängigkeit von der Generation des Moleküls, auf das sie führen, in verschiedene Kategorien eingeteilt. Für ein Molekül in Generation i sind offensichtlich nur Reaktionen möglich, die auf die Generation 1, i , $i + 1$, oder zu Molekülen n führen, die noch kein Teil der Struktur sind. Im Folgenden bezeichnen daher V_1 , V_i , V_{i+1} und V_n die Zahlen der noch nicht berücksichtigten Bindungsmöglichkeiten⁵ in diesen Generationen⁶. Zudem bezeichne V_e die Zahl aller Bindungsmöglichkeiten an Molekülen, die bei der Berechnung bereits vollständig berücksichtigt wurden.

Diese Unterteilung unterscheidet hinsichtlich der Konsequenzen einer Bindung für die Struktur. Eine Reaktion mit Generation 1 liefert einen Beitrag zur Wahrscheinlichkeit für eine Ringlänge i und verringert die Wahrscheinlichkeit dafür, die Suche fortsetzen zu müssen. Eine Bindung innerhalb Generation i verringert die Zahl der Nachfahren in Generation $i + 1$ um zwei und belegt eine zusätzliche freie Bindungen in Generation i . Eine Bindung mit Generation $i + 1$ verringert sowohl die Zahl der Nachfahren um eins als auch die Zahl der freien Bindungsmöglichkeiten in Generation $i + 1$ um eins, während eine Bindung zu einem noch unberücksichtigten Molekül Generation $i + 1$ um eins vergrößert. Damit hängt die Zahl der Bindungsmöglichkeiten in den einzelnen Kategorien explizit von den Rechenschritten k ab. Sind die Wahrscheinlichkeiten für diese Reaktionen bekannt, so kann Schritt für Schritt der Erwartungswert für die Bindungsmöglichkeiten der nächsten Generation ermittelt werden.

Bislang entsprechen die Überlegungen der klassischen Theorie, die lediglich um eine Berücksichtigung aller möglichen intramolekularen Reaktionen erweitert wurde. Ein erstes, stark vereinfachtes Modell, soll hier nur zeigen, wie sich der Übergang bei der kritischen Generation i_c auf die Struktur des Netzwerks auswirkt. Aus diesem Grund wird auf eine explizite Berechnung der Wahrscheinlichkeit der möglichen intramolekularen Reaktionen verzichtet. Diese wäre anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 6.2 nur qualitativ durchführbar und würde zu einer weiteren komplexen Unterteilung der Bindungen in Unterkategorien führen, weil für alle Bindungen innerhalb der Struktur die Existenzwahrscheinlichkeit über die Länge des Weges entlang der Struktur festgelegt wird. Die vorausgegangene Argumentation muss noch hinsichtlich der Einbettung in den dreidimensionalen Raum und hinsichtlich der räumlichen Begrenzung der Zahl an möglichen Reaktionspartnern ergänzt werden. Aus den gleichen Gründen wie für die der Berechnung der Absolutwerte hinsichtlich der Ringbildung ist hier eine exakte Lösung nicht möglich (vgl. Abschnitt 5.3 und 6.2), und kann nur in Näherung vollzogen werden.

Abbildung 7.3 zeigt zum einen die Wahrscheinlichkeit für einen Endenabstand R einer Gaußschen Kette und zum anderen die Häufigkeitsverteilung der Kettenendenabstände im dreidimensionalen Raum. Letztere errechnet sich aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeit für einen Abstand R und dem Volumen einer Kugelschale der Dicke dr mit Radius R und besitzt ein eindeutiges Maximum R_{max} , das geringfügig kleiner als der mittlere Kettenendenabstand ist. Die Mittelwerte für die Endenabstände waren die Diskussionsgrundlage für die Abschätzung der Obergrenze im vorausgegangenen Abschnitt, allerdings sind diese kein geeignetes Maß, um die Zahl der möglichen Reaktionspartner abzuschätzen. Nimmt man dagegen das Doppelte des Erwartungswertes, in Abbildung (7.3) in etwa $2 \langle R_N \rangle \approx 12.8$, so ist dies eine gute Obergrenze für die Zahl der möglichen Reaktionspartner.

Analog zu Abbildung 7.2 wählt man einen Ausgangspunkt A und eine Bindung. Der doppelte Erwartungswert des mittleren Abstandes zweier vernetzter Moleküle $2d_l$ beschränkt analog zu Gleichung 7.1 die Zahl der Moleküle in einer Kugel mit Radius $2d_l$, die mit dem Ausgangspunkt verbunden sein können. Dieser Radius wächst in den weiteren Schritten proportional zu $\sqrt{i - 1}$, wobei i die Nummer der Generation in Abbildung 7.2 bezeichnet, weil die Verknüpfung von $i - 1$ Gaußschen Ketten aus N Monomeren wieder eine Gaußsche Kette aus $(i - 1)N$ Monomeren ergibt. Weiterhin bezeichne $V_g(i) = V_A + V_i + V_{i+1} + V_n(i) + V_e(i)$ die Gesamtzahl der Bindungsmöglichkeiten in obiger Kugel für die i -te Generation. Für dieses Modell kann man als stark vereinfachende Näherung an, dass innerhalb dieser Kugel alle möglichen Bindungen gleich

⁵Eine Berechnung basierend auf den Bindungsmöglichkeiten ist allgemeiner als eine Berechnung über die Zahl der Moleküle, weil so auch ausgedehnte molekulare Strukturen (z.B. statistische Vernetzung von Ketten oder Sternpolymere) berücksichtigt werden können.

⁶Dies vermeidet ein Mehrfachzählen identischer Ereignisse.

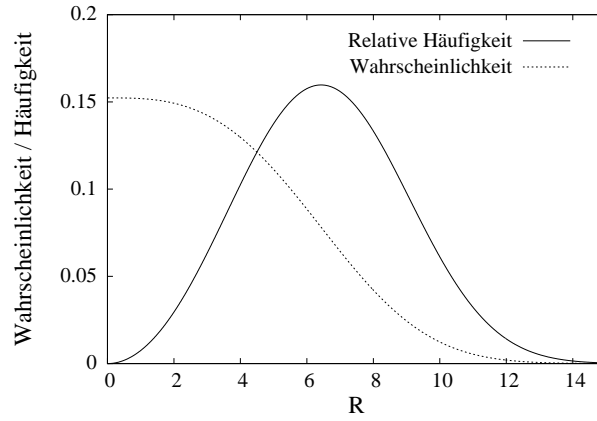


Abbildung 7.3: Vergleich zwischen der Wahrscheinlichkeit für einen Endenabstand R einer Gaußschen Kette und der Verteilung der relativen Häufigkeit für einen Kettenendenabstand.

wahrscheinlich sind. In dieser Kugel wird eine Breitensuche nach dem Schema von Abbildung 7.2 links durchgeführt. Dabei bezeichne $P_c(k)$ die Wahrscheinlichkeit, mit welcher der k -te Rechenschritt in dieser Breitensuche noch benötigt wird und $P_X(k)$ die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis X im k -ten Rechenschritt. Analog zu den klassischen Theorien ergeben sich $f - 1$ Verzweigungsmöglichkeiten für jedes Molekül. Die Zahl der Rechenschritte in der i -ten Generation für $i \geq 2$ ist damit gleich $(f - 1)^{i-1}$.

Für Schritt eins in Abbildung 7.2 links ist die Wahrscheinlichkeit $P_A(1)$ für einen Ring aus einer Kette

$$P_A(1) = (f - 1)/V_g(1), \quad (7.3)$$

da noch $f - 1$ unbekannte Bindungsmöglichkeiten auf dem Molekül A vorhanden sind. Mit der Wahrscheinlichkeit $P_A(1)$ ist dann die Suche nach der kürzesten ringförmigen Struktur beendet. Das Molekül in Generation zwei und alle weiterführenden Rechenschritte werden folglich nur mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_c(1) = 1 - P_A(1) \quad (7.4)$$

durchgeführt. Für Generation $i = 2$ (vgl. Abbildung 7.2 links) ergeben sich die Anfangsbedingungen für Schritt 2 zu:

$$V_i(k = 2) = f - 1, V_{i+1}(k = 2) = 0, V_A = f - 1, V_e(k = 2) = 0 \text{ und } V_n(k = 2) = V_g(i = 2) - 2. \quad (7.5)$$

Für jeden folgenden Schritt k , analog zur Reihenfolge in Abbildung 7.2 links, gilt für die Ereignisse $X = A, i, i + 1, n$

$$P_X(k) = \frac{V_X(k)}{V_g(i) - V_e(i)} \cdot P_c(k) \quad (7.6)$$

wobei der Nenner die Bindungsmöglichkeiten für den jeweiligen Rechenschritt angibt. Mit der Wahrscheinlichkeit $P_A(k)$ wird eine ringförmige Struktur aus i Ketten gefunden. Wie oben erklärt, verändern diese Bindungen die Erwartungswerte für die Zahl der Moleküle in den jeweiligen Kategorien. Diese werden über das Gesetz der bedingten Wahrscheinlichkeit (vgl. Gleichung (6.50)) berechnet. Zu berücksichtigen ist allerdings die genaue Abfolge der Suche: Bei jedem Schritt wird zunächst von einem Molekül ausgegangen, d.h. die Zahl der freien Bindungen in Generation i verringert sich zu

$$V_{i_{neu}}(k) = V_{i_{alt}}(k) - P_c(k) \quad (7.7)$$

Wie oben bereits erklärt und aus Abbildung 7.2 ersichtlich, gilt dann für den Erwartungswert der einzelnen Kategorien

$$V_n(k+1) = V_n(k) \cdot (1 + (f-1) \cdot P_n(k)) \quad (7.8)$$

$$V_i(k+1) = V_i(k) \cdot (1 - P_i(k)) \quad (7.9)$$

$$V_{i+1}(k+1) = V_{i+1}(k) + (f-1) \cdot P_n(k) - f \cdot P_{i+1}(k) - 2(f-1) \cdot P_i(k) \quad (7.10)$$

$$V_e(k+1) = V_e(k) \cdot (1 - 2P_c(k)). \quad (7.11)$$

Aus diesen Werten werden im nächsten Schritt wieder die Wahrscheinlichkeiten für die Bindungen in Gleichung (7.6) ermittelt. Die Wahrscheinlichkeit für die Ausführung der nächsten Schritte ändert sich analog zu Gleichung (7.4) zu

$$P_c(k+1) = 1 - P_A(k). \quad (7.12)$$

Auf diese Weise werden sukzessive alle Schritte innerhalb einer Generation abgearbeitet. Gleichzeitig berechnet man die Wahrscheinlichkeiten für die Länge einer minimalen ringförmigen Struktur aus den Summen von $P_A(k)$ innerhalb einer Generation. Sind alle Rechenschritte in einer Generation i ausgeführt, so wird zur nächsten Generation $i+1$ übergegangen. Dazu muss man lediglich den neuen Wert für $V_g(i+1)$ ermitteln, die Zahl der bereits berücksichtigten Bindungen von Generation $i+1$ auf Generation i übertragen und $V_{i+1}(k) = 0$ setzen. Die Berechnung wird schließlich abgebrochen, wenn $\sum_k P_A(k)$ gegen eins konvergiert⁷. Dieses Kriterium entspricht dem Abbruch der Suche an einem Punkt, an dem die Wahrscheinlichkeit gegen Null geht, eine ringförmige Struktur zu finden, die nicht als Summe kürzerer Ringstrukturen beschrieben werden kann.

Gleichungen (7.3) bis (7.11) sind bereits für variable Kettenlänge und Funktionalität formuliert. Eine Verteilung der Funktionalitäten kann leicht analog zur klassischen Theorie über das Gewichtsmittel der Funktionalitäten eingebaut werden, da die Auswahl eines Moleküls über eine Bindung proportional zur Zahl der Bindungsmöglichkeiten eines Moleküls ist. Ein variabler Vernetzungsgrad p kann sehr einfach über eine zusätzliche Existenzwahrscheinlichkeit für eine Bindung implementiert werden. Eine beliebige ringförmige oder verzweigte Struktur existiert dann nur mit Wahrscheinlichkeit p^z , wenn z die Zahl der Bindungen in dieser Struktur bezeichnet. Mit dieser Erweiterung ist implizit auch auf den Fall einer schrittweisen Copolymerisation von einer Kette mit einem f -funktionalen Molekül erweitert, da eine Kette genau zwei Bindungen eingehen muss, um als Verbindung zwischen zwei Vernetzern zu fungieren.

Die bisherigen Erkenntnisse dieses Kapitels werden im Folgenden an geeigneten Simulationen überprüft. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Einfluss der kritischen Generation i_c auf die Längenverteilung ringförmiger Strukturen und einem Vergleich unterschiedlicher Netzwerkstrukturen.

⁷Dies ist nur oberhalb des Gelpunktes möglich.

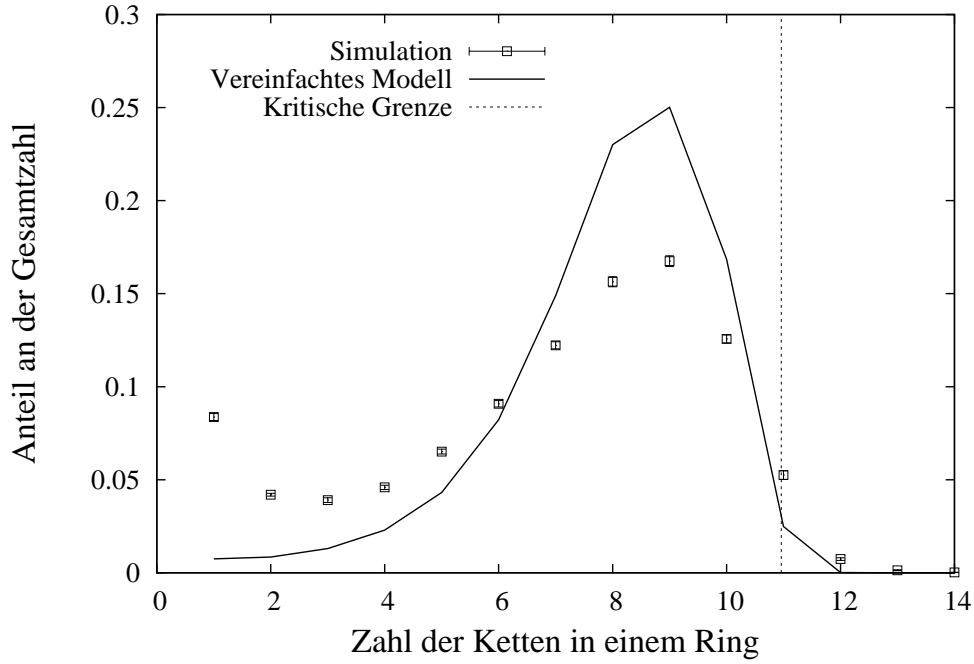


Abbildung 7.4: Vergleich zwischen den Simulationsergebnissen für die Ringstrukturen im Netzwerk mit der Näherungsmethode aus Abschnitt 7.2.1. Die kritische Grenze gibt den Wert für $2i_c$ an.

7.2.2 Simulationsergebnisse

Mit obiger Theorie kann man die zu erwartenden Ergebnisse für die konnektive Struktur abschätzen. Dies wird hier exemplarisch an den Modellnetzwerken für die schrittweise Copolymerisation von f -funktionalen Vernetzern mit Ketten durchgeführt, die nur an den Enden reagieren können.

Die Überlegung zu Gleichung (7.1) basierte auf der Annahme, dass die Zahl der Bindungspartner in den Generationen schneller wächst als das Volumen, das für die Gyrationsskugel der Struktur im dreidimensionalen Raum zur Verfügung steht. Dies ist nach i_c Generationen der Fall. Ab dieser Länge müssen intramolekulare Bindungen die Struktur dominieren. Für die Längenverteilung der kürzesten Maschen bedeutet dies, dass die maximale Länge der kürzesten Ringe im Bereich von $2i_c$ sein muss, da sich bei dieser Länge alle verzweigten Strukturen verbinden müssen. In der Näherungsmethode für die Längenverteilung der ringförmigen Strukturen wurde zur Berechnung der doppelte Erwartungswert für die Endenabstände als Obergrenze für die möglichen Reaktionspartner verwendet. Daher ist i_c nur eine Untergrenze für ein mögliches Maximum der Längenverteilung.

Abbildung 7.4 vergleicht die Simulationsergebnisse mit den Berechnungen für das vereinfachte Modell. Die Simulationen wurden mit einem eigens für dieses Problem entwickelten Algorithmus [56, 25] ausgewertet, der eine minimale Zahl an Ringstrukturen minimaler Länge ermittelt, die das gesamte System beschreiben. Die Lage der Maxima stimmt sehr gut miteinander überein. Die kritische Grenze für die maximalen Längen minimaler Ringe wird von Simulation und Rechnung ebenfalls gut wiedergegeben. Für die Ringe aus einer, zwei und drei Ketten war in Abschnitt 6.2.2 bereits gezeigt worden, dass sie unabhängig von der Einbettung im Raum aus der Statistik einer Gaußschen Kette berechnet werden können. Die Vereinfachung des Modells für die Längenverteilung erklärt die Abweichung für kurze Ringlängen. Zusätzlich sorgt die Bildung sehr kurzer Ringe dafür, dass im weiteren Verlauf die Zahl der Moleküle in den folgenden Generationen langsamer anwächst. Dies erklärt die geringere Steigung der Simulationsergebnisse für Ringlängen von vier bis acht Ketten. Ein Vergleich mit der mittleren Länge zwischen den Molekülen, in Tabelle 7.1 bei $l \approx 7.9$ lässt für ein entsprechendes zufälliges Netzwerk eine kritische Grenze von $2l \approx 15.8$ für die minimalen Ringlängen

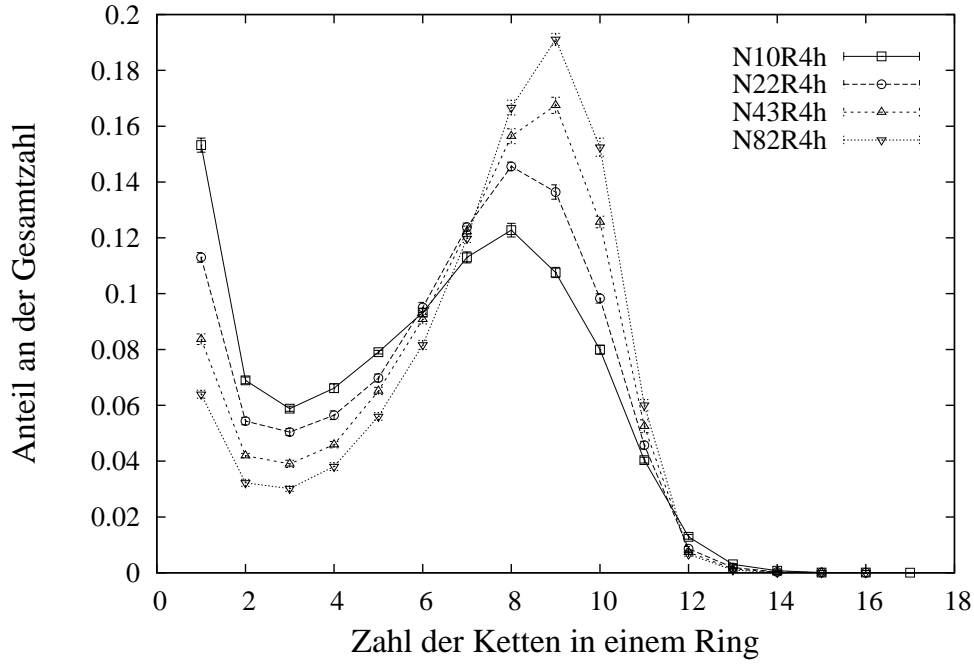


Abbildung 7.5: Vergleich der Längenverteilung ringförmiger Strukturen in Netzwerken, die sich nur in der Länge der Ketten unterscheiden.

gen als Folge der Systemgröße erwarten. Der deutliche Unterschied zu den Simulationsergebnissen zeigt, dass es sich dabei um kein Artefakt von Finite Size handelt.

Der Einfluss kurzer Ringe wird besonders deutlich, wenn man Netzwerke miteinander vergleicht, die sich nur in der Länge der Ketten unterscheiden (vgl. Abbildung 7.5). Ein hoher Anteil kurzer Ringe sorgt für einen geringeren Anstieg in der Längenverteilung der Ringe im Bereich von etwa vier bis acht Ketten. Infolgedessen wird das Maximum verbreitert, und die kritische Grenze zunehmend verwischt. Im Grenzfall großer Kettenlängen wird die Übereinstimmung mit obiger Näherungsmethode besser.

Nach obiger Abschätzung für die Lage des Maximums zwischen i_c und $2i_c$ müsste dieses mit steigender Funktionalität (vgl. Abbildung 7.1 rechts) zu niedrigeren Werten wandern. Gleichzeitig muss das Maximum dabei stärker ausgeprägt sein. Abbildung 7.6 vergleicht die Längenverteilung der Ringstrukturen für Netzwerke unterschiedlicher Funktionalität und bestätigt diese Abschätzung. Diese Abbildung zeigt indirekt auch die Entwicklung der Längenverteilung während einer Vernetzungsreaktion, da mit steigendem Vernetzungsgrad die effektive Funktionalität wächst. In Verbindung mit dem Ergebnis für die Ringlängen am Gelpunkt (vgl. Abbildung 6.10) kann man dies so zusammenfassen: Am Gelpunkt koexistieren Ringe beliebiger Länge, und die Häufigkeitsverteilung für die Ringe ist dabei proportional zu $i^{-5/2}$. Unmittelbar nach dem Gelpunkt werden vor allem sehr lange Ringlängen bevorzugt gebildet. Mit steigendem Vernetzungsgrad wächst die Zahl der Verzweigungsmöglichkeiten mit der effektiven Funktionalität der Netzknoten und verschiebt die Länge der Ringstrukturen zunehmend zu kleineren Werten. Die statistischen Schwankungen für die zehn vierfunktionalen Systeme N82R4h dienen als Referenz für die übrigen, einzelnen Netzwerke (vgl. Kapitel 3).

In Abbildung 7.7 sind die Mittelwerte für die Zahl an Ketten in einem Ring für alle schrittweisen Copolymerisationen der Dichten h und l aufgetragen. Diese Abbildung ist nicht direkt mit Abbildung 7.1 vergleichbar, da sich die Überhöhung der kurzen Ringlängen unterschiedlich stark auf die Mittelwertbildung auswirkt (vgl. Abbildung 7.6). Der generelle Trend stimmt gut mit der Verschiebung der kritischen Generation i_c überein und ist so ein hervorragender Beleg für die Überlegungen in den vorausgegangenen Abschnitten. Mit Gleichung (7.1) können direkt alle Abhängigkeiten qualitativ erklärt werden: Eine erhöhte Funktionalität sorgt

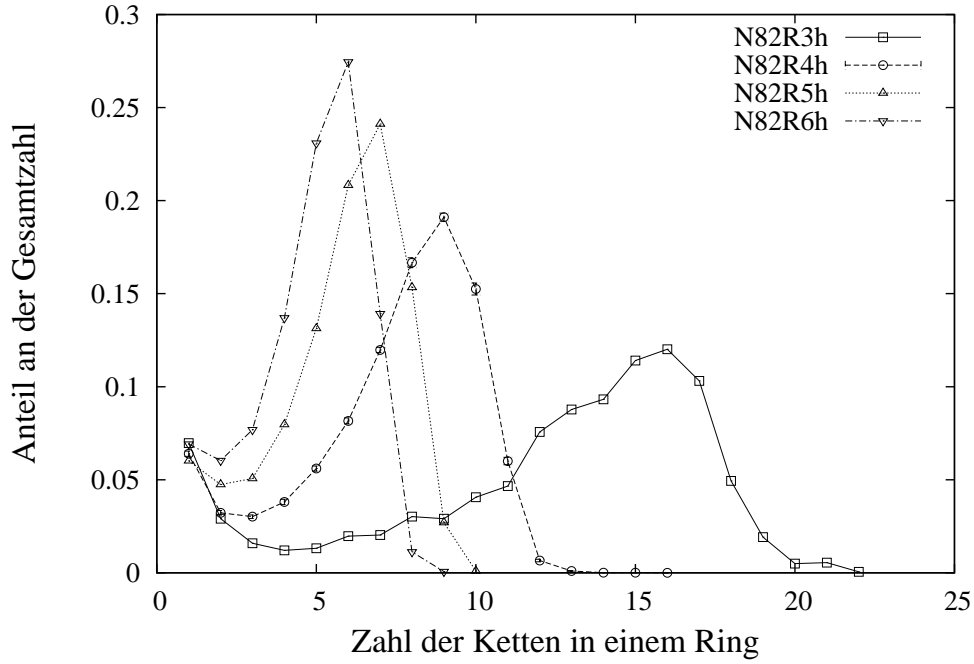


Abbildung 7.6: Die Längenverteilung von Ringförmigen Strukturen für Netzwerke unterschiedlicher Funktionalität.

für mehr Verzweigungen in der Struktur. Die kritische Generation i_c wird früher erreicht, d.h. der Mittelwert für die Ringlängen wird erniedrigt. Eine Vergrößerung der Kettenlänge bewirkt ein Anwachsen der Kugel im Modell und zögert das Erreichen der kritischen Generation hinaus. Eine niedrigere Dichte⁸ der Polymere verringert die mittlere Zahl der Moleküle in der Kugel und so den Wert für die kritische Generation.

Die Prinzipien der Berechnung können auch direkt auf die Resultate von statistischen Quervernetzungsreaktionen angewendet werden. Abbildung 7.8 zeigt die mittleren Häufigkeiten von verschiedenen Ringstrukturen in jeweils 100 verschiedenen Realisierungen der Netzwerke **S11h**, **S27h** und **S81h**. Diese sind als Funktion der Monomerzahl aufgetragen, da hier ab der minimalen Länge von 4 Monomeren alle Längen möglich sind. Die Ergebnisse für die Ringlängen aus einer Kette in Abschnitt 5.5 erklären den Verlauf für sehr kurze Ringe aus weniger als 10 Monomeren. Diese werden fast ausschließlich aus nur einer Kette gebildet. Für jedes System findet sich ein flacher Übergang zu einem Maximum, das sich jeweils bei etwa 70, 210 oder 620 befindet. Diese Werte entsprechen in etwa der Lage des Maximums eines vierfunktionalen endvernetzten Systems mit gleicher mittlerer Kettenlänge zwischen den Netzknoten. Analog zu den endvernetzten Systemen bedeutet eine größere Zahl von sehr kurzen Ringen einen flacheren Anstieg hin zum Maximum. Nach diesem Maximum fallen die Häufigkeiten für die Ringlängen sehr schnell stark ab. Wegen der Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse kann daher geschlossen werden, dass für die statistisch vernetzten Systeme obiges Modell ebenfalls gültig sein muss. Die tatsächliche Berechnung dieses Spezialfalles ist allerdings nicht möglich⁹.

⁸Dies gilt im Bereich der untersuchten Dichten und Häufigkeiten für sehr kurze Ringe. Ist allerdings die Dichte der Polymere so gering, dass man sich bei gleichem Vernetzungsgrad in der Nähe des Gelpunktes befindet, kann keine genaue Aussage mehr getroffen werden.

⁹Bei einer statistischen Reaktion kann jedes Monomere ein Verzweigungspunkt sein und auf zwei weitere Ketten führen. Daher ist hier die Zahl der Generationen mit einer Entfernung von N Bindungen in der Struktur gleichzusetzen. Nach N Schritten beträgt daher die Zahl der nötigen Rechenschritte für diesen Fall $\sum_{i=2}^{N-1} 3^{i-1}$. Für die benötigten N im Bereich von etwa 1000 ist dies keinesfalls mehr durchführbar.

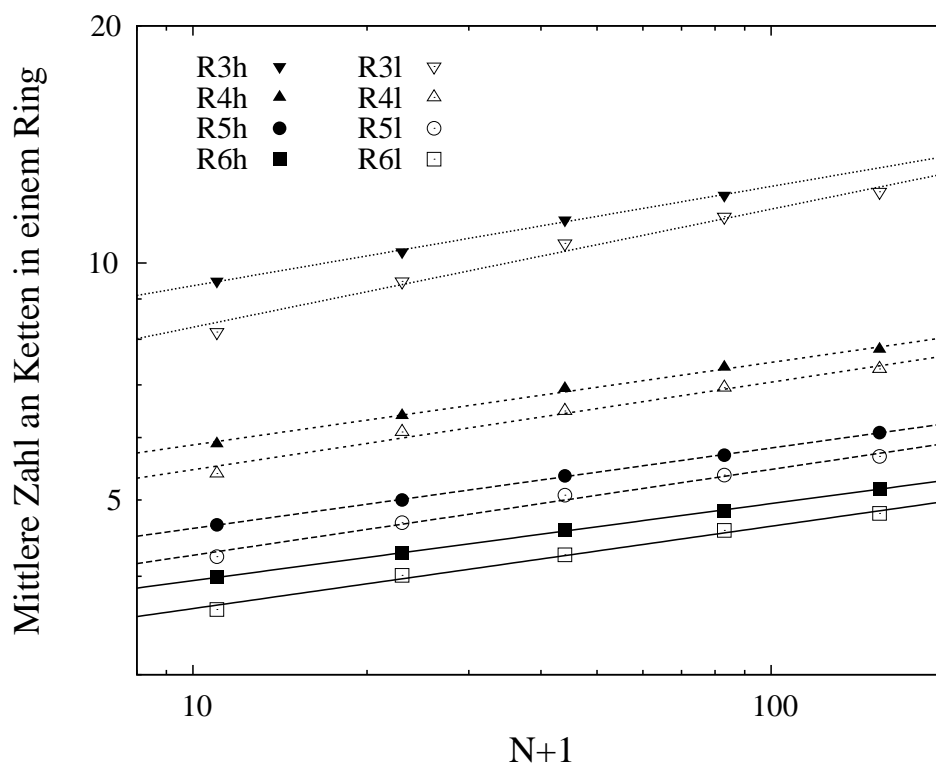


Abbildung 7.7: Mittlere Längen der ringförmigen Strukturen in den endvernetzten Netzwerken der Dichten h und l als Funktion der Zahl $N + 1$ an Bindungen zwischen den Verzweigungspunkten.

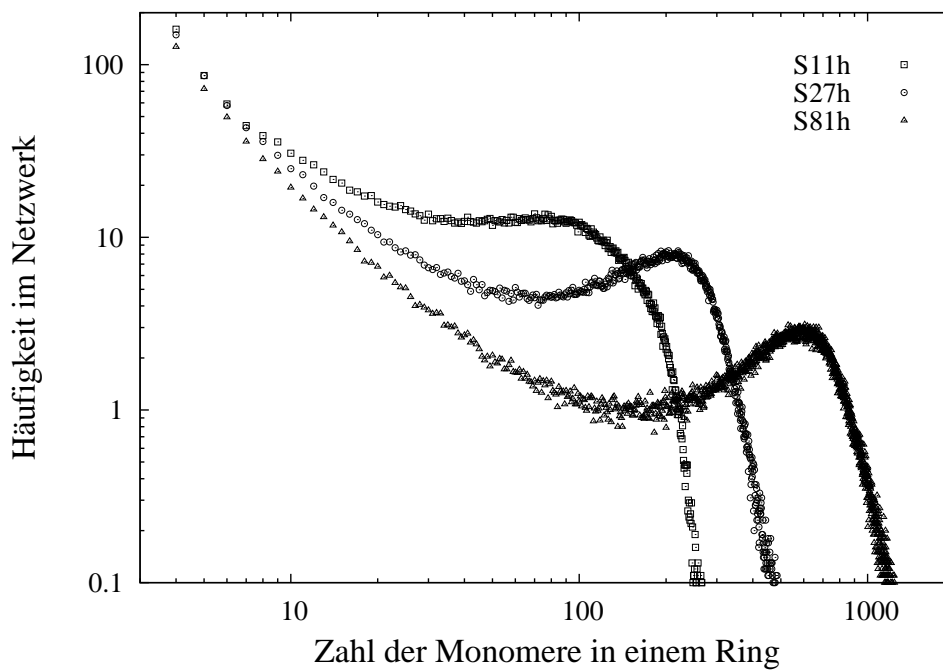


Abbildung 7.8: Ringlängen in statistischen Quervernetzungsreaktionen.

7.3 Der Zyklenrang eines Netzwerkes

7.3.1 Theorie

Der Zyklenrang ξ ist der einzige Strukturparameter, der im Bild der Phantom- oder affinen Netzwerktheorie (vgl. Abschnitt 9.1) benötigt wird, um aus der Struktur des Netzwerkes auf die makroskopischen Eigenschaften zu schließen. Für ein Phantomnetzwerk kann man zeigen [22, 166], dass die freie elastische Energie des Systems über

$$\Delta F_{ph} = \frac{1}{2} \xi k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) . \quad (7.13)$$

gegeben ist. Dabei ist k_B der Boltzmann-Faktor, T die Temperatur des Systems und λ_i bezeichnet für die jeweilige Raumrichtung $i = x, y, z$ das Verhältnis der momentanen Ausdehnung des Körpers zur Ausdehnung in Ruhelage. Wenn man die mittlere Funktionalität der Netzknoten vereinfachend mit f bezeichnet, so kann man formal analog die Freie Energie eines affinen Netzwerkes beschreiben [53]:

$$\Delta F_{af} = \frac{f}{2(f-2)} \xi k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) . \quad (7.14)$$

Der einzige Unterschied zu Gleichung (7.13) besteht im Vorfaktor. In beiden Theorien subsumiert der Zyklenrang ξ alle Aspekte der Netzwerkstruktur. Anschaulich¹⁰ kann man sich dies über ein Konzept von 'Unfreiheitsgraden' vorstellen: Eine Polymerkette, die nur an einem Ende eine Bindung an das Netzwerk hat, besitzt immer noch die Möglichkeit, alle beliebigen Konformationen im Raum einzunehmen. Wird eine Kette mit beiden Enden an verschiedene Punkte eines bestehenden Netzwerkes angebunden, so muss diese Kette Teil einer ringförmigen Struktur sein, weil die Enden der Kette über das Netzwerk miteinander verbunden sind. Sind zudem beide Enden über die Netzwerkstruktur mit den makroskopischen Rändern des Netzwerkes verbunden, so kann eine makroskopische Deformation auf die Kette übertragen werden. Der Zyklenrang als Zahl der Ringstrukturen im Netzwerk ist daher formal eine Summe der Unfreiheitsgrade im System, oder anders ausgedrückt, die Summe der Möglichkeiten, bei einer Deformation Energie im Netzwerk zu speichern.

Diese Eigenschaft des Zyklenranges kann man dazu verwenden, um verschiedene Netzwerkstrukturen und Reaktionsmechanismen hinsichtlich ihrer Eignung zu vergleichen, ein Netzwerk mit einem hohen Elastizitätsmodul aufzubauen. In der Literatur findet sich eine lange Kontroverse [77] über die Bestimmung von aktivem oder effektivem Material (vgl. Abschnitt 6.1) und infolgedessen auch hinsichtlich der Berechnung des Zyklenranges. Die Graphentheorie bietet aber eine elegante Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen. In Abschnitt 2.2.1 wurde der Zyklenrang abstrakt als Zahl ringförmiger Strukturen in einem Netzwerk eingeführt. Diese kann immer eindeutig bestimmt werden. Die tatsächliche Anbindung einer zyklischen Struktur an das Netzwerk in Verbindung mit topologischen Effekten (vgl. Kapitel 8) ist aber eine lokale Eigenschaft, die nicht allgemein beschrieben werden kann.

Man betrachte dazu beispielsweise Abbildung 7.9, die zwei Spezialfälle zeigt, die den allgemeinen Ansätzen von Scanlan [113], Case [114] oder Flory [77] widersprechen. Wie deutlich zu sehen ist, verhindert eine topologische Verschlingung zweier Ketten im linken Teilbild, dass die beiden chemisch unverbundenen Strukturen getrennt werden können. Bei einer Deformation in Richtung der Pfeile wird Energie in der Struktur gespeichert, obwohl dies für den Ring ganz links nach obigen Ansätzen nicht möglich ist, weil über die Enden der Kette keine Deformation übertragen werden kann. Mit dem gleichen Argument sollten alle Ketten der Struktur rechts von einer Deformation angeregt werden können. Die Struktur aus zwölf Ketten und fünf Vernetzern zwischen a und b kann offensichtlich nicht in Richtung der gezeigten Deformation angeregt werden, obwohl dies nach den Kriterien von Scanlan, Case oder Flory der Fall sein müsste.

Insgesamt gesehen sind sowohl der Zyklenrang wie auch obige Ansätze nicht geeignet, einen exakten Wert für den Modul eines Systems zu liefern. Dies wird noch genauer in Kapiteln 9 untersucht. Im folgenden

¹⁰Die genaue mathematische Herleitung würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

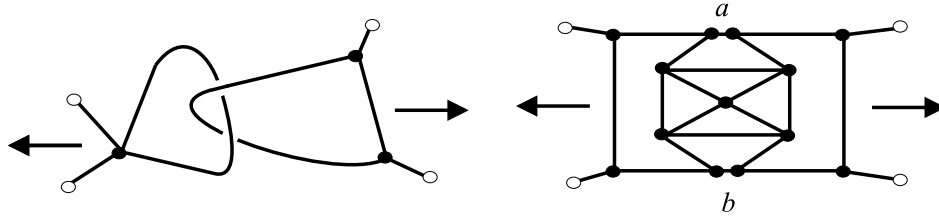


Abbildung 7.9: Aktivierung und Deaktivierung von ringförmigen Strukturen. Die offenen Punkte stellen aktive Bindungen zum Netzwerk dar, die ausgefüllten Punkte Netzpunkte, die Linien, Ketten und die Pfeile zeigen die Richtung einer Deformation für die Struktur.

Kapitel wird für den Zyklenrang noch eine weitere Bedeutung gefunden werden, die in den klassischen Theorien nicht direkt vorgesehen ist. Abgesehen davon ist ein qualitativer Vergleich zwischen unterschiedlichen Strukturen sinnvoll, insbesondere wenn die Unterschiede zwischen den Systemen sehr deutlich sind. Die zeitliche Entwicklung des Zyklenranges als Funktion des Vernetzungsgrades ist zudem von Interesse, da der Modul eines Netzwerkes während der Vernetzung über rheologische Messungen bestimmt werden kann.

Im Folgenden wird die Schreibweise von Miller und Macosko (vgl. Abschnitt 6.1) und die Vereinfachung vom Typ III für die Struktur eines Graphen aus Abbildung 2.2 verwendet, d.h. alle Moleküle werden zu Beginn der Reaktion als Ecken eines Graphen betrachtet, alle Bindungen zwischen den Molekülen als Kanten. Nach Gleichung (2.10) ist dann der Zyklenrang als $\xi = e - (v - t)$ gegeben, wobei e die Zahl der Kanten, v die Zahl der Ecken und t die Zahl der Bäume angibt. Beschränkt man dabei die Betrachtungen auf die Gelkomponente, so folgt direkt $t = 1$. Die folgenden Berechnungen werden dabei so formuliert, dass sie auch als Anwendungsbeispiel für die bisher formulierten Verallgemeinerungen der idealen Theorie dienen können. Dazu wird mit dem allgemeinen Fall einer Homopolymerisation begonnen, bei der Moleküle mit einer Verteilung an Funktionalitäten direkt miteinander reagieren.

Es bezeichne nun p^* den effektiven Vernetzungsgrad, der hinsichtlich intramolekularer Reaktionen über Gleichung (6.112) und der Diskussion in Abschnitt 6.3.1 korrigiert ist. Weiterhin bezeichne $D(f)$ die Verteilungsfunktion der Funktionalitäten am Ende der Reaktion. Über $D(f)$ und p^* errechnet sich

$$a_{f_i} = \frac{f \cdot D(f)}{\sum_{f=1}^{\infty} f \cdot D(f)} \quad (7.15)$$

und daraus f_e über Gleichung (6.4). Aus diesem Ergebnis resultiert der Gelpunkt nach Gleichung (6.5) zu $p_c^* = 1/(f_e - 1)$. Mit dem korrigierten Vernetzungsgrad p^* kann dann analog zu Gleichung (6.74) über $w_g = 1 - w_s$ für jeden beliebigen Wert von p^* der Gewichtsanteil des Gels abgeschätzt werden. Setzt man dabei in Gleichung (6.74) das Molekulargewicht aller Moleküle auf eins, so erhält man als Ergebnis genau den Zahlenanteil der Moleküle des Gels. Damit kann man die Zahl der Moleküle, d.h. die Zahl der Ecken im Gel auch schreiben als

$$v_g(p^*) = \left(1 - \sum_f D(f) P(F_A^{out})^f \right). \quad (7.16)$$

Hierbei ist die Abhängigkeit von $P(F_A^{out})$ von p^* analog zu Abschnitt 6.1 nicht explizit notiert.

Für die Zahl der Bindungen im Gel e_g muss man folgenden Weg wählen: Die Unabhängigkeit der Reaktionen impliziert eine Binomialverteilung für die reagierten Gruppen i eines f -funktionalen Moleküls. Diese schreibt man kurz als

$$B(f, p^*, i) = \binom{f}{i} p^{*i} (1 - p^*)^{f-i}. \quad (7.17)$$

Wegen der Verteilung der Funktionalitäten $D(f)$ erhält man eine Verteilung $D^*(i, p^*)$ für die reagierten Gruppen als Funktion von p^* mit

$$D^*(i, p^*) = \sum_{f=i}^{\infty} B(f, p^*, i) D(f), \quad (7.18)$$

weil nur Ecken einer Funktionalität $f \geq i$ während der Reaktion i -funktional sein können. Die Zahl i an Bindungen eines f -funktionalen Moleküls bestimmt die Verteilung $D_g^*(i, p^*)$ von Ecken, die i mal reagiert haben und Teil des Gels sind, weil genau i weitere Moleküle eine Bindung zu diesem Molekül besitzen. Jedes dieser Moleküle besitzt die gleiche Wahrscheinlichkeit, auf eine finite Kette zu führen. Nur wenn keine der Bindungen auf das Gel führt, ist das Molekül Teil des Sols. Damit erhält man

$$D_g^*(i, p^*) = D^*(i, p^*) \cdot \left(1 - \left(\sum_{f=1}^{\infty} D(f) P(F_A^{\text{out}})^{f-1} \right)^i \right). \quad (7.19)$$

Daraus resultiert direkt die Zahl der Bindungen im Gel zu

$$e_g(p^*) = \frac{v}{2} \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot D_g^*(i, p^*), \quad (7.20)$$

weil jede Kante genau zwei Ecken verbindet. Der Zyklenrang des Gels errechnet sich dann nach Gleichung (2.10) zu

$$\xi_g(p^*) = e_g(p^*) - (v_g(p^*) - t). \quad (7.21)$$

Mit dieser Gleichung können nun unterschiedliche Netzwerkstrukturen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Energie im System zu speichern, qualitativ verglichen werden.

7.3.2 Vergleich verschiedener Reaktionsmechanismen

Flory und Erman [167, 168] definieren sogenannte Ringdichten ξ/V_0 als Zahl unabhängiger Ringe je Einheitsvolumen V_0 um die reduzierte Spannung $[f_{ph}^*] = \xi kT/V_0$ eines Phantomnetzwerkes (vgl. dazu Kapitel 9.1) zu berechnen. Für Endvernetzungsreaktionen ist die Zahl der Ketten während der Reaktionen konstant, und man kann vereinfachend $n \sim V_0$ und damit $\xi(p)/V_0 \sim \xi(p)/n$ für ein spezielles System annehmen. Eine Darstellung als Funktion von $\xi(p)/n$ besitzt den Vorteil, dass sie unabhängig von der Kettenlänge ist und so für Netzwerke mit identischen Reaktionsmechanismen identische Ergebnisse liefert.

Abbildung 7.10 vergleicht den Zyklenrang je Kette im System als Funktion des Vernetzungsgrades für verschiedene Funktionalitäten. Dieses Bild kann man gleichzeitig nutzen, um allgemeine Eigenschaften des Zyklenranges hervorzuheben. Aus Gleichung (2.10) und der Theorie zufälliger Netzwerke kann man direkt folgern, dass $\xi = 0$ für $p \leq p_c$ und $\xi(1)/n \rightarrow (f-2)/f$ für $n \rightarrow \infty$. Beides wird durch Abbildung 7.10 bestätigt, da der Gelpunkt für diese idealisierten Systeme bei $p_c = 1/(f-1)$ liegt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der während der Reaktion ein Ring gebildet wird, entspricht der Wahrscheinlichkeit, zwei Ecken des Gels miteinander zu verknüpfen. Diese ist proportional zu $(v_g(p))^2$. Da aber $v_g(p)$ eine monoton wachsende nicht negative Funktion ist, ist auch die Ableitung des Zyklenranges nicht negativ: $d\xi/dp \geq 0$. Analog folgt $d^2\xi/dp^2 \geq 0$ wegen der ersten Ableitung von $(v_g(p))^2$. Gegen Ende einer idealen Homopolymerisation ist nahezu jedes Molekül Teil des Gels. Deshalb führt in Näherung jede zusätzliche Reaktion zur Bildung eines Rings. Weil in diesen Systemen die Gesamtzahl der Bindungsmöglichkeiten gleich der Gesamtzahl der Ketten zwischen Verzweigungspunkten ist, folgt für $p \rightarrow 1$ direkt $d\xi/dp \rightarrow 1$. Diese Eigenschaften sind klar in Abbildung 7.10 zu erkennen. Eine Erhöhung der Funktionalität führt zu einer Erniedrigung der Gelpunkte

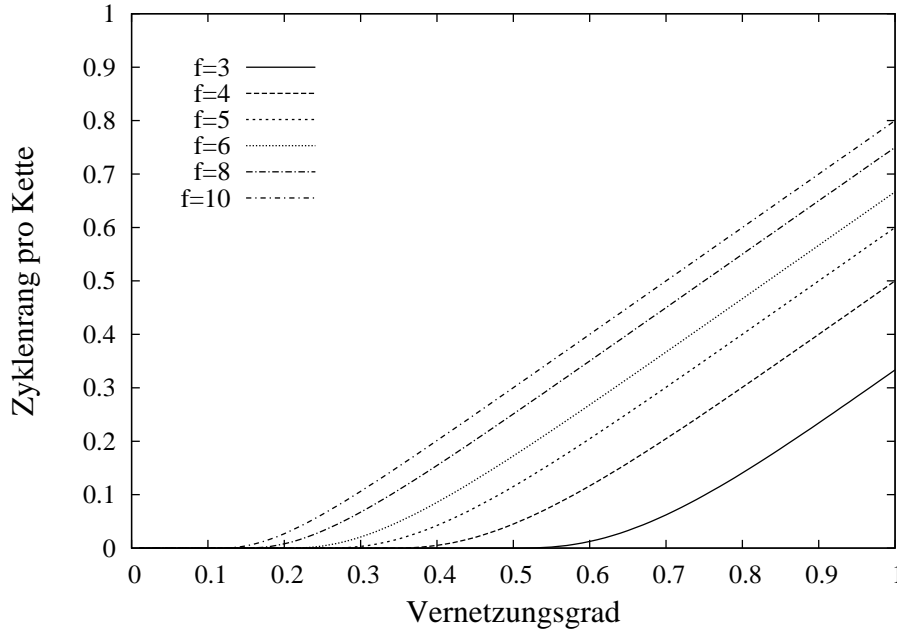


Abbildung 7.10: Der Zyklusrang von f -funktionalen Homopolymerisationen als Funktion des Vernetzungsgrades normiert auf die Zahl der Ketten.

und für alle Vernetzungsgrade zu einer Erhöhung der freien elastischen Energie. Diese Erhöhung wird von $\lim_{f \rightarrow \infty} \xi(1)/n = 1$ begrenzt.

Zur Berechnung des Zyklusranges von statistischen Quervernetzungsreaktionen müssen zunächst einige Vereinfachungen getroffen werden. Wir beschränken die Überlegungen auf den Fall, bei dem nur genau zwei Ketten verknüpft werden, und vergleichen diesen mit dem Fall $f = 4$ für schrittweise Copolymerisationen oder Homopolymerisationen. Zudem wählen wir identische Kettenlängen zu Beginn und normieren auf die Zahl der Ketten gegen Ende der Reaktion, da bei diesen Reaktionen die Kettenlängen zwischen den Verzweigungspunkten nicht konstant sind (vgl. Abschnitt 5). Die mittlere Zahl der Netzknoten je Kette wurde entsprechend Literaturangaben [14] zu 19 gewählt.

Abbildung 7.11 vergleicht qualitativ die Entwicklung des Zyklusranges als Funktion des Vernetzungsgrades für die vier wichtigsten Reaktionsmechanismen: Homopolymerisation, schrittweise Copolymerisation, sowie eine statistische Quervernetzungsreaktionen mit und ohne Vernetzer. Man beachte, dass die theoretischen Kurven für die schrittweise Copolymerisation aus der Theorie für die Homopolymerisation über die einfache Transformation $p^2 \rightarrow p$ folgt. Dies ist eine direkte Konsequenz der Unabhängigkeit der Reaktionen, weil für die Copolymerisation der Anteil p^2 der Ketten Vernetzer verbindet, während dies für die Homopolymerisation für den Anteil p der Bindungen gilt. Analog können die Ergebnisse der statistischen Quervernetzung ohne Vernetzer direkt auf Systeme mit Vernetzern übertragen werden¹¹.

Allgemein ist die Steigung des Zyklusranges für hohe Vernetzungsgrade ein Maß dafür, wie stark sich Abweichungen von einer idealen Reaktion auf die Eigenschaften des Systems auswirken. Diese Abweichungen führen fast immer zu einer Erniedrigung des Zyklusranges. Wie leicht festzustellen ist, besitzt die schrittweise Copolymerisation die größte Steigung im Endbereich. Gerade aber Systeme dieser Art wurden zum Test der klassischen Theorien verwendet [75, 78, 79, 80, 81], weil angenommen wurde, dass man ein nahezu ideales Netzwerk erzeugen kann. Wie aber Abbildung 7.11 zeigt, führen bereits geringe Abweichungen von $p = 1$ zu einer deutlichen Verringerung des Zyklusranges und damit zu einer deutlichen Verringerung des erwar-

¹¹Dieses Prinzip kann man auf alle Eigenschaften anwenden, die nur aus den Bindungen der Moleküle resultieren. Die Theorie für Abbildung 6.14 beispielsweise wurde analog transformiert.

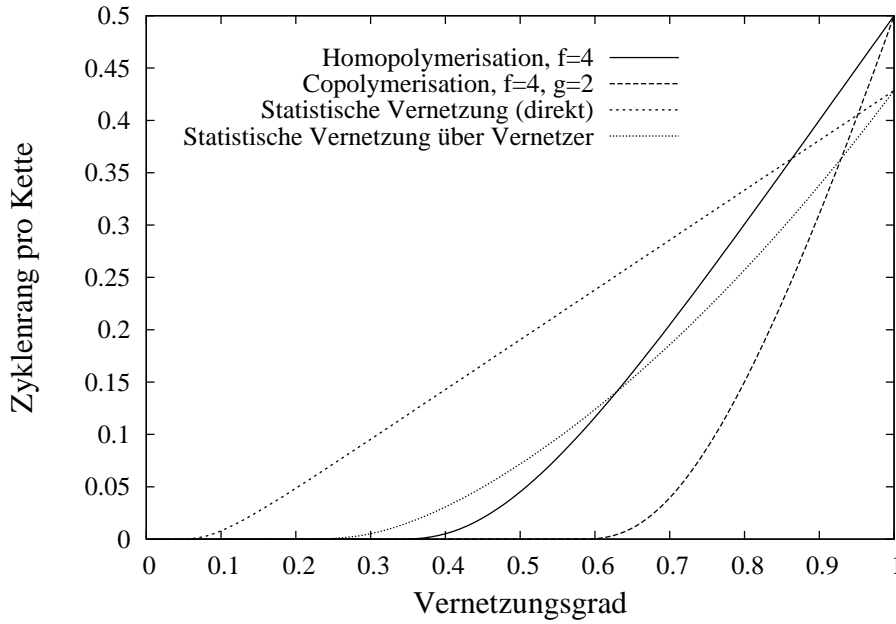


Abbildung 7.11: Der Zyklusrang als Funktion des Vernetzungsgrades für verschiedene Reaktionsmechanismen.

teten Moduls. Um dies besser verstehen zu können muss man diese Resultate für nichtideale Netzwerke diskutieren.

Dazu sind die Ergebnisse aus den vorausgegangenen Kapiteln mit einzubeziehen. Für statistische Quervernetzungen ist immer ein Vernetzungsgrad von 100% möglich, während für eine schrittweise Copolymerisation oder analog für eine vergleichbare Homopolymerisation Vernetzungsgrade von 85-95% erreicht werden. Des Weiteren sind die Anteile der ringförmigen Strukturen aus einer Kette für Endvernetzungsreaktionen gewöhnlich im Bereich von etwa 5%, für statistische Vernetzungsreaktionen bei etwa 20%. Für einen Vergleich über Abbildung 7.11 sind daher die Werte bei $p = 0.85$ (Homopolymerisation), 0.875 (Copolymerisation), 0.8 (statistisch, direkt) und 0.9 (statistisch, Vernetzer) eine gute Referenz. Für diese Werte findet man jeweils $\xi(p)/n = 0.350, 0.314, 0.330$ und 0.311 . Alle diese Werte weichen deutlich vom Idealwert $\xi(1)/n = 0.5$ ab, der für ideale vierfunktionale Netzwerke angenommen wird. Demzufolge sollte die Theorie für ideale Netzwerke die Ergebnisse für reale Netzwerke deutlich überschätzen. In der Literatur wird aber vor allem für Netzwerke mit einer großen mittleren Kettenlänge zwischen den Verzweigungspunkten genau das Gegenteil berichtet [19]. Dies wird im nächsten Kapitel noch genauer diskutiert.

7.3.3 Vergleich mit Simulationen und vorausgegangenen theoretischen Arbeiten

Olemskoi und Krakovsky [169] berechnen basierend auf der Kaskadentheorie den Zyklusrang für den Spezialfall von f -funktionalen Homopolymerisationen. Für den Zyklusrang pro Kette ermittelten sie

$$\xi(\alpha)/n = 2\xi(\alpha)/(Nf) = 2/f \cdot [(1 - \alpha + \alpha p_e)^f + 1/2 \cdot \alpha f(1 - p_e^2 - 1)], \quad (7.22)$$

wobei N hier die Zahl der Moleküle beschreibt, α den Vernetzungsgrad angibt, und p_e die Wahrscheinlichkeit, dass eine Bindung auf einen finiten Teil des Netzwerkes führt. p_e ist analog zu Abschnitt 6.1 definiert als $p_e = (1 - \alpha + \alpha p_e)^{f-1}$. Wie man leicht durch Nachrechnen zeigen kann, ist dieses Resultat identisch zur weiter vorne vorgestellten Theorie. Jedoch ist die Methode von Olemskoi und Krakovsky nicht auf eine

beliebige Verteilung von Funktionalitäten erweiterbar. Zudem ist mit der Theorie des vorausgegangenen Abschnittes auch eine Berechnung des Zyklusranges in solchen Fällen möglich, bei denen die Verteilung der Funktionalitäten während der Reaktion vom binomialen Idealfall abweicht. Dies ist aber nur noch numerisch über die Verwendung von $D(f)$ bei dem jeweiligen Vernetzungsgrad möglich.

In der Literatur werden oft [65, 66, 76, 170] die Arbeiten von Queslel und Mark [171, 172] zur Diskussion des Zyklusranges verwendet. In ihrer ersten Arbeit [171] berechnen sie den Zyklusrang für eine Copolymerisation eines dreifunktionalen Vernetzer mit einer Kette, die nur an den Enden reagieren kann. Leung und Eichinger verwenden Gleichungen (3), (5) und (41) - (45) dieser Arbeit, um

$$\xi/n = 1 - 2/(3P_A) \quad (7.23)$$

(Gleichung (5) in [65]) für den Zyklusrang pro Kette zu erhalten. P_A ist dabei im stöchiometrischen Fall äquivalent zum Vernetzungsgrad. Dieses Resultat ist offensichtlich verschieden zum Ergebnis von Olemskoi und Krakovski oder den Resultaten dieser Arbeit, die für diesen Spezialfall jeweils

$$\xi/n = (6p - 1 - 12p^2 + 9p^3)/(3p^2) \quad (7.24)$$

erzielen. Wendet man auf Gleichung (7.23) obige Argumentation für die Ableitungen an, so sieht man, dass $d^2\xi/dp^2 < 0$ was analog zu oben gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der Gelkomponente mit wachsendem Vernetzungsgrad wäre. Dies ist allerdings nicht möglich¹².

Abbildung 7.12 vergleicht Gleichungen vorausgegangener theoretischer Arbeiten untereinander und mit dieser Arbeit. Die Theorie von Queslel und Mark ist in Gleichung (7.23) angegeben, die ideale Theorie in Gleichung (7.24). Diese ideale Theorie wurde analog zu Gleichung (6.112) hinsichtlich der Verschiebung des Vernetzungsgrades erweitert. Die Resultate von Leung wurden aus [65] entnommen. Die Kreise zeigen Simulationsergebnisse dieser Arbeit für vergleichbare dreifunktionale Systeme, sowohl für das Gesamtsystem (offene Kreise) wie auch für die Gelkomponente, bei der alle Ringe aus einer Kette vernachlässigt wurden. Man beachte, dass der Gelpunkt dieser Systeme bei $p_c = 1/\sqrt{3-1} \approx 0.707$ liegt und nicht von Gleichung (7.23) wiedergegeben wird. Die Zahl der Zyklen im Gesamtsystem liegt während der gesamten Reaktion über der idealen Theorie, weil die Abweichung zur Theorie genau in einer Bevorzugung von intramolekularen Reaktionen besteht. Die erweiterte Theorie gibt die Simulationsergebnisse für das System ohne Berücksichtigung der Ringe aus einer Kette sehr gut wieder. Die geringe Abweichung kann über die Bevorzugung von kurzen Ringen aus zwei oder mehr Ketten erklärt werden, die nur bis zum Gelpunkt berücksichtigt sind. Die Ergebnisse von Leung sind schwer mit der Theorie dieser Arbeit zu vergleichen, weil zur Auswertung nicht auf das Gesamtsystem, sondern auf einen reduzierten Teil des Netzwerkes normiert wurde. Der Grund für diese Vorgehensweise war die große Diskrepanz zwischen der Simulation und der Theorie von Queslel und Mark.

Trautenberg [76] berechnet basierend auf der Theorie von Miller und Macosko [60, 115] den Zyklusrang für ein vierfunktionales endvernetztes System. Dabei verwendet er

$$\nu_e = \nu_a = 2\xi \quad (7.25)$$

als Ausgangspunkt. Diese Gleichung ist allerdings nur für perfekte vierfunktionale Netzwerke gültig, d.h. für Netzwerke, bei denen alle Bindungsmöglichkeiten abgesättigt sind und keine inaktiven Ringe vorliegen (vgl. [77]). Wie aber von Flory [77] gezeigt wurde, wächst für ein fast perfektes Netzwerk die Zahl der aktiven und effektiven Ketten verschieden schnell. Gleichung (7.25) ist daher nicht geeignet, um den Zyklusrang als Funktion des Vernetzungsgrades abzuleiten. Die Simulationsergebnisse von Trautenberg sind aber in hervorragender Übereinstimmung mit der erweiterten Theorie dieser Arbeit.

¹²Der Grund für den Fehler in Gleichung 7.23 liegt in einer Fehlinterpretation der Arbeit von Flory [77]: Gleichung (33) und (34) von [171] berechnen die Zahl der effektiven und aktiven Netzknoten nur aus der Zahl der Reaktionen an den Netzknoten, ohne die Einbettung der Netzknoten in die Netzwerkstruktur zu berücksichtigen. Dies wird bei Flory implizit berücksichtigt.

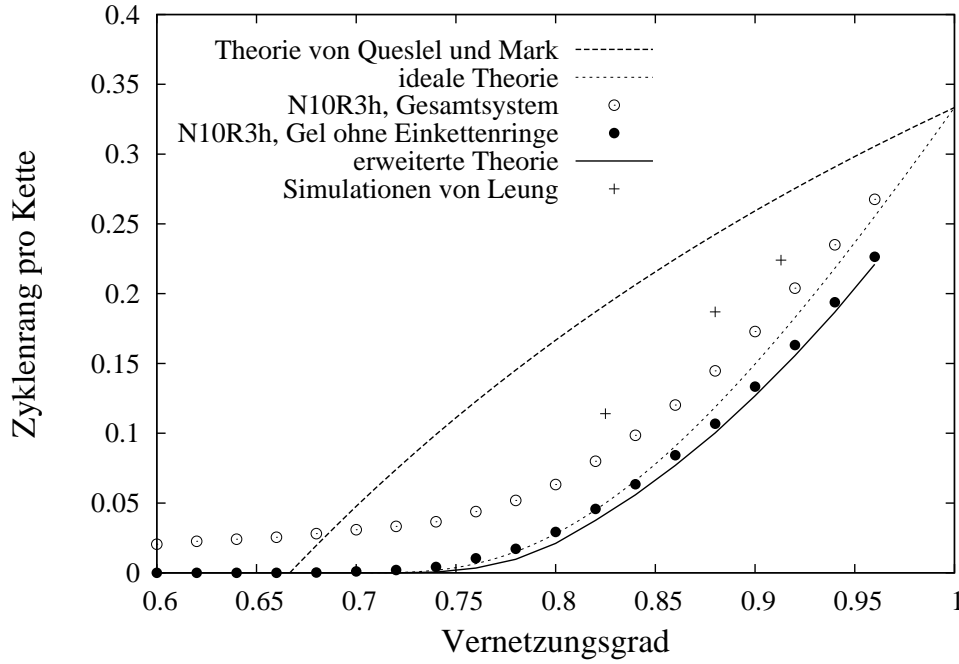


Abbildung 7.12: Vergleich der Resultate für den Zyklusrang mit vorausgegangenen Arbeiten und Simulationen.

Von Trautenberg [76] wurde angenommen, dass von vornherein keine gute Übereinstimmung mit der klassischen Theorie zu erwarten ist, da beispielsweise größere Teile des Netzwerkes einen Defekt bilden können, der über nur eine oder zwei Bindungen an das Netzwerk gebunden ist. Nach Gleichung (2.11) nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Subgraphen exponentiell mit der Größe ab. Dies ist konform mit der Theorie von Miller und Macosko [60, 115], die implizit Netzwerkdefekte berücksichtigt.

Galina und Lechowicz [173, 174] untersuchen den Abbau eines Netzwerkes mit Computersimulationen. Formal ist dieser Prozess invers zur Entstehung eines Netzwerkes und kann daher analog analysiert werden. Abbildung 4 und 5 von [173] zeigen dabei Resultate, die in sehr guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit stehen: Bis zum Gelpunkt ist der Zyklusrang des Gels Null und steigt mit zunehmendem Vernetzungsgrad mit zunehmender Steigung an. Abbildung 4 von [174] dagegen zeigt eine wachsende Steigung in der Nähe des Gelpunktes, die über den großen Anteil an ringförmigen Strukturen im System erklärt werden kann, die ab diesem Punkt zusätzlich an das Gel angefügt werden. Braun *et al.* finden ebenfalls eine monoton wachsende Steigung für den Zyklusrang in ihren Experimenten. Wegen der großen Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie wird aber nicht weiter darauf eingegangen.

In Abschnitt 6.2.3 konnte gezeigt werden, dass die Zahl der Ringe aus einer Kette für Systeme, die bis auf die Funktionalität der Netzpunkte identisch sind, proportional zu $f - 1$ ist. Diese Ringe tragen nichts oder nur sehr wenig zum Modul des Netzwerkes bei. Weil aber für $\xi(1)/n \rightarrow (f - 2)/f$ mit steigender Funktionalität f der Grenzwert $(f - 2)/f$ gegen eins geht, folgt daraus eine Abnahme für den möglichen Modul im Falle sehr großer f . Dies erklärt den "relatively unsuccessful attempt to achieve a functionality of 37" von Llorente und Mark wie in Abbildung 10.5 von [53] dargestellt, ohne auf Dichtefluktuationen oder Inhomogenitäten zurückgreifen zu müssen.

Eben genannte Inhomogenitäten besitzen einen deutlichen Einfluss auf die Bildung einer aktiven Struktur und auf den Sol-Gel Übergang im System. Abbildung 7.13 zeigt eine klare Verschiebung sowohl für den Gelpunkt, als auch für den gesamten Übergang in Abhängigkeit von der Größe der Domänen, dem Lösungsmittelanteil oder der Prozessführung (hier im Beispielfall einer vierfunktionalen Endvernetzung). Für eine diffusionskontrollierte Prozessführung bildet sich zunächst ein Mikro-Gel um die ursprüngliche Domäne (für

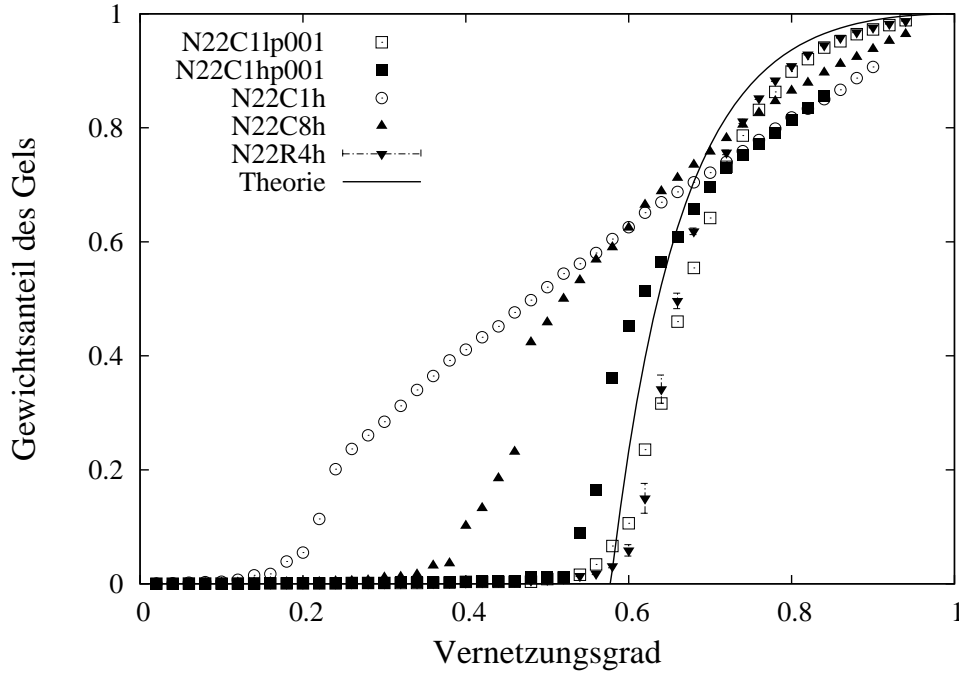


Abbildung 7.13: Der Sol-Gel Übergang für inhomogene Vernetzungsreaktionen im Vergleich mit der klassischen Theorie und einer homogenen Referenzsimulation.

das System **N22C1h** bei $p \approx 0.2$; für **N22C8h** bilden sich bei $p \approx 0.40$ mehrere kleine Mikro-Gele, die bei $p \approx 0.50$ zu einem Gesamtgel agglomerieren). Freie Vernetzer aus dem Innenbereich müssen durch dieses Mikro-Gel diffundieren, um auf freie Kettenenden in der weiteren Umgebung treffen zu können. Dieser Prozess dominiert die Reaktionskinetik und damit die Bildung der Struktur (vgl. Abschnitt 4.5).

Mit abnehmendem Einfluss der Diffusion auf die Reaktion, d.h. mit sinkender Reaktionswahrscheinlichkeit oder steigendem Lösungsmittelanteil ist ein Übergang zu homogenen Reaktionen möglich. Dies ist für das reaktionskontrollierte System **N22C1hp001** annähernd, für das System **N22C1hp001** nahezu uneingeschränkt der Fall. Der Verlauf des Sol-Gel Überganges im System **N22C1hp001** beinhaltet aber eine wichtige Aussage für die Interpretation von Experimenten über den Sol-Gel Übergang. Die Lage des Gelpunktes weicht hier nur um etwa 4% vom Idealwert ab. Im weiteren Verlauf des Sol-Gel Überganges ändert diese Differenz sowohl das Vorzeichen als auch deutlich den Betrag. Theoretische Vorhersagen für inhomogene Systeme sind daher kaum durchführbar, oder anders ausgedrückt: Eine geringfügige Abweichung von einer homogenen Ausgangssituation bei der Erzeugung eines Netzwerkes kann zu nichtvorhersehbaren Effekten für die Reaktionskinetik und den Sol-Gel Übergang führen.

Innerhalb der Gelkomponenten obiger inhomogener Systeme bildet sich eine aktive Struktur aus, in der eine äußere Krafteinwirkung gespeichert werden kann. Überträgt man das Konzept zur Ermittlung des Zyklensranges auf die Bestimmung des Volumenanteils an Polymeren, auf die eine Deformation wirken kann, so muss man alle ringförmigen Strukturen des Netzwerkes bestimmen, die über mindestens zwei unabhängige Punkte an das Netzwerk gekoppelt sind. Diese Struktur ist identisch mit dem effektiven Material nach Flory [77] und, wie bereits erwähnt, auch identisch mit dem Volumenanteil des aktiven Materials nach Scanlan und Case [113, 114]. Es unterscheiden sich nur die ermittelten Zahlen an Ketten und Vernetzern in der jeweiligen Sprechweise.

Abbildung 7.14 zeigt ein radiales Dichteprofil dieser aktiven Struktur für ein homogenes und zwei vergleichbare inhomogene Systeme normiert auf die Gesamtdichte des Polymers. Eine radiale Darstellung ist wegen der Symmetrie der drei ausgewählten Systeme am besten geeignet, um die Konsequenzen einer inhomogenen Reaktion zu zeigen. Das homogene System **N43R4h** erzielte einen Vernetzungsgrad von 95.0%, die inho-

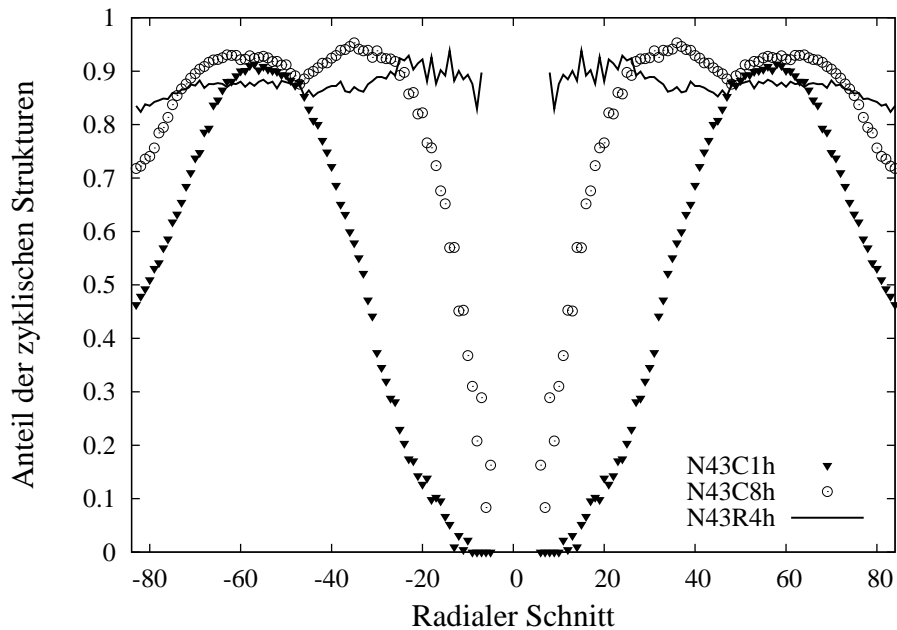


Abbildung 7.14: Vergleich der räumlichen Anordnung des aktiven Materials für homogene und inhomogene Reaktionen am Ende der Vernetzungsreaktion. Der Innenbereich ist wegen starker statistischer Fluktuationen nicht abgebildet.

mogenen Systeme **N43C1h** und **N43C8h** jeweils 83.4% und 94.0% Vernetzungsgrad. Während die Dichte des aktiven Materials für die homogene Simulation bis auf die Randbereiche nahezu konstant ist, nimmt für die beiden inhomogenen Systeme diese Dichte zur Mitte hin deutlich ab. Für die beiden Systeme findet sich aber mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.5 ein formal analoger, aber dennoch konträrer Grund.

Für das System **N43C1h** ist zu Beginn der Reaktion ein deutlicher Überschuss an reaktiven Vernetzern in der Mitte der Simulationsbox vorhanden. Diese reagieren mit den umliegenden Ketten. Dadurch werden sie an das entstehende Mikro-Gel gebunden und in ihrer weiteren Bewegungen deutlich eingeschränkt. Indirekt wird so ein lokaler Überschuss an Vernetzern räumlich fixiert. Weil diese Vernetzer nicht miteinander reagieren können und keine freien Kettenenden mehr vorhanden sind, sind sie nur teilweise Bestandteil einer ringförmigen Struktur. Wegen der Stöchiometrie der Reaktion ergibt sich symmetrisch dazu ein Überschuss an freien reaktiven Gruppen auf Polymerketten am Rand der Simulationsbox. Gegen Ende der Reaktion sind nahezu alle unreaktierten Kettenden über das andere Ende der Kette an das Netzwerk gebunden. Das aktive Material zwischen den Domänen an freien Kettenenden und freien Reaktionsmöglichkeiten auf Vernetzern bildet so eine Barriere, die weitere Reaktionen verhindert. Die Breite und Gestalt dieser Barriere ist dabei in gutem Einklang zur Separation der freien reaktiven Gruppen gegen Ende einer homogenen Reaktion, wie in Abbildung 4.9 diskutiert.

Analog kann man den Verlauf des Dichteprofiles im System **N43C8h** erklären, nur sind in diesem Fall die 8 Domänen in einem Abstand von 44 Gitterplätzen zum Ursprung zu finden. Die geringe Dichte an aktivem Material in der Mitte ist daher eine Folge von freien reaktiven Gruppen auf den Kettenenden. Wie bereits in Abschnitt 4.5 gezeigt, sind die Simulationen zu den inhomogenen Netzwerken keineswegs Modellstudien ohne Bezug zur Realität. Die Dichtefluktuationen in den gequollenen inhomogenen Netzwerken sind deutlich um einen Faktor vier bis acht größer als Dichtefluktuationen, die für homogene Netzwerke aus der konnektiven Struktur resultieren können. Gerade aber dieser Sachverhalt wird häufig in Streuexperimenten an gequollenen Systemen gefunden (vgl. [80, 110, 112]).

An dieser Stelle sei noch angefügt, dass der Einfluss einer inhomogenen Reaktion auf die Struktur eines Netzwerkes für statistische Quervernetzungsreaktionen und Endvernetzungen grundlegend verschieden ist.

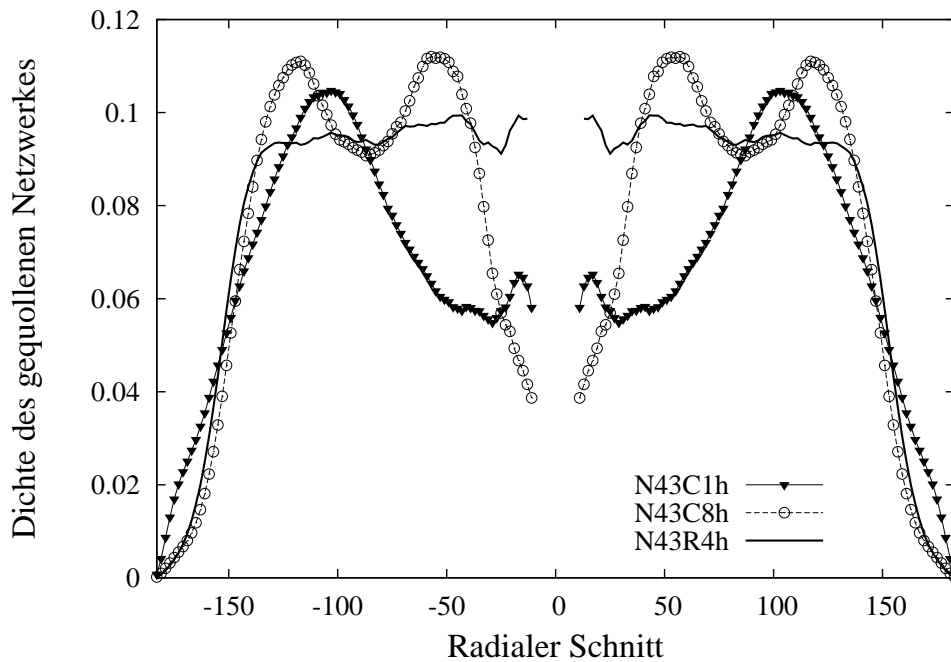


Abbildung 7.15: Radiales Dichteprofil der gequollenen Netzwerke aus Abbildung 7.14. Wegen starker Fluktuationen wurde der Innenbereich nicht abgebildet.

Bei statistischen Quervernetzungsreaktionen führen Domänen von Vernetzungssubstanz lediglich zu einer lokalen Schwankung in der Dichte der Netzstellen und damit in der Längenverteilung von aktiven Ketten oder Zyklen. Nur sekundär ist die Dichte des aktiven Materials davon betroffen, da in diesem Fall die Ketten meist lange genug sind, um mehrere Vernetzungszentren zu überbrücken.

Um die Bedeutung von Dichte und Verteilung des aktiven Materials hervorzuheben erfolgt mit Abbildung 7.15 ein kurzer Vorgriff auf die Quellungssimulationen von Abschnitt 9.2. In einem gequollenen System sorgt das Eindiffundieren des Lösungsmittels dafür, dass prinzipiell eine radiale isotrope Deformation des Systems erfolgt. Dieser Deformation wirken konnektive und topologische Verknüpfungen (siehe folgendes Kapitel) im System entgegen. In Abbildung 7.15 entspricht das Dichteprofil des gequollenen Netzwerkes sehr gut dem Dichteprofil des aktiven Netzwerkes. Dieses Dichteprofil entspricht aber genau dem Dichteprofil des Materials, in dem die Deformationsarbeit gespeichert wird. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Bedeutung von zyklischen Strukturen zur Bestimmung der Eigenschaften eines polymeren Netzwerkes.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Abweichungen in der Literatur für die Berechnung des Zyklenrangs, des aktiven und effektiven Materials aus einer falschen Interpretation von aktiven oder effektiven Netzwerkbestandteilen resultieren. Von Flory wurde eigens zu dieser Problematik ein kurzer Artikel verfasst [77]. Hinsichtlich des Zyklenranges kann das Problem aber elegant mit der Verwendung der graphentheoretischen Definition in Gleichung (2.10) umgangen werden.

Die Bildung kurzer Ringe und die damit verbundene Verschiebung des Reaktionsumsatzes ist auch für die Bestimmung des aktiven und effektiven Materials von Bedeutung. Dies wird nun explizit durchgeführt und exemplarisch mit Simulationsergebnissen verglichen.

Abbildungen 7.16 und 7.17 verwenden die Korrektur des Reaktionsumsatzes hinsichtlich dieser intramolekularen Reaktionen aus dem vorigen Kapitel in Verbindung mit Gleichung (6.79). Die Zahl aktiver oder effektiver Ketten ist dann gleich der Hälfte der aktiven oder effektiven Bindungen an den Vernetzern. In beiden Fällen bedeutet die Korrektur eine deutliche Verbesserung der theoretischen Beschreibung. Unmittelbar nach dem Gelpunkt finden sich analog zu Abbildung 6.15 deutliche Abweichungen zur Theorie. Diese

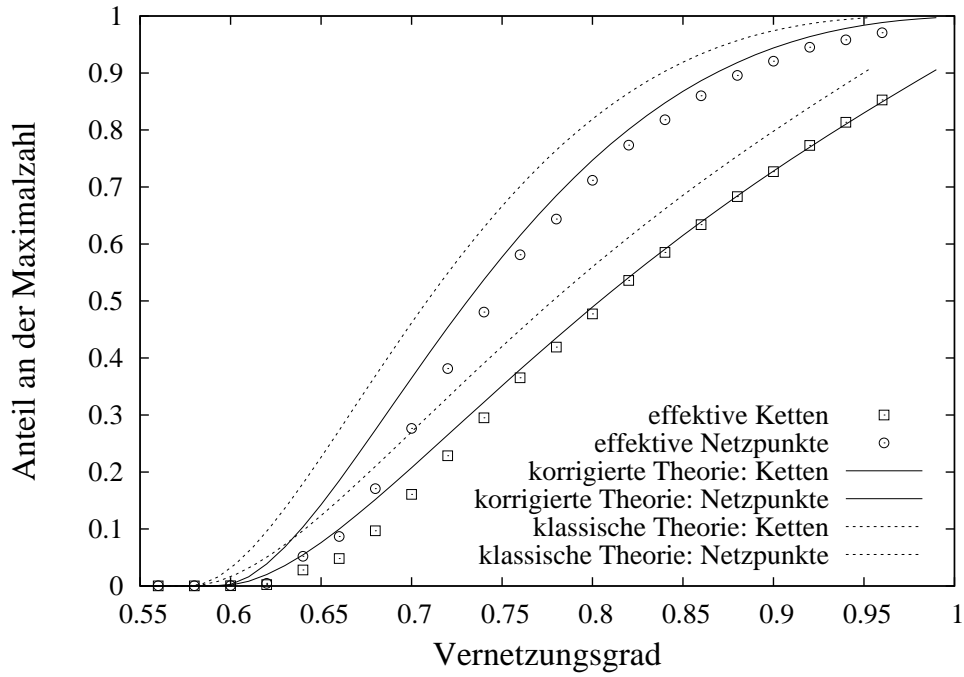


Abbildung 7.16: Der relative Anteil von effektiven Netzknoten und Ketten im Netzwerk **N10R4hp001_1** (Punkte) mit einem Volumenanteil von etwa 6 Prozent Ringen aus einer Kette im Vergleich mit der Theorie.

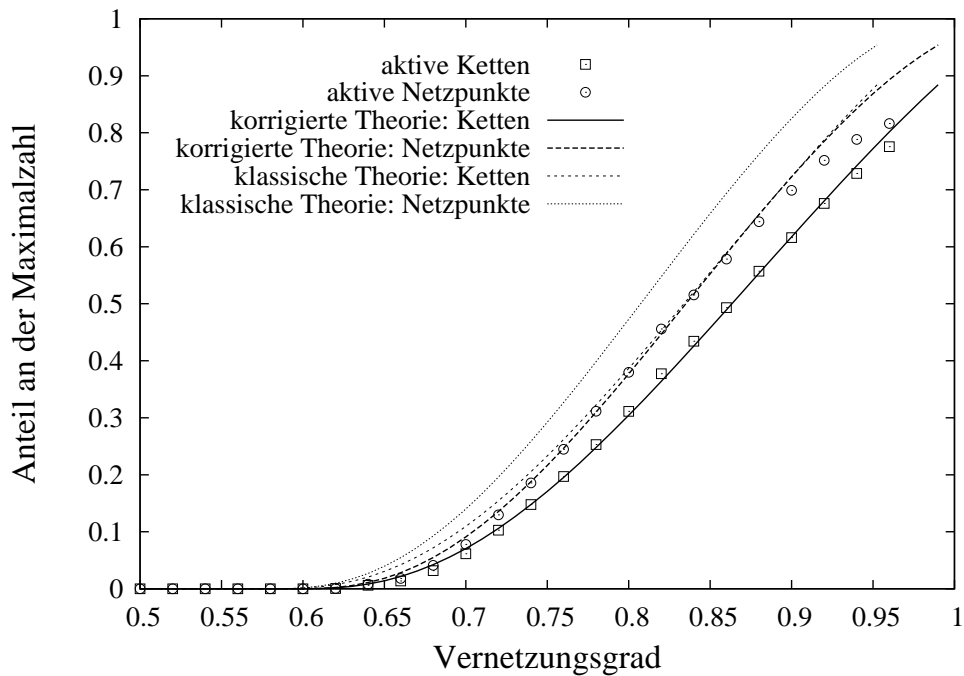


Abbildung 7.17: Der relative Anteil von aktiven Netzknoten und Ketten im Netzwerk **N10R4hp001_1** (Punkte) analog zu Abbildung 7.16.

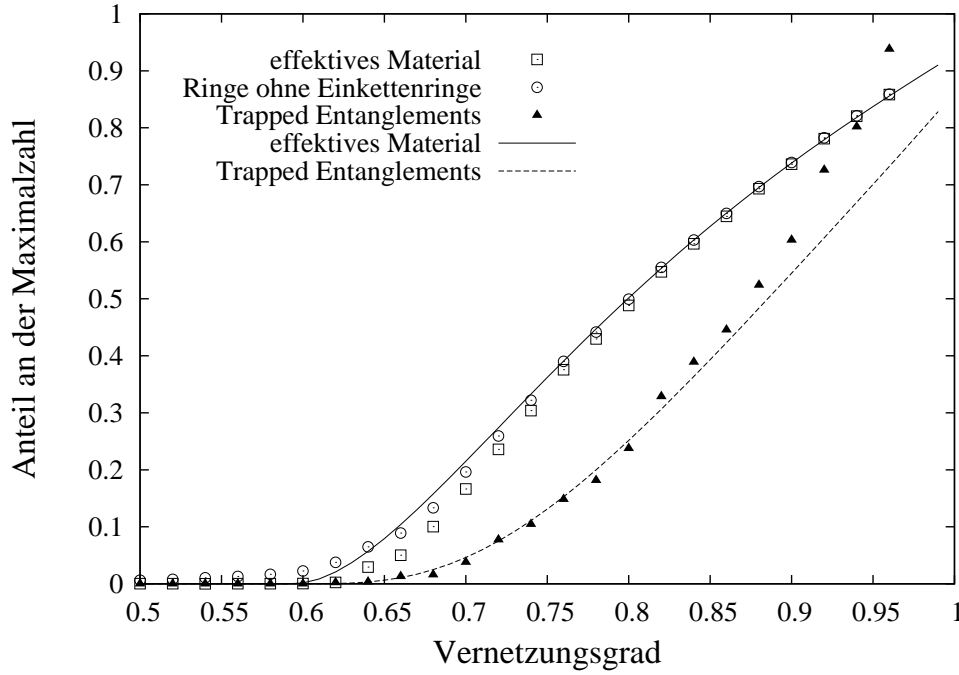


Abbildung 7.18: Der Zusammenhang zwischen effektivem Material, Trapped Entanglements und ringförmigen Strukturen im Netzwerk. Die theoretischen Linien sind analog zu Abbildung 7.16 korrigiert und zeigen ebenfalls die Ergebnisse für das Netzwerk **N10R4hp001_1**.

resultieren wieder aus dem nichtidealen Wachstum des Gels am kritischen Punkt. Für die Zahl der aktiven Ketten und Vernetzer zeigt sich gegen Ende der Reaktion noch eine weitere Abweichung von der theoretischen Beschreibung. Diese ist ein künstliches Resultat einer vierfunktionalen Reaktion und der Definition von aktiven Ketten: Die Bildung eines Ringes aus einer Kette belegt immer genau zwei Reaktionsmöglichkeiten an einem Vernetzer. Ein vierfunktionaler Vernetzer mit Bindung an einen Einkettenring kann daher nicht aktiv sein, für einen fünffunktionalen Vernetzer ist dies immer noch möglich. Aus gleichem Grund ist dieser Effekt in Abbildung 7.16 für das effektive Material nicht sichtbar. Für dreifunktionale Vernetzer ist dieser Effekt noch deutlicher ausgeprägt: Ein Einkettenring kann nur über die dritte Bindung des Vernetzers an einen weiteren Vernetzer angebunden sein. Der Einkettenring und die Bindung zu dem weiteren Vernetzer sind weder aktiv noch effektiv, wenn keine dauerhaften Verhakungen des Rings mit anderen effektiven Ketten vorliegen. In diesem Fall ist der weitere Vernetzer ebenso maximal effektiver Bestandteil, aber keinesfalls aktiver Bestandteil des Netzwerkes. Für Funktionalitäten $f \geq 5$ ist dieser Effekt in guter Näherung vernachlässigbar.

Die Korrektur der Theorie über eine Verschiebung des Vernetzungsgrades aus dem vorausgegangenen Kapitel berücksichtigt ab dem Gelpunkt nur noch Ringe aus einer Kette. Indirekt setzt diese Vorgehensweise voraus, dass alle anderen Ringe, die bis zum Gelpunkt gebildet wurden, in die effektive oder aktive Struktur eingebaut werden. Abbildung 7.18 bestätigt, dass unmittelbar nach dem Gelpunkt (bei etwa 60% Vernetzungsgrad) noch ein deutlicher Unterschied zwischen dem Volumenanteil ringförmiger Strukturen im Gel und den effektiver Ketten des Systems besteht. Dieser verschwindet mit zunehmendem Vernetzungsgrad und rechtfertigt im Nachhinein diese Vorgehensweise.

Nach Gleichung (6.82) sollte über die Dichte des effektiven Materials die zeitliche Bildung von dauerhaften Verhakungen während der Reaktion abgeschätzt werden können. Wie in Abbildung 7.18 dargestellt, ist dies nur bedingt möglich, da sich die Krümmung der theoretischen Vorhersage und die Ergebnisse des nun folgenden Kapitels deutlich unterscheiden.

7.4 Zusammenfassung

Ein polymeres Netzwerk zeigt einen Übergang von einem näherungsweise zufälligen Netzwerk auf kurzen Längenskalen zu einem dreidimensionalen Netzwerk bei einer kritischen Generation i_c . Dieser Übergang resultiert aus der Tatsache, dass die Zahl der Bindungspartner in einem zufälligen Netzwerk exponentiell mit der Zahl der Generationen wächst, die Ausdehnung einer polymeren Struktur in Näherung aber nur proportional zur Wurzel der Generationszahl ist. Die entsprechende Längenskala zu i_c ist von grundlegender Bedeutung, sowohl für die theoretische Beschreibung der Netzwerke, als auch für die benötigte Größe einer Simulation.

Die kritische Generation limitiert die Länge minimaler zyklischer Strukturen. Diese sind deutlich kürzer als in der Literatur [53, 77] angenommen und hängen von der mittleren Kettenlänge zwischen den Verzweigungspunkten, der Monomerdichte, der Funktionalität der Verzweigungspunkte und dem Vernetzungsgrad im System ab. Unterhalb des Gelpunktes ist kein Übergang zu einem dreidimensionalen Netzwerk möglich. Die Parameter einer Simulation müssen so gewählt werden, dass die kritische Generation und nicht die Systemgröße die Länge der zyklischen Strukturen begrenzt. Ist dies nicht der Fall, so ist es fraglich, ob die Eigenschaften des Netzwerkes auf ein makroskopisches System extrapoliert werden dürfen.

Aus der Bedingung für die kritische Generation, der klassischen Theorie über die Struktur polymerer Netzwerke und den Ergebnissen hinsichtlich intramolekularer Reaktionen kann ein Modell entwickelt werden, das die Längenverteilung von ringförmigen Strukturen in einem Netzwerk beschreibt. In dieser Arbeit wurde lediglich ein vereinfachter Algorithmus vorgestellt, um die grundlegenden Eigenschaften für die Längenverteilungen zu extrahieren. Diese wurden von den Ergebnissen der Simulationen bestätigt.

Die Berechnung des Zyklenranges wurde im Rahmen dieser Arbeit auf beliebige Netzwerkstrukturen verallgemeinert. Damit konnten erstmals unterschiedliche konnektive Strukturen hinsichtlich ihrer Eignung, Energie im System zu speichern, miteinander verglichen werden. Der Einfluss der Funktionalität für Homopolymerisationen entspricht für hohe Vernetzungsgrade der klassischen Erwartung, allerdings sorgt die sinkende Dichte der Verzweigungspunkte für eine zunehmende Bildung kurzer Ringe und einen steigenden Einfluss von Dichtefluktuationen.

Die Steigung des Zyklenranges für hohe Vernetzungsgrade kann als Maß für den Einfluss von Abweichungen gegenüber dem Idealfall interpretiert werden. Statistische Quervernetzungsreaktionen sind gegenüber störenden Einflüssen, die zu einer Verringerung des effektiven Vernetzungsgrades führen, als sehr stabil zu betrachten, während schrittweise Copolymerisationen sehr deutlich auf Abweichungen vom Idealfall reagieren. Eine quantitative Analyse des Zyklenranges in den Simulationen liefert Resultate, die um 30% - 40% unter dem Vergleichswert eines idealen Systems liegen, wenn Ringe aus einer Kette als inaktiv betrachtet werden. In der Literatur [53] wird der Wert eines idealen Netzwerkes oft als Referenz genommen. Trotzdem unterschätzt die Theorie meist den Modul der Netzwerke.

Simulationen inhomogener Systeme zeigen eine deutliche Abhängigkeit der aktiven Struktur von den Ausgangsbedingungen. Quellungsexperimente belegen, dass das Dichteprofil eines gequollenen Netzwerkes dem Dichteprofil der aktiven Struktur entspricht. Dies zeigt direkt die Eigenschaft der konnektiven Struktur, Deformationsenergie speichern zu können.

Die Korrektur des Vernetzungsgrades, wie im vorausgegangenen Kapitel beschrieben, ermöglicht es, die Dichte von aktiven oder effektiven Ketten wie Verzweigungspunkten für reale Netzwerke zu bestimmen. Für Funktionalitäten $f \leq 4$ sind dabei zusätzliche Abhängigkeiten von der Funktionalität der Netzknoten zu berücksichtigen.

Der Vergleich zwischen dem Volumenanteil von ringförmigen Strukturen aus mehr als zwei Ketten und dem effektiven Material belegt, dass diese Ringstrukturen ab dem Gelpunkt in die effektive Struktur des Netzwerkes integriert werden. Diese Tatsache rechtfertigt die Näherung aus Kapitel 6, ab dem Gelpunkt die Verschiebung des Reaktionsumsatzes nur noch über die Bildung von Ringen aus einer Kette zu beschreiben.

8 Topologische Struktur

Ein Polymer ist mathematisch ein eindimensionales Objekt, eingebettet in einen dreidimensionalen Raum. Die Monomere eines Polymers bestehen meist aus einer Vielzahl von Atomen, die über ihre Wechselwirkungen zu räumlich benachbarten Atomen den Gesetzen der Physik unterliegen. Diese Wechselwirkungen beinhalten auch eine wechselseitige Abstoßung der Atome. Über die chemischen Bindungen der Atome führt dies dazu, dass sich benachbarte Ketten nicht gegenseitig durchdringen können. Für einen räumlichen Graphen, wie beispielsweise ein polymeres Netzwerk, folgt aus dieser Bedingung eine Fixierung der topologischen Struktur. Diese Fixierung geschieht während der Vernetzung und erfolgt für Strukturen, die paarweise nicht relaxieren können. Lineare oder baumartige Strukturen besitzen im Konzept des Zyklensranges immer die Möglichkeit für eine Relaxation, ringförmige Strukturen - unabhängig von ihrer Beschaffenheit - dagegen nicht.

Es überrascht daher nicht, dass schon bald nach der Entwicklung des Phantom- und des affinen Netzwerkmodelles versucht wurde, den Einfluss räumlicher Behinderungen in die Beschreibung von Netzwerken zu integrieren. Abhängig vom gewählten Ausgangspunkt - sei es die Bewegung von linearen Polymeren, die Bewegungseinschränkung der Netzknoten über räumlich benachbarte Strukturen, oder einer Kombination dieser Mechanismen - führte dies zu einer Vielzahl von Modellen (vgl. u.a. [157]-[164]), die mit unterschiedlichem Erfolg zur Beschreibung polymerer Netzwerke verwendet wurden. Teilweise waren diese Ansätze auch vom Erfolg des Entanglement-Konzepts zur Beschreibung (vgl. Abschnitt 2.1) von polymeren Schmelzen motiviert.

Die räumlichen Behinderungen in einer Polymerschmelze zeichnen sich durch eine Abhängigkeit von der Zeitdauer für die Beobachtung aus. Im Grenzwert für große Zeitspannen werden alle Behinderungen bedeutungslos (vgl. Gleichung (2.9)), und die Diffusion eines Polymers entspricht, wenn auch verlangsamt, in ihrer Zeitabhängigkeit der Bewegung eines freien Teilchens. Aus diesem Grund muss man für ein Netzwerk zwischen Entanglements in einem allgemeineren Sinn und Trapped Entanglements im Speziellen unterscheiden. Nur letztere besitzen keine Zeitabhängigkeit und sind durch die räumliche Anordnung der effektiven Struktur fixiert.

Wie im vorausgegangenen Kapitel gezeigt, wird die effektive Struktur in guter Näherung über ringförmige Strukturen in einem Netzwerk beschrieben, wenn man sich dabei auf Ringe beschränkt, die aus mehr als einer Kette gebildet werden. Die Mathematik bietet mit der Knotentheorie ein sehr exaktes Mittel, die räumliche Konformation von paarweise disjunkten ringförmigen Strukturen zu analysieren. Diese Analyse und daraus resultierende Ergebnisse können allerdings nur verstanden werden, wenn einige Grundbegriffe der Knotentheorie eingeführt werden und die Auswertemethode im Prinzip vorgestellt wird.

Dieses Kapitel beginnt deswegen mit einem kurzen Exkurs, in dem die notwendigen Begriffe und Methoden der Knotentheorie vorgestellt werden. Anschließend wird kurz die Auswertemethode beschrieben und auf einige Probleme wie auch Einschränkungen für die Auswertung hingewiesen. Diese Einschränkungen könnten prinzipiell über die Verwendung von Vassiliev's [175]-[177] Invarianten außer Kraft gesetzt werden. Praktisch ist dies aber noch nicht durchführbar, da zum einen diese neuen Invarianten in der Mathematik noch nicht ausreichend tabellarisiert, zum anderen die verfügbaren Algorithmen [178, 179] noch zu langsam sind, um ein Netzwerk auszuwerten. Nichtsdestotrotz kann aber bereits abgeschätzt werden, wie groß der zu erwartende zusätzliche Beitrag zu den Resultaten der klassischen Knotentheorie ist. Den Hauptteil dieses Kapitels bildet dann die Beschreibung und Diskussion der topologischen Struktur polymerer Netzwerke. Die Ergebnisse dieses Abschnittes geben Anlass zu einem kurzen Ausblick auf eine sinnvolle Verallgemeinerung des Begriffes von ringförmigen Strukturen, mit dem das Konzept des Zyklensranges auf topologische Einschränkungen im System übertragen werden kann.

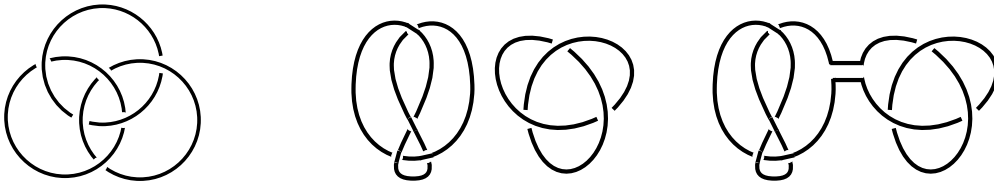


Abbildung 8.1: Links: Borromäische Ringe, in der Mitte: der Brezelknoten und die Kleeblattschlinge getrennt, und rechts die Zusammensetzung dieser beiden Knoten.

8.1 Grundlagen der Knotentheorie und Auswertemethoden

Ein *Knoten* als mathematisches Objekt ist eine geschlossene Kurve im Raum, die sich nicht selbst schneidet und sich nicht selbst durchdringt [41]. Zyklen in polymeren Netzwerken sind in diesem Sinne Knoten. Eine *Verschlingung* ist eine Menge von Knoten, die alle untereinander verschlungen sein können, aber keine gemeinsamen Schnittpunkte im Raum besitzen. Die Knoten einer Verschlingung werden auch als Komponenten der Verschlingung bezeichnet. Zwei Knoten (oder Verschlingungen) heißen *identisch*, wenn sie sich über Dehnungen und Verzerrungen des Raumes ineinander überführen lassen. Eine *reguläre Projektion* eines Knotens (einer Verschlingung) ist eine Projektion der Kurve auf eine Ebene, bei der Schnittpunkte der Bildmenge isoliert sind und aus dem Schnitt nur zweier Teilkurven gebildet werden. Diese Schnittpunkte nennt man *Kreuzungen*. Die *Kreuzungszahl* ist die minimale Zahl an Kreuzungen, mit der ein Knoten projiziert werden kann. Die Teilkurve der Projektion, die bei einer Kreuzung oben liegt, heißt *Überkreuzung* die andere Teilkurve *Unterkreuzung*. Die *Orientierung* ist die Richtung, in der die Kurve eines Knotens bei einer Analyse durchlaufen wird. *Invertierbar* nennt man einen Knoten, wenn sich zwei Projektionen dieses Knotens finden lassen, die sich nur hinsichtlich der Orientierung unterscheiden. Die Orientierung legt auch den Typ einer Kreuzung fest: Kreuzt die Überkreuzung von links nach rechts aus der Blickrichtung der Unterkreuzung, so heißt die Kreuzung *positiv*, sonst *negativ*. Ein Knoten oder eine Verschlingung heißen *trivial*, wenn sich eine Projektion ohne Kreuzungen finden lässt. Ein Verschlingung wird als *zerlegbar* bezeichnet, wenn eine Ebene so deformiert werden kann, dass sie zwischen zwei Teilen der Verschlingung liegt, ohne einen davon zu schneiden. Verschlingungen, deren Komponenten paarweise zerlegbar wären, die Verschlingung aber als Gesamtheit nicht zerlegbar ist, heißen *Brunnsche Verschlingungen*. Die *Borromäischen Ringe* (vgl. Abbildung 8.1 links) sind ein bekanntes Beispiel dafür. Die *Zusammenhängende Summe* oder *Zusammensetzung* zweier Knoten ist mathematisch über die Zusammensetzung von (Unter-)Mannigfaltigkeiten definiert (vgl. dazu Abb. 8.1 rechts). Die nichtüberlappenden Projektionen zweier Knoten werden jeweils an einer außen liegenden Teilkurve aufgeschnitten und mit den Enden des anderen Knotens verbunden. Ein Knoten heißt *zusammengesetzt*, wenn er sich als zusammenhängende Summe zweier Knoten darstellen lässt, von denen keiner ein trivialer Knoten ist. Die Knoten, die eine Zusammensetzung bilden, nennt man *Faktorknoten*, Knoten, die sich nicht zerlegen lassen, *Primknoten*. Analoges (hinsichtlich Zusammensetzungen) gilt auch für Verschlingungen.

Um Knoten und Verschlingungen zu klassifizieren, werden sie hinsichtlich Kreuzungszahl, Zahl der Komponenten und Typ unterschieden und notiert. Als Basiszahl fungiert die Kreuzungszahl, der Exponent gibt die Zahl der Komponenten an und der Index zählt fortlaufend verschiedene Verschlingungstypen oder Knoten mit gleicher Kreuzungszahl und gleicher Anzahl an Komponenten. Die Borromäischen Ringe der Abbildung 8.1 erhalten so die Notation 6^3_2 . Die Zusammensetzung zweier Knoten wird als $\#$ notiert: In Abbildung 8.1 werden auf diese Weise die Knoten 4_1 (Brezelknoten) und 3_1 (Kleeblattschlinge) zu $4_1 \# 3_1$ verknüpft. Abbildung 8.2 zeigt einen Teil der einfachsten Knoten und Verschlingungen, die explizit in dieser Arbeit ausgewertet wurden und anhand obiger Notation geordnet sind.

Einer Klassifikation von Knoten oder Verschlingungen geht eine Bestimmung invarianter Kenngrößen voraus. In dieser Arbeit wurden dazu das Alexanderpolynom [180] und das HOMFLY-Polynom [181] verwendet. Um diese berechnen zu können, erfolgt zunächst eine reguläre Projektion nach einer eigens entwickel-

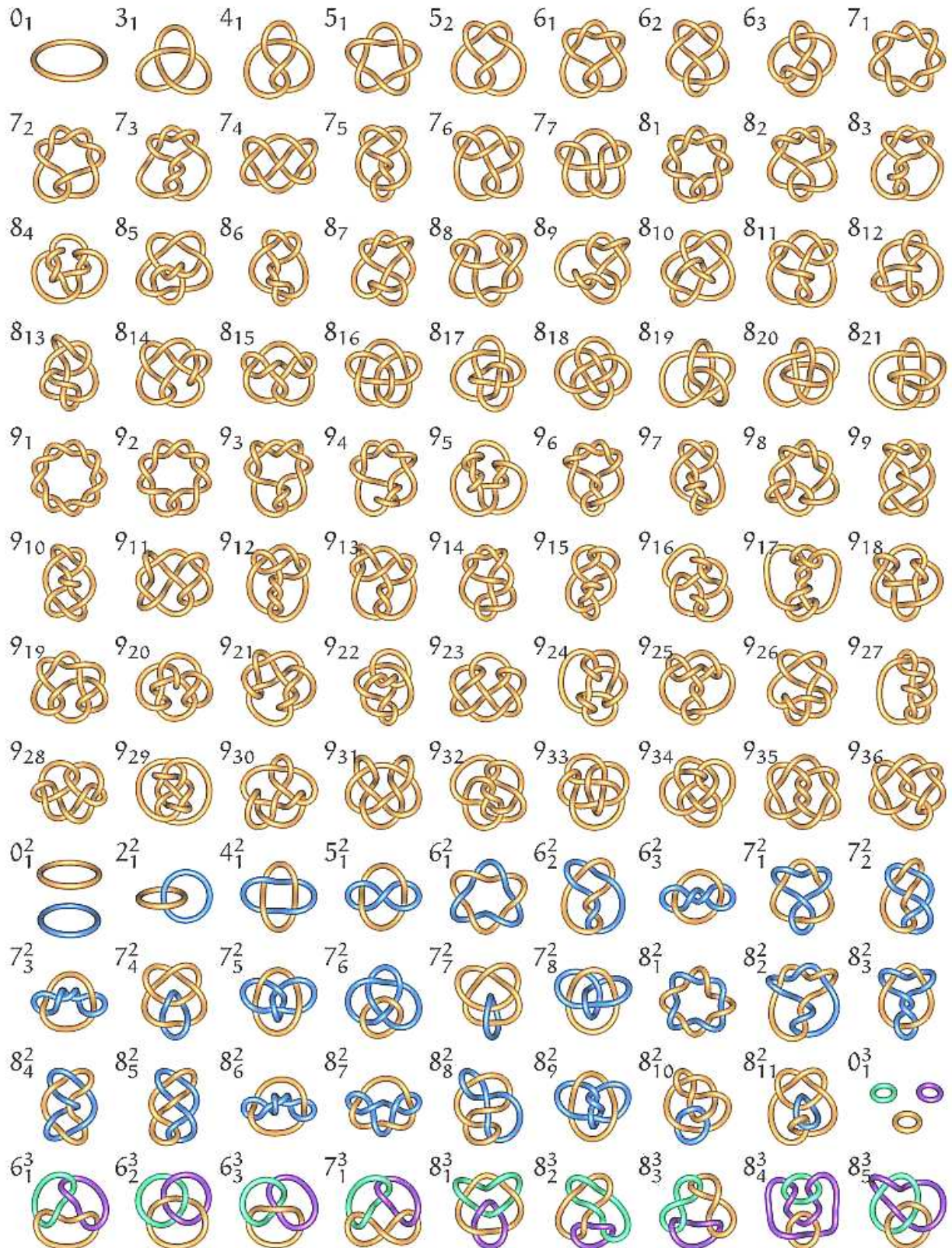


Abbildung 8.2: Übersicht über die einfachsten Knoten und Verschlingungstypen.

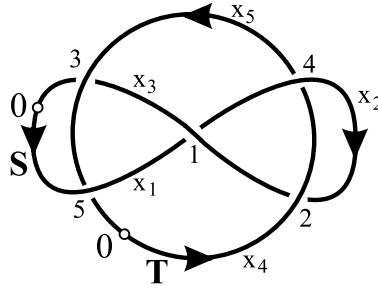


Abbildung 8.3: Beispiel zur Bestimmung der Alexander-Matrix und des signierten Gauß-Codes.

ten optimierten Methode [25] und anschließend analog zu Vologodskii *et. al.* [63, 64], die Bestimmung der Alexander-Matrix und des signierten Gauß-Codes, aus denen dann jeweils die Polynome abgeleitet werden können.

Zu diesem Zweck wird auf jeder der Komponenten S und T des Beispiels aus Abbildung 8.3 ein Startpunkt (mit 0 gekennzeichnet) und eine Orientierung (Pfeile) gewählt. Ausgehend vom Startpunkt der ersten Komponente werden entlang der Orientierung alle Kreuzungen bei einer Überkreuzung einer anderen Teilkurve fortlaufend nummeriert. Analoges erfolgt anschließend für alle weiteren Komponenten. Ebenso werden alle i Teilkurven zwischen den Überkreuzungen, beginnend beim Ausgangspunkt der ersten Komponente, fortlaufend mit x_i bezeichnet und heißen *Generatoren*. Auf diese Weise erhält man die Notationen aus Abbildung 8.3. Besteht die Projektion der Verschlingung aus N Kreuzungen, so ist die *Alexander-Matrix* eine $N \times N$ Matrix, deren Einträge alle Null sind bis auf einige Werte, die über folgende Regeln [19, 25] bestimmt werden:

Die Einträge der k -ten Zeile werden dabei aus der k -ten Kreuzung ermittelt. Die Nummern der Teilkurven bestimmen die Spalten der Einträge. Die k -te Spalte wird durch die Nummer der unten liegenden Teilkurve vor der Kreuzung festgelegt, die l -te Spalte durch die anschließende Teilkurve hinter der Kreuzung und die j -te Spalte durch den Generator der überkreuzenden Teilkurve. Für die Werte der Einträge kann man die Fallunterscheidung zur Berechnung vereinfachen, wenn man eine analoge Schreibweise zur Berechnung im Computer verwendet. Dies ist in den folgenden Gleichungen durch den Doppelpunkt ausgedrückt.

Ist $j = k$, so gilt unabhängig vom Typ der Kreuzung:

$$a_{kk} = -1, \quad a_{kl} = 1, \quad (8.1)$$

sonst gilt im Falle einer negativen Kreuzung

$$a_{kk} := a_{kk} + 1, \quad a_{kl} := a_{kl} - \alpha, \quad a_{kj} = \beta - 1, \quad (8.2)$$

und im Falle einer positiven Kreuzung

$$a_{kk} := a_{kk} - \alpha, \quad a_{kl} := a_{kl} + 1, \quad a_{kj} = \beta - 1, \quad (8.3)$$

wobei α und β für die Bezeichnung der jeweiligen Komponente an der Kreuzung stehen. Im Beispiel (Abb. 8.3) bedeutet das: $\alpha = s$ für $k \leq 3$ und $\alpha = t$ sonst, sowie $\beta = s$ für $j \leq 3$ und $\beta = t$ sonst.

Der signierte Gauß-Code wird ebenfalls aus Abbildung 8.3 bestimmt. Beginnend bei den Ausgangspunkten der einzelnen Komponenten notiert man in Richtung der Orientierung von allen Kreuzungen die Nummer, die Art der Kreuzung, und, ob man sich gerade auf der Überkreuzung oder Unterkreuzung befindet. Dabei bedeutet in der standardisierten Notation beispielsweise $a3+$, daß man die positive dritte Kreuzung auf dem

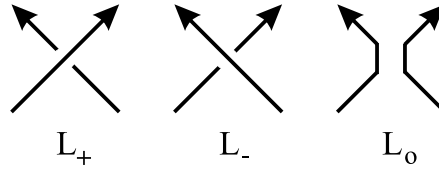


Abbildung 8.4: Kreuzungstypen der Flechtrelation.

überkreuzenden (**a**bove) Strang passiert. Erreichen einer Kreuzung auf dem unterkreuzenden (**b**elow) Strang wird analog mit b abgekürzt und Einträge verschiedener Komponenten werden durch einen senkrechten Strich getrennt. Das Beispiel aus Abbildung 8.3 besitzt so den signierten Gauß-Code

$$b1 - a4 + a2 + a1 - b3 - a5 - |a2 + b4 + a3 - b5 - . \quad (8.4)$$

Sowohl die Alexander-Matrix als auch der signierte Gauß-Code beschreiben die Projektion eines Knotens oder einer Verschlingung eindeutig.

Zur Berechnung des Alexander-Polynoms streicht man für ein beliebiges i die i -te Spalte und die i -te Zeile aus der Matrix und errechnet aus dieser reduzierten Matrix die Determinante. Je nach Wahl von i und der Komponente α , zu der i gehört, muß das Ergebnis durch $\alpha - 1$ dividiert werden, analog zur Belegung der Matrix. Der resultierende Ausdruck wird mit $\pm t^{-m} s^{-n}$ ($m, n \in \mathbb{N}$) multipliziert, so dass das Resultat keine negativen Exponenten hat, die Exponenten minimal sind und der Ausdruck mit dem größten Exponenten positives Vorzeichen besitzt. Als Ergebnis erhält man das *normierte Alexander-Polynom* der Verschlingung.

Das HOMFLY-Polynom P [181] ist eine Weiterentwicklung des Jones- [182] und des Alexander-Polynoms [180]. Die Berechnung erfolgt rekursiv mittels zweier Gleichungen und einem auflösenden Baum als Rekursionsvorschrift. Die erste Gleichung ordnet dem trivialen Knoten das triviale Polynom 1 zu:

$$P(\bigcirc) = 1. \quad (8.5)$$

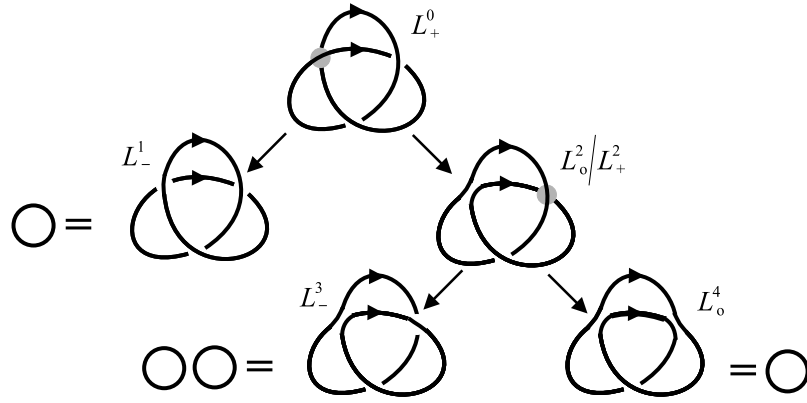
Die zweite Gleichung ist eine *Flechtrelation*, die Polynome verschiedener Verschlingungen oder Knoten über zwei Variablen, hier mit α und z bezeichnet, miteinander verknüpft:

$$\alpha \cdot P(L_+) - \alpha^{-1} \cdot P(L_-) = z \cdot P(L_0), \quad (8.6)$$

wobei L_+ , L_- und L_0 drei Verschlingungen oder Knoten bezeichnen, die paarweise identisch sind bis auf eine Kreuzung, die dann jeweils einer Kreuzung aus Abbildung 8.4 entspricht und analog dazu die Benennung der Verschlingung impliziert. Die Anwendung der Flechtrelation (8.6) führt sukzessive zu einfacheren Verschlingungen, die in trivialen Knoten und Verschlingungen enden. Rekursives Einsetzen der Gleichungen ermittelt das HOMFLY-Polynom der ursprünglichen Verschlingung. Das Rekursionsschema besitzt eine baumartige Struktur und heißt *auflösender Baum* der Verschlingung. Abbildung 8.5 zeigt als Beispiel den auflösenden Baum der Kleeblattschlinge 3_1 . Zur besseren Übersicht wurde die Kreuzung, die gerade betrachtet wird, grau unterlegt. Ebenso wurden die verschiedenen Verschlingungen zur Unterscheidung in Abbildung 8.5 mit verschiedenen Exponenten nummeriert. Der erste Schritt bei der Berechnung liefert damit die Gleichung

$$P(L_+^0) = \alpha^{-2} \cdot P(L_-^1) + \alpha^{-1} z \cdot P(L_0^2), \quad (8.7)$$

wobei hier


 Abbildung 8.5: Aufzweigender Baum des Knotens 3_1 (Kleeblattschlinge).

$$P(L_-^1) = 1, \quad (8.8)$$

weil das Ergebnis ein trivialer Ring ist. Für die zweite Rekursion wird bei Verschlingung zwei die graue Kreuzung betrachtet. Diese liefert analog

$$P(L_+^2) = \alpha^{-2} \cdot P(L_-^3) + \alpha^{-1} z \cdot P(L_o^4), \quad (8.9)$$

wobei dieses Mal die rechte Seite dem trivialen Knoten entspricht:

$$P(L_o^4) = 1. \quad (8.10)$$

Fasst man den Zweig $\bigcirc\bigcirc$ als L_o auf, so findet man, daß die resultierenden L_+ und L_- verdrehte Bilder des trivialen Knoten sind, also das Polynom 1 besitzen. Man erhält so mit Gleichung (8.6) für $\bigcirc\bigcirc$ das Polynom

$$P(L_-^3) = P(\bigcirc\bigcirc) = z^{-1}(\alpha - \alpha^{-1}). \quad (8.11)$$

Einsetzen von Gleichung (8.11) und (8.10) in Gleichung (8.9) liefert

$$P(L_+^2) = z\alpha^{-1} + z^{-1}(\alpha^{-1} - \alpha^{-3}) \quad (8.12)$$

und Einsetzen von Gleichung (8.8) und (8.12) in (8.7) ergibt bereits das HOMFLY-Polynom der Kleeblattschlinge:

$$P(L_+^0) = P(3_1) = z^2\alpha^{-2} + 2\alpha^{-2} - \alpha^{-4}. \quad (8.13)$$

Man beachte, dass sich in der Literatur Definitionen der HOMFLY-Flechtrelation finden, die abweichende Variablen und Vorzeichen verwenden (vgl. beispielsweise [41], p. 176). Dies bedingt zwar eine abweichende Darstellung und Berechnung der Polynome, deren Eigenschaften bleiben aber gleich. Damit sind die verwendeten Methoden und Begriffe der Knotentheorie erklärt. Dies muss aber noch auf die Auswertung der Topologie eines polymeren Netzwerkes angewendet werden.

Wie eingangs erwähnt, beschränken sich die Möglichkeiten des Alexander-Polynoms und des HOMFLY-Polynoms auf die Analyse paarweise disjunkter ringförmiger Strukturen. Im ersten Schritt der Auswertung

werden diese über ein spezielles, neu entwickeltes Optimierungsverfahren ermittelt [25, 56, 186]. Die Kriterien für diese Optimierung resultieren direkt aus der Problemstellung und der gleichzeitigen Optimierung der Genauigkeit der anschließenden topologischen Analyse. Wie von Langley [138, 139] gefordert, muss die Menge dieser ringförmigen Strukturen das effektive Material des Netzwerkes beschreiben. Da vor allem paarweise Entanglements von Interesse sind, skaliert die Rechenzeit zur Auswertung mit dem Quadrat der Zahl an ringförmigen Strukturen, die das effektive Material beschreiben. Eine möglichst geringe Zahl dieser Strukturen beschleunigt daher die Analyse deutlich. Die minimale Zahl dieser Strukturen ist der Zyklenrang des Netzwerkes, wie in Kapitel 2 gezeigt. Nach Iwata [165] können lange komplexe ringförmige Strukturen in einem Netzwerk als Summe von irreduziblen minimalen Ringen dargestellt werden. Diese Ringe zeichnen sich dadurch aus, dass nach Durchtrennen des Rings die Monomere im ursprünglichen Ring die kürzeste Verbindung zwischen den Enden darstellen. Eine Verwendung dieser minimalen Ringe vereinfacht und verkürzt¹ die Auswertung über das HOMFLY-Polynom. Zudem erhöht es die Genauigkeit für eine Zuordnung der Polynome zu Tabellenwerten, da die Länge dieser Tabellen in der Literatur begrenzt ist. Obiges Optimierungsverfahren verwendet genau diese Kriterien und nutzt zur Berechnung die längeninvariante Vereinfachung eines Graphen (vgl. Abbildung 2.2).

Da eine teilweise Vorauswahl möglicher nichttrivialer Verschlingungen über das schnell berechenbare Alexander-Polynom möglich ist [25], wurde dies genutzt, um die Auswertung für Netzwerke mit großen Kettenlängen zwischen den Netzknoten durchführbar zu machen². Dieser Trick ist für eine topologische Analyse über Vassiliev's Invarianten nicht möglich und mit ein Grund, warum diese Auswertung bislang nicht machbar ist. Zur Bestimmung des HOMFLY-Polynoms aus dem signierten Gauß-Code wurde in dieser Arbeit das Programm von Gouesbet *et al.* verwendet [184, 185].

Man beachte, dass die nötige Aufteilung eines Netzwerkes in minimale Ringstrukturen weitere Folgen und auch Einschränkungen für die Bestimmung von Trapped Entanglements mit sich bringt. Abbildung 8.6 links zeigt ein Trapped Entanglement zwischen dem Ring 4 und einer Theta-Struktur (Ziffern 1-3). Der Zyklenrang der Theta-Struktur ist zwei, d.h. zwei ringförmige Strukturen sind ausreichend, um das System aus den Ketten 1-3 eindeutig zu beschreiben. Jede dieser ringförmigen Strukturen besteht aus genau zwei Ketten. Damit ist genau eine der drei Ketten 1-3 zweimal Bestandteil einer Ringstruktur. Ist dies Kette drei, so wird beide Male ein Entanglement bestimmt, ist dies eine andere Kette, so findet man nur ein Entanglement. Analog findet man für den rechten Teil von Abbildung 8.6 entweder zweimal eine Verschlingung vom Typ 2_1^2 oder jeweils einmal die Verschlingungen 2_1^2 und 4_1^2 (vgl. Abbildung 8.2). Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein Verfahren entwickelt, das sowohl eine exakte obere und untere Schranke für die Zahl an Entanglements ermittelt, als auch einen Schätzwert für deren tatsächliche Zahl angibt [186]. Dieses Verfahren ermittelt für die Beispiele in Abbildung 8.6 jeweils $2/3$, $4/3$ und $8/9$ oder $4/3$, $8/3$ und $16/9$ für die untere und obere Schranke und den jeweiligen Erwartungswert. Für die Darstellung der Ergebnisse in diesem Kapitel bedeutet das, dass zunächst unbewertet die Häufigkeiten der ermittelten Entanglements vorgestellt werden, für eine Diskussion der Bedeutung dieser Entanglements aber mit dem Bewertungsverfahren aus [186] umgerechnet werden müssen.

Damit sind die Grundgedanken der wesentlichen Schritte in der Auswertung und ihre Konsequenzen für die Darstellung und Interpretation der Ergebnisse beschrieben. Die Abfolge dieser Schritte wird hier nur noch in einer kurzen Übersicht zusammengestellt. Weitere Details der Auswertung und der Methoden finden sich in [19, 21, 25, 56, 86, 186] und den Literaturangaben dieser Arbeiten.

1. Bestimmung eines Satzes an ringförmigen Strukturen, die das effektive Material eines Netzwerkes beschreiben und von minimaler Zahl und Länge sind.

¹Nach Gleichung (8.5) und (8.6) ist die Rechenzeit für das HOMFLY-Polynom in Näherung proportional zu 2^n , wobei n die Zahl der Kreuzungen in der Projektion angibt. Die Zahl der Kreuzungen in den Projektionen hängt von der Länge der Ringe ab.

²Die Netzwerke mit Ausgangskettenlängen $N > 40$ müssen zusätzlich in einem eigenen Simulationsschritt auf ein System topologisch relevanter Monomere unter Beibehaltung der räumlichen Struktur reduziert werden. Bei der paarweisen Analyse und Projektion der Ringe werden diese in einem weiteren Schritt nach der Methode von Michels [183] reduziert und die Projektion der Verschlingung weiter hinsichtlich der Kreuzungszahl minimiert. Trotz dieser Vielzahl an Vereinfachungen dauert die topologische Analyse der größten Netzwerke dieser Arbeit Monate und kann für Verschlingungen mit mehr als 40 Kreuzungen in der Projektion nicht durchgeführt werden. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Ergebnisse explizit eingegangen.

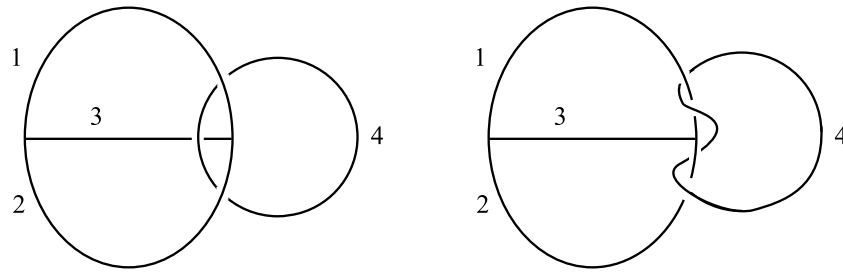


Abbildung 8.6: Links: Abhängigkeit der Zahl an bestimmten Entanglements von der Aufteilung eines Netzwerkes in Ringstrukturen. Rechts: Abhängigkeit des ermittelten Typs eines Entanglements von der Aufteilung des Netzwerkes. Die Ziffern bezeichnen dabei unterschiedliche Linien (Ketten) in der Struktur.

2. Topologisch invariante Verkleinerung des Systems über einen zusätzlichen Simulationsschritt.
3. Auswahl einer oder mehrerer ringförmiger Strukturen zur Analyse.
4. Topologisch invariante Verkleinerung dieser ausgewählten Struktur.
5. Mehrfache reguläre Projektion der verkleinerten Struktur auf eine Ebene.
6. Auswahl der Projektion mit minimaler Kreuzungszahl.
7. Bestimmung des Alexander-Polynoms der Projektion. Falls dies auf eine triviale Verschlingung oder einen trivialen Knoten führt, weiter mit Schritt 3, sonst Schritt 8.
8. Bestimmung des signierten Gauß-Codes.
9. Berechnung des HOMFLY-Polynoms aus dem signierten Gauß-Code.
10. Vergleich mit einer Tabelle der Polynome und Zuordnung der Verschlingung oder des Knotens.
11. Berechnung von Erwartungswert, unterer und oberer Schranke für den Beitrag dieses Ergebnisses zur Zahl an Trapped Entanglements im System.
12. Zurück zu Schritt drei, bis alle möglichen Kombinationen an ringförmigen Strukturen ausgewertet sind.

In dieser Arbeit wurde der letzte Punkt dieses Schemas aus Rechenzeitgründen auf maximal paarweise Kombinationen eingeschränkt. Der Einfluss von Brunnschen Verschlingungen auf die Dichte der Entanglements kann deswegen nicht angegeben werden, wurde aber für wenige Testsysteme bereits ermittelt [21]. Darauf wird in der Diskussion der Ergebnisse und dem abschließenden Ausblick für eine weitere Entwicklung der Auswertung noch eingegangen.

Die folgenden drei Abschnitte fokussieren auf drei verschiedene Aspekte einer topologischen Analyse. Der erste Abschnitt beschreibt die Gestalt und die Häufigkeit verschiedener Knoten und Verschlingungen ohne Schritt 11 der Auswertung. Dieser Schritt wird lediglich in Abschnitt zwei bei der Analyse zur Berechnung des Erwartungswertes an Trapped Entanglements benötigt. Den Abschluss des Auswertungen bildet die Bestimmung der Verschlaufungswahrscheinlichkeit zweier ringförmiger disjunkter Strukturen.

8.2 Gestalt und Häufigkeit von Knoten und Verschlingungen

Den Ausgangspunkt für die Analyse der Topologie bildet eine direkte Auswertung der verwendeten ringförmigen Strukturen. Tabelle 8.1 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse für eine Auswahl an endvernetzten Systemen, die hinsichtlich dieses Punktes als Referenz für alle Simulationen dienen können. Man beachte, dass für diese Tabelle die Netzwerke hinsichtlich der Dichten **h** (oben) und **l** (unten) separiert und nach der mittleren Länge der Ringe m sortiert aufgelistet sind. Der Grund hierfür ist die Abhängigkeit der Verknotungswahrscheinlichkeit P_k von der Dichte des Systems und der mittleren Ringlänge m .

In der Literatur findet sich eine große Zahl an Simulationen und theoretischen Arbeiten, die meist eine Verknotungs- oder Verschlaufungswahrscheinlichkeit als Funktion der Ringlänge für Random oder Self Avoiding Walks ermitteln oder auch die Komplexität der Knoten untersuchen (siehe Kapitel 6 und die Zitate [77]-[93] jeweils aus der Dissertation von Michalke [19]). Der deutliche Unterschied zwischen Netzwerken verschiedener Dichte zeigt aber, dass nicht direkt mit diesen Resultaten verglichen werden darf. Für ein polymeres Netzwerk sind aber andere Aspekte von Bedeutung als für isolierte Random oder Self Avoiding Walks.

Die Komplexität der Knoten und die Verknotungswahrscheinlichkeit sind ein Maß für die räumliche Anordnung ringförmiger Strukturen im Netzwerk. Aus Tabelle 8.1 kann man folgende wesentlichen Aussagen gewinnen: a) Die Funktionalität der Netzknoten zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Konformationen dieser Ringe. Die Konformation von Ringstrukturen ist daher nur eine Eigenschaft der Ketten. b) Die Länge eines Rings in Verbindung mit der Dichte des Systems bestimmt die Verknotungswahrscheinlichkeit. In Lösung vernetzte Systeme besitzen einen deutlich geringeren Anteil an Knoten bei gleicher mittlerer Ringlänge. Ringstrukturen in vernetzten Schmelzen sind daher stärker ineinander gefaltet. Dies spiegelt sich auch im mittleren Gyrationradius der Ringe wider. Für die Netzwerke **N82R4h** und **N82R4l** mit einer mittleren Ringlänge von jeweils 612 und 576 Monomeren ergeben sich mittlere Gyrationradien von 22,7 und 24,4 Gitterplätzen. Dieses Resultat entspricht formal der Änderung der Subkettenstatistik bei einem Vergleich eines RW mit einem SAW. Von vorneherein war nicht vorherzusagen, dass diese Eigenschaft sich auch auf größere Teilstrukturen als einzelne Ketten im System übertragen lässt.

Die Analyse von Komplexität und Häufigkeit von paarweisen Entanglements ist deutlich vielschichtiger als die Auswertung für Knoten und verteilt sich auf die folgenden drei Tabellen. Tabelle 8.2 beschreibt den Einfluss von Funktionalität, Ausgangskettenlänge und Dichte der Polymere auf die Bildung von Trapped Entanglements in endvernetzten Systemen, Tabelle 8.3 vergleicht end- und statistisch vernetzte Systeme, und Tabelle 8.4 zeigt weitere Daten, die zum Verständnis der Ergebnisse wichtig sind. Gleichzeitig ermöglichen die Daten dieser letzten Tabelle eine Abschätzung, inwiefern die Verwendung von Vassiliev's Invarianten weitere Ergebnisse liefern kann.

Das auffälligste Ergebnis aus Tabelle 8.2 ist eine klare Abhängigkeit von Zahl und Komplexität der Verschlingungen von der Länge der Ausgangsketten der Netzwerke. Auch zeigt ein Vergleich zwischen Systemen mit hoher Dichte während der Vernetzung (oben) mit Systemen geringer Dichte (unten) eine klare Erhöhung von Zahl und Komplexität der Entanglements. Der Einfluss der Funktionalität ist dagegen auf den ersten Blick sehr indifferent: Während für Systeme aus kurzen Ketten eine Funktionalität von drei eine klar höhere Zahl an Entanglements liefert, kehrt sich dies für große Kettenlängen um. Auch ist die Zahl der Entanglements für sechsfunktionale Systeme immer niedriger als für vergleichbare fünffunktionale Systeme. Hinsichtlich der Komplexität der Entanglements ist der Einfluss der Funktionalität eindeutig: Eine niedrigere Funktionalität bedingt eine größere Länge der Ringe und damit eine höhere Komplexität der Entanglements analog zu den Ergebnissen für die Knoten.

Nach Langley [138, 139] ist die Dichte von Entanglements proportional zum Quadrat der Dichte an effektivem Material (vgl. Abschnitt 6.1). Im vorausgegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Dichte des effektiven Materials für Netzwerke mit $f = 3$ über die Bildung von Ringen aus einer Kette, oder allgemein über das Fehlen von Reaktionen deutlicher verringert wird als im vierfunktionalen Fall. Die Tatsache, dass beispielsweise für das Netzwerk **N10R3l** eindeutig mehr Entanglements ermittelt werden als im Netzwerk **N10R4l**, ist daher sehr überraschend, weil beide Systeme über eine große Zahl an Ringen aus einer Kette verfügen und nicht vollständig reagiert sind.

Netzwerk	ξ	m	k	$P_k[\%]$	3_1	4_1	5_1	5_2	6_1	6_2	6_3	> 6	$3_1\#3_1$	$3_1\#4_1$	$>$
N153R3h	1984	2011	891	45	432	82	30	40	9	6	8	41	52	33	28
N153R4h	3202	1196	936	29	570	97	35	44	8	8	5	36	35	22	8
N82R3h	2139	1012	470	22	320	35	16	27	6	4	-	18	15	5	4
N153R5h	3864	878	795	21	534	103	15	26	9	10	6	21	15	8	11
N153R6h	4324	796	711	16	492	75	13	39	7	6	4	14	17	10	5
N82R4h	3351	612	357	11	279	34	7	14	-	1	3	2	5	3	2
N43R3h	2094	499	209	10	167	16	4	2	2	2	7	4	-	-	-
N82R5h	4099	473	332	8	258	37	7	10	1	3	1	4	4	1	-
N82R6h	4595	402	262	6	211	23	4	11	-	1	1	3	3	2	1
N43R4h	3359	305	145	4	127	8	1	4	1	-	-	2	-	1	-
N22R3h	2354	237	75	3	66	4	1	1	-	-	-	-	1	-	-
N43R5h	4175	236	105	3	93	9	1	1	-	1	-	-	-	-	-
N43R6h	4724	201	88	2	78	9	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R4h	3657	147	42	1	41	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R5h	4412	115	19	0	17	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-
N10R3h	2292	104	11	0	10	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R6h	4789	98.4	7	0	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R4h	3563	64.6	3	0	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R5h	4268	51.1	2	0	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R6h	4768	43.9	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N153R3l	2133	1896	565	26	348	73	16	11	5	6	2	18	26	16	8
N153R4l	3369	1130	443	13	316	51	8	16	3	3	-	10	12	5	2
N82R3l	2170	950	269	12	217	19	3	9	-	2	-	1	8	2	1
N153R5l	4097	875	415	10	309	46	8	13	4	4	2	7	6	2	2
N153R6l	4555	740	367	8	305	30	4	8	-	-	2	4	5	3	-
N82R4l	3363	576	185	6	147	20	4	7	-	2	-	-	3	-	-
N43R3l	2166	465	95	4	76	12	2	3	-	-	-	-	2	-	-
N82R5l	4205	446	145	3	129	9	-	2	-	-	-	-	1	-	-
N82R6l	4675	380	133	3	120	7	2	3	-	-	-	-	1	-	-
N43R4l	3451	285	51	1	47	3	-	-	-	-	-	-	1	-	-
N43R5l	4209	223	38	1	33	2	1	1	1	1	-	-	-	-	-
N22R3l	2364	218	24	1	22	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-
N43R6l	4732	187	28	1	25	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R4l	3677	140	16	0	15	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R5l	4392	108	10	0	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R6l	4851	92.2	4	0	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R3l	2329	89.9	1	0	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R4l	3738	59.4	1	0	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R5l	4406	46.6	2	0	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R6l	4892	39.9	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 8.1: Komplexität und Häufigkeit von verknoteten ringförmigen Strukturen in einem Netzwerk. Der Zyklenrang ξ entspricht der Zahl an getesteten Ringstrukturen, m ist die mittlere Länge der Ringe, k ist die Zahl der verknoteten Ringe, P_k ist auf ein Prozent genau die Verknotungswahrscheinlichkeit eines Rings. In den Spalten 3_1 bis 6_3 stehen die Zahlen der ermittelten Primknoten entsprechend Abbildung 8.2, die Spalte > 6 fasst alle weiteren Primknoten bis einschließlich 10 Kreuzungen zusammen, die Spalten $3_1\#3_1$ bis $>$ beschreiben analog die Ergebnisse für die ermittelten Faktorknoten. Die Differenz zwischen der Summe aller eingetragenen Prim- und Faktorknoten sowie der Gesamtzahl an Knoten entspricht den Knoten, für die kein Tabelleneintrag gefunden wurden, d.h. die mehr als 10 Kreuzungen besitzen.

Netzwerk	#E	2_1^2	4_1^2	5_1^2	6_1^2	6_2^2	6_3^2	$3_1 0_1$	$4_1 0_1$	$3_1 3_1$	$3_1 4_1$
N10R3h	4955	4701	171	19	3	3	-	53	-	-	-
N10R4h	4102	4030	56	2	1	-	-	13	-	-	-
N10R5h	3260	3230	27	1	-	-	-	2	-	-	-
N10R6h	3015	2985	28	1	1	-	-	-	-	-	-
N22R3h	10818	9026	719	107	35	21	22	593	75	12	-
N22R4h	11708	10837	491	59	10	11	7	255	-	-	-
N22R5h	10160	9717	327	28	5	3	1	77	-	-	-
N22R6h	9154	8852	248	9	-	-	4	39	-	-	-
N43R3h	25170	16444	1900	605	129	133	145	3264	307	183	38
N43R4h	27683	22840	2053	376	74	66	75	1553	115	29	4
N43R5h	25159	22213	1373	252	51	34	43	892	91	7	-
N43R6h	22459	20387	1083	157	33	26	32	569	72	-	-
N82R3h	46287	18870	3218	961	285	289	336	8578	1445	1170	561
N82R4h	59306	38643	5295	1232	369	354	393	7068	685	356	189
N82R5h	53701	38993	4323	950	222	238	274	5169	632	263	101
N82R6h	50038	38788	4007	698	180	166	172	3790	430	98	471
N153R3h	89735	18273	3266	1194	409	354	454	13614	2294	4658	2294
N153R4h	112391	40079	7159	2209	749	615	802	20576	3551	3788	1560
N153R5h⁺	103438	49792	8075	2398	705	654	760	17204	3265	1782	774
N153R6h⁺	92307	50050	7227	2009	595	517	585	14091	2210	1723	562
N10R3l	1888	1848	28	-	-	-	-	12	-	-	-
N10R4l	1547	1545	2	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R5l	1091	1089	2	-	-	-	-	-	-	-	-
N10R6l	730	730	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N22R3l	5177	4756	193	14	4	1	5	182	8	9	-
N22R4l	5176	4997	105	8	-	1	-	62	-	-	-
N22R5l	4044	3953	60	4	-	-	-	27	-	-	-
N22R6l	3236	3197	32	-	-	-	-	7	-	-	-
N43R3l	12602	10241	892	175	50	29	31	758	117	15	2
N43R4l	13316	12035	684	83	24	11	17	405	-	2	-
N43R5l	11907	11186	437	48	14	6	8	173	-	-	-
N43R6l	9942	9499	291	28	5	4	1	101	7	1	-
N82R3l	27960	15876	2092	576	165	141	170	4790	443	500	113
N82R4l	30455	23502	2299	483	111	83	118	2564	230	90	15
N82R5l	26185	21959	1676	272	62	62	63	1469	180	41	10
N82R6l	23641	20889	1226	229	44	43	28	894	59	17	2
N153R3l	47803	8425	3078	1086	280	270	348	7777	2000	1352	840
N153R4l	55982	33495	4815	1229	367	321	365	7637	1177	766	253
N153R5l	52484	35543	3987	893	232	206	252	6433	837	462	85
N153R6l	47068	34807	3459	827	198	151	188	4855	437	198	61

Tabelle 8.2: Die Häufigkeit der einfachsten Verschlaufungstypen für endvernetzte Netzwerke unterschiedlicher Dichte, Ausgangskettenlänge und Funktionalität. Die Spalte #E bezeichnet die Gesamtzahl der ermittelten Entanglements. Die Verschlaufungen der linken Hälfte der Tabelle sind in Abbildung 8.2 erklärt. Die Verschlingungen der rechten Hälfte sind jeweils vom Typ der Hopf-Verschlingungen 2_1^2 , wobei die Komponenten der Verschlingung den angegebenen Knoten entsprechen. In der Notation dieser Tabelle ist daher 2_1^2 zu $0_1 0_1$ äquivalent. Die Differenz zwischen #E und der Summe der übrigen Einträge ist analog zu Tabelle 8.1 die Zahl komplexerer Verschlingungen. Für die Netzwerke **N153** konnte ein geringer Teil (ca. 5%) der Verschlingungen nicht mit weniger als 40 Kreuzungen projiziert werden. Diese Verschlingungen fehlen in dieser Tabelle, für Tabelle 8.5 wurden sie als Hopf-Verschlingung genähert. Bis auf die Netzwerke mit einem ⁺ haben alle Systeme einen Vernetzungsgrad von mindestens 94% Vernetzungsgrad erreicht, bei dem die Auswertung durchgeführt wurde (vgl. Tabelle 8.4).

Netzwerk	# E	2_1^2	4_1^2	5_1^2	6_1^2	6_2^2	6_3^2	3_10_1	4_10_1	3_13_1	3_14_1
N11*	3869	3779	76	4	-	-	1	9	-	-	-
N27*	7994	7439	339	63	2	9	4	109	5	-	-
N38*	15490	13226	1111	160	56	32	41	652	33	6	1
N81*	36985	24422	3269	874	223	167	241	3510	875	122	84
N100*	39170	20807	2992	885	236	249	276	6435	797	316	233
N200*	74029	20276	4148	1358	472	420	431	12762	2229	2457	1486
S11*	2882	2811	54	5	1	1	1	7	-	-	-
S27*	7536	6826	354	36	9	6	4	253	6	-	-
S38*	10622	9171	629	114	32	27	24	469	48	2	1
S81*	22318	15237	2004	455	156	156	138	1760	381	33	38
S100*	30502	18209	2580	688	180	169	193	3618	559	147	233
S200*	54000	17393	3495	1089	377	360	379	9067	1729	1020	976

Tabelle 8.3: Die Häufigkeit der einfachsten Verschlaufungstypen für endvernetzte und statistisch vernetzte Systeme im Vergleich. Die Notation dieser Tabelle ist identisch mit Tabelle 8.2. Die Netzwerke dieser Tabelle sind aus der Arbeit von Michalke [19] entnommen und im Folgenden mit einem * gekennzeichnet.

Schließt man in diesen Vergleich die Resultate aus Tabelle 8.3 mit ein, so stellt man zunächst fest, dass statistisch vernetzte Systeme scheinbar deutlich weniger und weniger komplexe Entanglements bilden. Der Unterschied in der Komplexität kann über Differenzen in der mittleren Länge der Ringstrukturen erklärt werden. Daraus resultiert nur zum Teil eine Erklärung für die Unterschiede in den Häufigkeiten.

Die offenen Fragen für die Deutung der Ergebnisse können aber mit Hilfe von Tabelle 8.4 ausnahmslos erklärt werden. Die Zahl der möglichen Paare an Ringen P in dieser Tabelle ist proportional zum Quadrat aus dem Zyklenrang ξ und daher für hochfunktionale Netzwerke deutlich größer als für niedrigfunktionale Netzwerke³. In Verbindung mit der räumlichen Ausdehnung der Ringe bestimmt die Zahl der Paare P die Zahl der Paare mit räumlichem Überlapp U . Dieser Überlapp wurde in der Simulation nur aus den maximalen und minimalen Koordinaten der Ringe ermittelt und ist daher eine Obergrenze für die tatsächliche Zahl räumlich überlappender Strukturen. Der Zahlenwert von U/P ist ein guter Vergleichswert, um einen Einfluss von Finite Size Effekten hinsichtlich der ermittelten Zahl an Entanglements abzuschätzen. Für die Netzwerke **N153R3l**, **N200*** und **S200*** sind diese Werte kritisch, für die Netzwerke **N82R3h**, **N153R4h** und **N153R3l**, sowie **N100*** und **S100*** sind ebenfalls noch signifikante Einflüsse zu erwarten. Die Zahl K der Ring-Paare mit gemeinsamen Monomeren gibt im Vergleich mit der Zahl der ermittelten Entanglements und der Zahl U Aufschluss darüber, mit welchem Grad die Analyse durch die Einschränkung auf paarweise disjunkte Ringe beeinflusst ist:

Für Netzwerke unterschiedlicher Funktionalität f wächst K/U mit steigendem f deutlich. Der Grund dafür ist folgender: Ein f -funktionaler Vernetzer als Teil eines Ringes besitzt maximal $f-2$ Bindungen zu weiteren Vernetzern. Jede dieser Bindungen bedeutet eine Möglichkeit für den Vernetzer, Teil eines anderen Ringes zu sein und dadurch K zu erhöhen. Für Ringe identischer Zahl an Ketten gleicher Länge ist K in Näherung proportional zu $f-2$. Mit steigender Funktionalität müssen daher systematisch weniger Entanglements ermittelt werden, da eine steigende Zahl von Paaren an Ringen nicht ausgewertet werden kann. Dies erklärt die niedrigeren Werte für die Häufigkeiten der Entanglements der sechsfunktionalen Netzwerke in Tabelle 8.2 und die Überhöhung der Werte bei den dreifunktionalen Netzwerken.

Vergleicht man die Zahlenwerte von K und U für Systeme unterschiedlicher Dichten **h** (links) und **l** (rechts), so findet man, dass sich die Zahl der konnektiv verbundenen Ringstrukturen kaum ändert, die Zahl der

³Wegen der starken Abhängigkeit des Zyklenranges vom Vernetzungsgrad für endvernetzte Systeme ist ein Vergleich von Netzwerken bei identischem Vernetzungsgrad unerlässlich: Der Vernetzungsgrad von Netzwerk **N153R4lp001** liegt beispielsweise nur bei 88%. Der Wert für P sinkt dadurch auf etwa 60% eines Netzwerkes bei 94% Vernetzungsgrad.

räumlich überlappenden Ringstrukturen aber annähernd proportional zur Dichte der Netzwerke ist. Damit wächst die Zahl der nicht auswertbaren Ringpaare für die der Analyse näherungsweise indirekt proportional zum Dichteverhältnis der Polymere in den verglichenen Netzwerken.

Für Netzwerke steigender Kettenlänge N wächst langsam die mittlere Zahl der Ketten in einem Ring (vgl. Abschnitt 7.2.1). Damit wächst der mittlere Gyrationradius eines Ringes geringfügig schneller als $N^{1/2}$. Nähert man den Gyrationradius der Ringe über $N^{1/2}$, so ist das Gyrationsvolumen des Ringes proportional zu $N^{3/2}$ und damit ein Maß für die Zahl U an räumlich überlappenden Ringen. Die Zahl der Monomere in den Ringen wächst aber in Näherung proportional zu N . Damit wächst die Zahl an anderen Ringen im Gyrationsvolumen eines Rings proportional zu $N^{1/2}$. Die Zahl der Bindungsmöglichkeiten zu anderen Ringen ist aber annähernd konstant, da die Zahl der Ketten im Ring nur sehr langsam wächst. Daher sinken die Einschränkungen für die Analysemethoden mit steigender Kettenlänge in Näherung proportional zu $N^{-1/2}$.

Die entscheidende Frage ist nun, zu welchem Grad die Ergebnisse von der Auswertung beeinflusst werden. Unter der Annahme, dass für alle räumlich überlappenden Paare an Ringen die Ereignisse "gemeinsame Monomere" und "Entanglement" statistisch unabhängig voneinander sind, definiert K/U einen Schätzwert für die Zahl der Entanglements, die nicht ausgewertet werden können. Nach obigen Überlegungen ist dieser Einfluss für das Netzwerk **N10R6I** am größten, und K/U liegt hier bei 38.7%. Im Fall von Netzwerk **N153R3h** ist dieser Wert am geringsten und liegt bei 5.4%.

Wie oben erwähnt, sind aber nicht alle Paare U tatsächlich in räumlichem Überlapp. Damit ist dieser Schätzwert eine einfache untere Schranke für den Fehler der Analysemethode. Eine obere Schranke für den Einfluss der Auswertemethoden findet man mit der Annahme, dass alle Paare K von Ringen mit identischen Monomeren zusätzliche Entanglements bilden, die nicht ausgewertet werden. Für das Netzwerk **N153R3h** führt dies beispielsweise zu einer oberen Grenze von etwa 18% für den Anteil an vernachlässigten Entanglements. Für die übrigen Netzwerke ist dieser Wert deutlich höher und erreicht für das Netzwerk **N10R6I** ein Vielfaches des tatsächlich ermittelten Wertes.

Eine genauere Schätzung für den Einfluss der Analyse auf die Ergebnisse resultiert aus einem Vergleich der Daten aller Netzwerke mit obigen Abhängigkeiten für die Einschränkungen der Analyse. Für diesen Vergleich sei noch nachgetragen, dass die kürzere mittlere Länge der Ringe statistisch vernetzter Netzwerke (vgl. Tabelle 8.5) aus einer Vielzahl von sehr kurzen Teilketten resultiert: Obwohl die mittlere Ringlänge für diese Systeme bei etwa fünf mittleren Subkettenlängen liegt, setzt sich ein Ring meist aus acht bis zwölf Subketten zusammen. Dies entspricht einer Einschränkung in der Analyse vergleichbar mit dem Übergang von einem vierfunktionalen zu einem fünf- oder sechsfunktionalen endvernetzten Netzwerk.

Wendet man diese Ergebnisse auf die Resultate obiger Tabellen an, so können qualitativ die Abhängigkeit von $\#E$ von den Funktionalitäten, den Kettenlängen oder den Dichten vollständig erklärt werden. Für einen genauen quantitativen Vergleich muss man aber noch analog zu Abbildung 8.6 auf den Erwartungswert der tatsächlich vorliegenden Entanglements schließen. Dies wird im nun folgenden Abschnitt durchgeführt und hinsichtlich der Dichte an Entanglements im Gesamtsystem diskutiert.

8.3 Abschätzung der Dichte von Trapped Entanglements in polymeren Netzwerken.

In Tabelle 8.5 sind die Häufigkeiten für die ermittelten Verschlingungen über das Verfahren aus [186] zunächst in eine Zahl an Trapped Entanglements $\#TE$ umgerechnet. Aus der Größe der Systeme wird anschließend eine Entanglementdichte d_{TE} pro Monomer berechnet, die für alle Netzwerke direkt miteinander verglichen werden kann.

Dieser Vergleich zeigt für die Netzwerke der Dichte **h**, dass dreifunktionale Netzwerke bei gleichem Vernetzungsgrad eine deutlich geringere Dichte an Trapped Entanglements bilden. Für die Netzwerke **N153R3h**, **N200*** und **S200***, und abgeschwächt für die Netzwerke **N82R3h**, **N153R4h** und **N153R3I** sowie **N100*** und **S100*** ist zudem ein Einfluss der begrenzten Systemgröße und der Limitierung der Auswertung auf Entanglements mit weniger als 40 Kreuzungen festzustellen. Dafür gibt es mehrere Gründe: Ringbildung oder das

Netzwerk	P	U	K	Netzwerk	P	U	K
N10R3h	1851850	92889	11726	N10R3l	1931595	61083	9406
N10R4h	5256903	124379	23791	N10R4l	5338278	83888	20134
N10R5h	8304850	130589	32968	N10R5l	8304850	84670	27021
N10R6h	10697625	133213	40281	N10R6l	10674510	83331	32237
N22R3h	1781328	92745	13486	N22R3l	1786995	53184	11276
N22R4h	5256903	111699	26637	N22R4l	5198700	61165	22581
N22R5h	8203275	103242	34426	N22R5l	8199225	56499	26698
N22R6h	10517991	101649	39472	N22R6l	10545528	55025	29953
N43R3h	1715878	147828	15578	N43R3l	1764381	78751	13719
N43R4h	5099221	182356	31114	N43R4l	5096028	96357	26355
N43R5h	8070153	186077	41260	N43R5l	8118435	103189	34744
N43R6h	10426461	187560	50002	N43R6l	10508820	98442	39050
N82R3h	1660753	214863	17419	N82R3l	1714026	147682	15968
N82R4h	5073705	305034	35439	N82R4l	5108806	186077	31380
N82R5h	8018010	313297	48510	N82R5l	8026021	171536	40837
N82R6h	10298991	300384	57549	N82R6l	10380846	164662	48341
N153R3h	1677196	365328	19813	N153R3l	1669878	200168	17512
N153R4h	5124801	527530	39984	N153R4l	5045076	281325	34449
N153R5h⁺	7463316	539185	53326	N153R5l	8070153	297988	47996
N153R6h⁺	9346326	510690	63185	N153R6l	10371735	275977	56404
N11[*]	2910078	66077	17825	S11[*]	2862028	87275	18684
N27[*]	1876953	95544	16875	S27[*]	2997576	142163	22692
N38[*]	1900275	138251	18582	S38[*]	3034416	127725	25457
N81[*]	2059435	323773	22083	S81[*]	2383836	199122	26815
N100[*]	2108431	280179	22318	S100[*]	2655360	255834	30507
N200[*]	1902225	432102	24224	S200[*]	2135211	362161	31047
N10R4hp01⁺	4791060	118144	22261	N10R4lp01	5099221	84818	19803
N22R4hp001	5080078	80756	24992	N22R4lp001	5007030	53053	20709
N43R4hp01	5131206	164233	30487	N43R4lp01	5086455	90549	25805
N82R4hp001⁺	4950231	281994	34525	N82R4lp001⁺	5013361	154379	30408
N153R4hp001⁺	4082653	426801	34773	N153R4lp001⁺	2900436	178088	25005

Tabelle 8.4: Hilfstabelle zur Analyse der Verschlaufungswahrscheinlichkeiten. Die Spalte P gibt die Zahl der Paare an Ringen im Netzwerk an, U beschreibt davon die Zahl der Paare mit räumlichem Überlapp wie im Text erklärt und K ist die Zahl der Ring-Paare, die gemeinsame Monomere besitzen, d.h. nicht mit dem HOMFLY-Polynom ausgewertet werden können. Alle ungekennzeichneten Netzwerke wurden bei 94% Vernetzungsgrad ausgewertet, die Systeme mit einem ⁺ bei geringfügig niedrigeren Vernetzungsgraden. Die endvernetzten Systeme von Michalke liegen mit Vernetzungsgraden von 92% - 94% vor, die statistisch vernetzten Netzwerke haben immer einem Vernetzungsgrad von 100%.

Netzwerk	m	$\#TE$	$d_{TE}[10^{-3}]$	Netzwerk	m	$\#TE$	$d_{TE}[10^{-3}]$
N10R3h	104	407	4.66	N10R3l	89.9	174	1.99
N10R4h	64.6	371	4.31	N10R4l	59.4	155	1.80
N10R5h	51.1	319	3.74	N10R5l	46.6	120	1.41
N10R6h	43.9	310	3.66	N10R6l	39.9	85	1.00
N22R3h	237	855	4.60	N22R3l	218	442	2.38
N22R4h	147	972	5.27	N22R4l	140	465	2.52
N22R5h	115	892	4.86	N22R5l	108	396	2.16
N22R6h	98.4	897	4.90	N22R6l	92.2	343	1.87
N43R3h	499	1726	4.83	N43R3l	465	955	2.67
N43R4h	305	2062	5.79	N43R4l	285	1096	3.08
N43R5h	236	2034	5.72	N43R5l	223	1059	2.98
N43R6h	201	1980	5.58	N43R6l	187	987	2.78
N82R3h	1012	2890	4.27	N82R3l	950	1877	2.77
N82R4h	612	3893	5.76	N82R4l	576	2199	3.25
N82R5h	473	3897	5.77	N82R5l	446	2146	3.18
N82R6h	402	3934	5.83	N82R6l	380	2094	3.10
N153R3h	2011	5038	4.00	N153R3l	1896	2989	2.37
N153R4h	1196	6666	5.30	N153R4l	1130	3788	3.01
N153R5h	878	6708	5.34	N153R5l	875	3840	3.06
N153R6h	796	6544	5.83	N153R6l	740	3787	3.01
N11*	71.3	342	4.87	S11*	62.9	253	3.64
N27*	182	645	4.73	S27*	139	627	3.83
N38*	259	1198	6.10	S38*	192	829	3.64
N81*	574	2259	6.10	S81*	403	1523	3.59
N100*	746	2697	4.98	S100*	506	1959	3.56
N200*	1600	4604	4.41	S200*	1022	2915	2.98

Tabelle 8.5: Geschätzte Zahl und Dichte von Trapped Entanglements über die Analyse mit dem HOMFLY-Polynom. m bezeichnet hier wieder die mittlere Länge der Ringe, $\#TE$ ist der Erwartungswert für die Zahl an Trapped Entanglements und d_{TE} beschreibt die Dichte dieser Entanglements auf die Gesamtzahl der Monomere normiert.

Fehlen von Reaktionen wirken sich im dreifunktionalen Fall hinsichtlich der Dichte des effektiven Materials und damit hinsichtlich der Dichte von ringförmigen Strukturen deutlicher aus. Die Zahl der Verschlingungen, die nicht mit weniger als 40 Kreuzungen projiziert werden kann, wächst zudem mit der mittleren Länge der Ringe. Ebenso wächst mit der mittleren Länge der Ringe die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ring in Kontakt mit der Wand der Simulationsbox ist. Diese Einflüsse verringern zusätzlich systematisch die tatsächliche Zahl an Entanglements, die ermittelt werden können. Außerdem ist für die oben genannten Netzwerke die Zahl der nicht ermittelten Brunnischen Verschlingungen nicht mehr vernachlässigbar [21]. Eine getrennte Analyse dieser Einflüsse ist allerdings kaum möglich.

Aufgrund der Einflüsse hinsichtlich der Funktionalitäten und der Ränder der Simulationsbox sind vermutlich die Ergebnisse für **N82R4h** oder **N43R4h** am wenigsten von systematischen Fehlern behaftet. Für die weitere Diskussion wird daher das Netzwerk **N43R4h** als Ausgangspunkt gewählt. Wegen der Restriktion der Auswertung auf paarweise disjunkte Ringe ist der Wert für **N43R4h** systematisch um einen noch unbekannten Wert X erniedrigt. Dieser systematische Fehler ist proportional zu $N^{-1/2}$. Für das System **N10R4h** ist dieser Einfluss wegen $\sqrt{43/10} \approx 2.1$ bei etwa $2.1X$. Aus der Differenz der Entanglementdichten d_{TE} für diese beiden Systeme findet man in Näherung $X \approx 1.3$. Damit ergibt sich eine geschätzte Entanglementdichte d_{TE} für die vierfunktionalen Netzwerke von etwa $7.1 \cdot 10^{-3}$ Entanglements je Monomer. Dieser Wert ist immer noch eine untere Schranke, da die Netzwerke **N43R4h** und **N10R4h** ebenfalls an ihren Rändern weniger Entanglements bilden. Diese Randeffekte sind aber bei den Netzwerken aus kurzen Ketten deutlich geringer ausgeprägt als bei Netzwerken aus langen Ketten [25].

In einem Netzwerk bedeutet ein Entanglement analog zu Abbildung 6.3, dass durch die Behinderung zwei Ketten aus N Monomeren in Näherung in vier Teilketten aus $N/2$ Monomeren unterteilt werden. Dies $N/2$ definiert formal eine Entanglementlänge. Wegen der vier beteiligten Ketten ist die Entanglementdichte für ein Netzwerk mit dem Faktor vier zu multiplizieren, um auf die Entanglementlänge zu schließen. Damit entspricht eine Entanglementdichte von $7.1 \cdot 10^{-3}$ einer Entanglementlänge von etwa 35 Monomeren im Netzwerk. Für Simulationen von Polymerschmelzen findet sich in der Literatur [36] für das verwendete Simulationsmodell und einer Schmelze dieser Dichte eine Entanglementlänge von 24 Monomeren. Dieser Unterschied ist zu erwarten, da nicht alle Monomere Teil der effektiven Struktur des Netzwerkes sind. Umgekehrt ist es nicht möglich, von dynamischen Simulationen einer Schmelze auf Entanglementeigenschaften eines Netzwerkes zu schließen, wenn nichts über die effektive Struktur des Netzwerkes bekannt ist.

Obige Schätzung für die tatsächliche Dichte von ungefähr $7.1 \cdot 10^{-3}$ Entanglements je Monomer muss noch mit den Resultaten der anderen Netzwerke verglichen werden. Zunächst vergleichen wir die Werte endfunktionaler Netzwerke hoher Dichte. Keines dieser Netzwerke übersteigt obigen Wert, diese Zahl ist daher nicht zu niedrig. Für die Netzwerke mit großen Kettenlängen und niedrigen Funktionalitäten wächst die Differenz zu diesem Wert. Dies erklärt sich aus dem gestiegenen Einfluss der Ränder der Simulationsbox und aus der wachsenden Zahl an Entanglements, die - wie oben diskutiert - nicht mehr ausgewertet werden können. Für die hochfunktionalen Netzwerke mit $f = 6$ wächst die Differenz der Entanglementdichte d_{TE} zum Schätzwert von $\approx 7.1 \cdot 10^{-3}$ mit sinkender Kettenlänge in etwa um den Faktor drei, zu erwarten wäre aber (siehe oben) ein Anwachsen dieser Differenz um einen Faktor von fast vier für den Vergleich von **N153R6h** mit **N10R6h**. Ein Teil dieses Unterschiedes kann über die Änderung der mittleren Zahl an Ketten in den Ringen erklärt werden, ein weiterer Teil über die Bildung kurzer Ringe, die für die Netzwerke **N10R6h** fast ausnahmslos keine Trapped Entanglements bilden.

Diese kurzen Ringe ohne Entanglements sind die häufigsten Ringstrukturen in statistisch vernetzten Systemen (vgl. Abbildung 7.8). Im Gegenzug ist die Längenverteilung der übrigen Ringstrukturen breiter als im endvernetzten Fall. Auch ist die mittlere Länge der Ringstrukturen und die mittlere Zahl an Netzknoten in einem Ring deutlich höher als für endvernetzte Netzwerke. Die Verschiebung in den Häufigkeiten einzelner Ringlängen macht es aber schwierig, die Abschätzung von oben auf diese Netzwerke anzuwenden. Insgesamt ist lediglich ein etwas niedrigerer Gesamtwert an Entanglements für statistisch vernetzte Systeme zu erwarten. Die Tabellenwerte müssen aber aus eben genannten Gründen deutlicher nach unten abweichen als die Zahlenwerte vergleichbarer endvernetzter Systeme.

Für die Diskussion der Netzwerke mit Dichte **I** empfiehlt sich das System **N82R4I** als Ausgangspunkt, weil hier der Einfluss der Simulationsbox geringer ist als für die Systeme der Dichte **h**. Der systematische Fehler

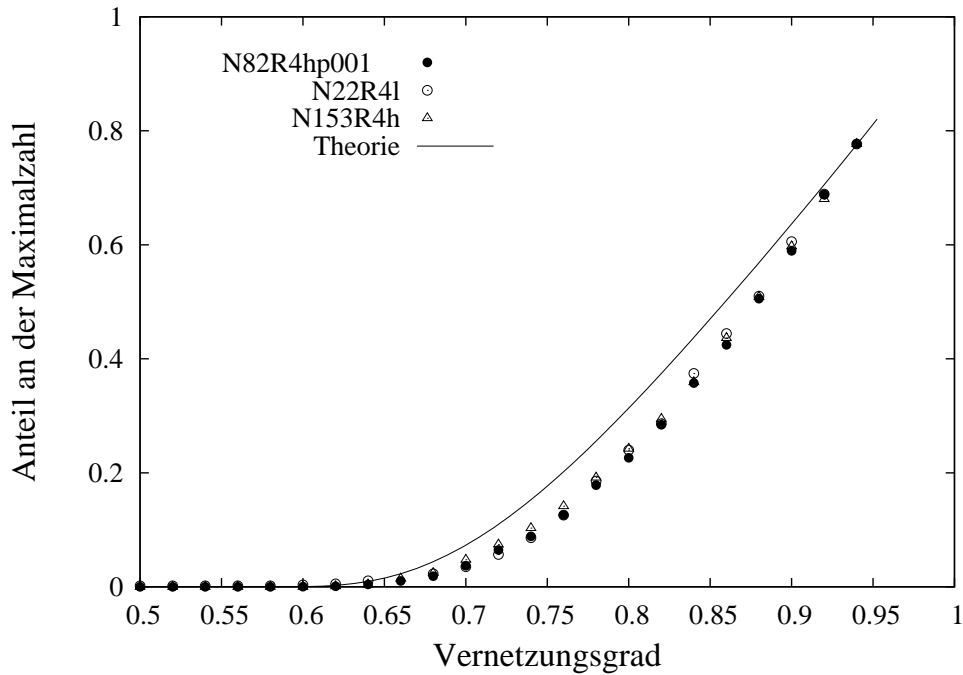


Abbildung 8.7: Die Entwicklung der Entanglements während der Vernetzungsreaktion.

für die Netzwerke **N10R4I** ist in etwa 2.8 mal so hoch anzusetzen wie für das System **N82R4I**. Damit erhält man eine geschätzte Dichte von $3.8 \cdot 10^{-3}$, die etwas größer als die Änderung der Polymerdichte im Vergleich zu den Netzwerken **h** ist. Diese Abweichung kann über die unterschiedlichen Konformationen der Ringstrukturen erklärt werden (vgl. Abschnitt 8.2).

Alle Ergebnisse hinsichtlich der Entanglementdichte kann man unter Berücksichtigung der Abschätzungen des vorausgegangenen Abschnittes zu folgenden Aussagen zusammenfassen:

1. Die Ausgangskettenlänge zeigt keinen direkten Einfluss auf die Dichte der Entanglements in einem Netzwerk.
2. Die Funktionalität der Netzknoten ist nur dann für die Dichte der Entanglements von Bedeutung, wenn dies zu einer Verringerung der Dichte des effektiven Materials führt.
3. Findet die Vernetzung in Lösung statt, so bestimmt die Dichte der Polymere während der Vernetzung in guter Näherung die Dichte der Entanglements im System.
4. Statistische Vernetzungsreaktionen führen bei vergleichbarem Volumenanteil an effektivem Material zu einer geringeren Dichte an Entanglements als Endvernetzungsreaktionen.

Mit diesen Ergebnissen kann man ein noch einmal zu dem Gedanken zurückkehren, der als Überleitung auf dieses Kapitel diente. Abbildung 8.7 ist äquivalent zu Abbildung 7.18, zeigt aber die Resultate für verschiedene vierfunktionale Netzwerke. Die Werte für die Simulationen sind hier aber zum Vergleich so normiert, dass der Zahlenwert der Entanglements bei 94% Vernetzungsgrad jeweils genau der Theorie entspricht. Diese Normierung ist sehr willkürlich, aber für die eigentliche Aussage dieser Abbildung nicht entscheidend. Abbildung 8.7 zeigt deutlich, dass für die Entwicklung der Dichte der Entanglements im System kein Einfluss von der Kettenlänge vorhanden ist. Die Ergebnisse für das Netzwerk **N82R4hp001** zeigen auch, dass der Verlauf dieser Kurve nicht von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Die einzige verbleibende Einflussgröße für die Netzwerke ist daher die Funktionalität der Netzknoten.

Die Ergebnisse aus Tabelle 8.5 und die Diskussion über den Volumenanteil des effektiven Materials am Ende von Kapitel 7 zeigen, dass für die Funktionalität $f = 3$ der Anteil des effektiven Materials durch fehlende Reaktionen oder durch Ringe aus einer Kette deutlich herabgesetzt wird als für höhere Funktionalitäten. Mit sinkendem Reaktionsumsatz verringert sich aber die effektive Funktionalität der Vernetzer. Für ein vierfunktionales Netzwerk bedeutet dies, dass die Vernetzer bei etwa 75% bis 80% Vernetzungsgrad näherungsweise vergleichbar zu einem dreifunktionalen Netzwerk sind. Das erklärt direkt den Verlauf der Ergebnisse in Abbildung 8.7 im Vergleich zur Theorie, die diesen Sachverhalt nicht berücksichtigt.

Die Dichte und die Bildung der Entanglements in einem polymeren Netzwerk ist soweit beschrieben. Eine direkte Überprüfung eines Teils obiger Resultate muss aber auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden, zu dem eine Analyse über Vassiliev's Invarianten durchgeführt werden kann. Der folgende Abschnitt bietet aber eine weitere Möglichkeit, im direkten Vergleich der Netzwerke zusätzliche Aussagen zu gewinnen, die die bisherigen Resultate und die Vorgehensweise zur Bestimmung der Entanglementdichte deutlich stützen.

8.4 Die Existenzwahrscheinlichkeit eines Trapped Entanglements zwischen zwei disjunkten ringförmigen Strukturen

Everaers [187] und später Michalke [86] untersuchten die Existenzwahrscheinlichkeit von Entanglements zwischen paarweise disjunkten ringförmigen Strukturen. Während die Auswertung von Everaers sich auf Systeme aus sich wechselseitig durchdringenden idealen Modellnetzwerken mit einer Diamantstruktur stützt, verwendete Michalke die mit einem * gekennzeichneten Systeme aus den vorausgegangenen Abschnitten. Die Resultate von Kapitel 7 zeigen, dass in einem polymeren Netzwerk ein Übergang zwischen einer zufälligen und einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur stattfindet. Bei den Modell-Netzwerken verhindert die künstliche Netzwerkstruktur diesen Übergang. Inwieweit diese Strukturen mit realen Netzwerken verglichen werden dürfen, kann daher nicht beantwortet werden.

Auf eine Idee von Vologodskii *et al.* [64] geht ein Ansatz zur Beschreibung einer Entanglementwahrscheinlichkeit P_E zwischen freien Paaren von Ringen zurück, der in obigen Arbeiten von Michalke und Everaers Verwendung fand. Sie nutzten einen Ansatz der Form

$$P_E(r_{cm}) \approx \alpha \exp \left(-\frac{\alpha}{2} \frac{r_{cm}^3}{R_L^3} \right) \quad (8.14)$$

zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen. Dabei bezeichnet r_{cm} den Schwerpunktsabstand der Ringe und R_L einen Verschlaufungsradius, ab dem die Wahrscheinlichkeit für eine Verschlaufung schnell nach Null hin abfällt. Von Everaers wurde für den Parameter α ein einheitlicher Wert von $\alpha = 0.6$ für Netzwerke gefunden, die sich in der Länge der verwendeten Ketten zwischen den Netzpunkten unterscheiden. Michalke fand für das Netzwerke **N200** $\alpha \approx 0.4$ und $R_L \approx 40$, wobei der Gyrationradius der Ringstrukturen bei 30.1 Längeneinheiten lag. Die Ergebnisse aus den vorausgegangenen Abschnitten legen aber die Vermutung nahe, dass Gleichung (8.14) nicht gleich gut für alle Netzwerke dieser Arbeit geeignet ist. Der wichtigste Grund dafür ist die starke Abhängigkeit der Zahl K der Ringpaare mit gemeinsamen Punkten in Tabelle 8.4 von der Funktionalität der Netzpunkte.

In Gleichung (8.14) ist über α der Maximalwert für die Entanglements an den exponentiellen Abfall gekoppelt. Weiter oben wurde gezeigt, dass die Funktionalität der Netzpunkte keinen Einfluss auf die Gestalt der Ringe besitzt, solange sich dadurch nicht die Längen der Ringe verändern. Für eine Weiterentwicklung von Gleichung (8.14) muss daher der Maximalwert der Wahrscheinlichkeit vom exponentiellen Abfall entkoppelt werden.

Unabhängig von der Wahrscheinlichkeit für ein Entanglement steigt mit sinkendem Abstand zweier Ringe die Wahrscheinlichkeit, dass diese einen gemeinsamen Punkt besitzen. Aus diesem Grund ist eine Abnahme der Verschlaufungswahrscheinlichkeit für sehr geringe Abstände zu erwarten. Die genaue Form dieser Abhängigkeit muss sowohl von Funktionalität, Kettenlänge und Reaktionsmechanismus abhängen, wurde

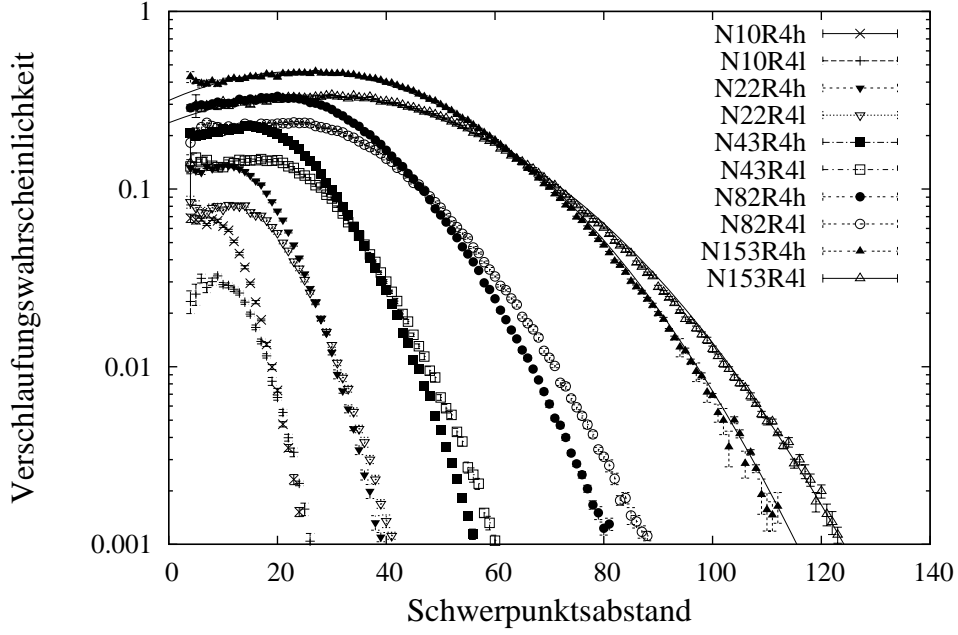


Abbildung 8.8: Die Wahrscheinlichkeit für ein Entanglement zwischen zwei paarweise disjunkten Ringen in vierfunktionalen Netzwerken.

aber noch nicht genauer untersucht. Die einfachste mögliche Weiterentwicklung von Gleichung (8.14), die qualitativ diese Abhängigkeit erfasst, ist von der Form

$$P_E(r_{cm}) = (a \cdot r_{cm} + b) \exp\left(-\frac{r_{cm}}{c}\right)^d, \quad (8.15)$$

wobei a die Änderung der gemeinsamen Punkte mit sinkendem Abstand beschreibt b in etwa dem Maximalwert α von Everaers entspricht, und c ein Maß für den Verschlaufungsradius R_L darstellt. Der Parameter d wurde verwendet, um die Veränderung für den Exponenten bei den Radien r_{cm} und R_L beschreiben zu können, der sich aus der Abänderung der Gleichung ergeben muss.

Ein gleichzeitiges Anpassen aller Simulationsergebnisse an Gleichung (8.15) zeigte, dass ein Wert von $d = 2.36$ die genaueste Anpassung ermöglicht. Dieser Wert wurde für alle weiteren separaten Anpassungen beibehalten. Diese Vorgehensweise dient dazu, Korrelationen innerhalb der Fitparameter zu unterdrücken und die Ergebnisse vergleichbarer zu machen. Motiviert wird diese Vorgehensweise durch die Ähnlichkeit der Verschlaufungswahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Systeme, wie in Abbildungen 8.8 und 8.9 dargestellt.

In Abbildung 8.8 sind jeweils die Mittelwerte aus zehn unabhängigen Systemen eingetragen, in Abbildung 8.9 sind die drei und sechsfunktionalen Systeme jeweils nur die Ergebnisse aus Einzelsystemen. Für die Netzwerke **N153R4h** und **N153R4l** ist exemplarisch die Fitfunktion in Abbildung 8.8 eingetragen, um die gute Übereinstimmung mit den Simulationsdaten zu zeigen. Die Ergebnisse für eine repräsentative Auswahl an Systemen sind in Tabelle 8.6 eingetragen. Die durchwegs geringen Fehler bei der Anpassung an die Daten zeigen, dass eine Funktion der vorgeschlagenen Form zur Beschreibung der Ergebnisse geeignet ist.

Bei der Abschätzung der Entanglementdichte im vorigen Abschnitt wurde verwendet, dass sich die Zahl der Ringpaare mit gemeinsamen Punkten in etwa proportional zu $f - 2$ für Ringe gleicher Länge und unterschiedlicher Funktionalität verhält. Für die Funktionalitäten drei, vier und sechs ist das Verhältnis von $f - 2$ gleich $1 : 2 : 4$. Ein Vergleich der Verschlaufungswahrscheinlichkeit in einem Bereich, bei dem für alle

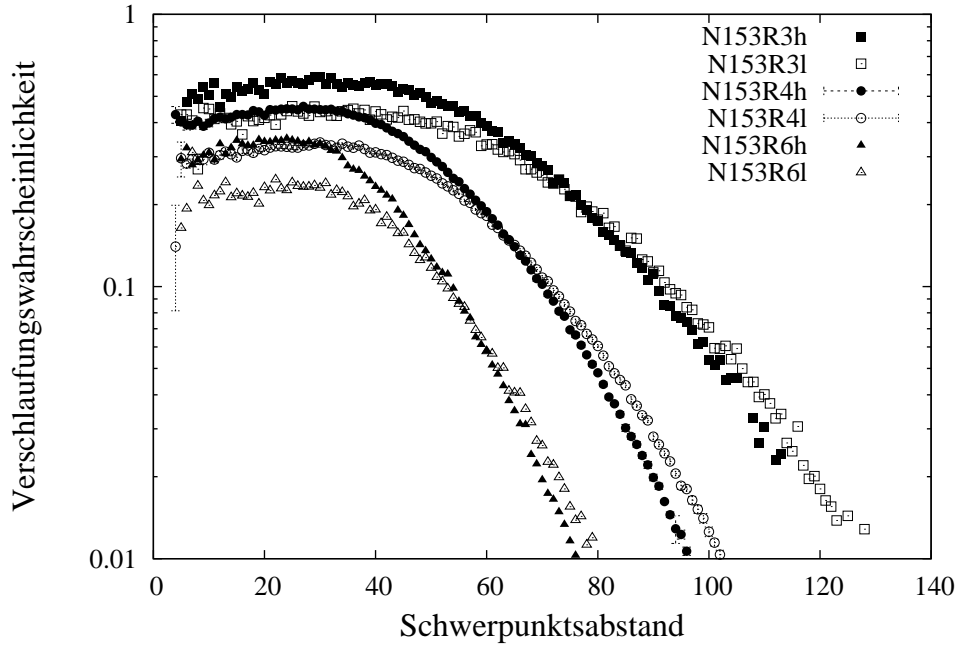


Abbildung 8.9: Die Wahrscheinlichkeit für ein Entanglement zwischen zwei paarweise disjunkten Ringen in verschieden-funktionalen Netzwerken.

Netzwerk	$a [10^{-4}]$	$b [10^{-3}]$	c	Netzwerk	$a [10^{-4}]$	$b [10^{-3}]$	c
N10R4h	88 ± 6	29 ± 4	12.0 ± 0.1	N10R4l	42 ± 3	8 ± 2	13.4 ± 0.2
N22R4h	103 ± 3	75 ± 3	17.8 ± 0.1	N22R4l	53 ± 3	47 ± 2	19.7 ± 0.2
N43R4h	112 ± 3	136 ± 3	24.9 ± 0.1	N43R4l	56 ± 3	104 ± 4	28.2 ± 0.3
N43R4h_no	121 ± 9	149 ± 9	24.2 ± 0.3	N43R4l_no	74 ± 6	108 ± 6	26.9 ± 0.2
N82R4h	104 ± 3	222 ± 4	35.3 ± 0.2	N82R4l	61 ± 2	173 ± 3	39.2 ± 0.2
N153R4h	98 ± 2	315 ± 4	49.8 ± 0.2	N153R4l	64 ± 2	236 ± 3	54.6 ± 0.2
N153R3h	97 ± 3	402 ± 7	61.3 ± 0.6	N153R3l	59 ± 3	342 ± 7	67.7 ± 0.6
N153R5h	100 ± 3	271 ± 5	43.4 ± 0.3	N153R5l	74 ± 2	174 ± 4	46.1 ± 0.3
N153R6h	104 ± 3	219 ± 5	39.8 ± 0.2	N153R6l	56 ± 4	168 ± 7	44.3 ± 0.6
S43h	52 ± 4	76 ± 4	23.9 ± 0.4	S43l	28 ± 2	45 ± 3	28.6 ± 0.5
S43h_no	135 ± 6	48 ± 5	20.1 ± 0.2	S43l_no	79 ± 4	32 ± 4	23.0 ± 0.2

Tabelle 8.6: Fitparameter für Gleichung (8.15). Zur Anpassung wurde $d = 2.36$ verwendet.

Netzwerke der Einfluss der Auswertemethode vergleichbar ist, d.h. bei dem kaum ein zusätzlicher Einfluss der unterschiedlichen Ringlängen zu erwarten ist, sollte einen Einfluss mit obigem Relativverhältnis zeigen. Die logarithmische Darstellung der Verschlaufungswahrscheinlichkeit in Abbildung 8.9 für die Netzwerke **N153R3**, **N153R4** und **N153R6** zeigt für kleine Schwerpunktsabstände für beide Dichten ein konstantes Verhältnis dieses Einflusses. Dies bestätigt hervorragend die Überlegungen aus dem vorausgegangenen Kapitel. Die unterschiedliche Steigung bei großen Schwerpunktsabständen für unterschiedliche Dichten bestätigt zudem die Ergebnisse für die jeweils unterschiedliche Konformation der Ringe in den Systemen.

In Abbildung 8.8 werden Netzwerke unterschiedlicher Kettenlängen und Netzwerkdichten miteinander verglichen. Die dargestellten Netzwerke wurden so ausgewählt, dass sich jeweils die Kettenlängen und die Dichten um den Faktor zwei unterscheiden. Nach den Überlegungen des vorausgegangenen Abschnittes bedeutet beides für Ringe gleicher Monomerlänge, dass sich jeweils die Zahl der Möglichkeiten verdoppelt, mit einem benachbarten Ring einen gemeinsamen Punkt zu besitzen. Die konstante Differenz bei den Verschlaufungswahrscheinlichkeiten für geringe Schwerpunktsabstände bestätigt dies eindrucksvoll. Lediglich für die Systeme aus sehr kurzen Ringen ergeben sich Abweichungen von diesem Verhalten⁴.

Die Zahlenwerte b aus Tabelle 8.6 für die y -Abschnitte der Modellfunktionen bestätigen dieses Verhalten. Ein Vergleich mit den Gyrationradien der Ringe zeigt, dass der Wert für c in etwa das 1.5- bis 1.6-fache des Gyrationradius der Ringe ist. Die Werte für a sind teilweise mit dem Exponenten d korreliert und hängen von dessen Wahl stark ab. Eine Interpretation dieses Zahlenwertes ist daher schwierig.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes bestätigen insgesamt die Diskussion und Argumentation der vorausgegangenen Analysen. Zusätzlich geben sie Anlass dazu, das Konzept von Entanglements, effektivem Material und damit auch des Zyklenranges zu verallgemeinern. Die grundlegenden Ideen dieser Verallgemeinerung und damit zusammenhängend ein Ansatz zur verbesserten Analyse von Entanglements in einem Netzwerk wird nun kurz vorgestellt.

8.5 Verallgemeinertes topologisches Konzept und verbesserte Bestimmung von Entanglements

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde festgestellt, dass eine Analyse, die nur auf der Auswertung paarweise disjunkter Ringe basiert, die tatsächliche Zahl an paarweisen Entanglements unterschätzt. Im theoretischen Teil dieses Kapitels war bereits angemerkt worden, dass Brunnsche Verschlingungen sich ebenfalls dieser Analyse entziehen. Zusätzliche Auswertungen diesbezüglich [21] zeigten, dass Brunnschen Verschlingungen vor allem für große Ausgangskettenlängen zu einem zusätzlichen, nicht mehr vernachlässigbaren Faktor werden. Es gibt aber noch weitere Möglichkeiten, wie sich Entanglements der bisherigen Analyse entziehen können.

Abbildung 8.10 zeigt ein verknüpftes Paar an Ringen, schematisch dargestellt durch die Rechtecke, das mit einer weiteren schleifenförmigen Struktur mehrfach verschlungen ist. Analog zu Abbildung 8.6 gibt es drei Möglichkeiten, zwei Ringe zur Analyse auszuwählen. Unabhängig davon, wie diese ausgewählt werden, wird das Entanglement in der Mitte nicht detektiert. Dies ist nur möglich, wenn man die Gesamtstruktur verwendet. Eine fehlerfreie Analyse hinsichtlich Entanglements muss daher immer eine ausgewählte Struktur gleichzeitig mit allen anderen räumlich überlappenden Strukturen vergleichen.

Prinzipiell ist dies mit der Verwendung von Vassiliev's Invarianten möglich. Praktisch ist dies kaum durchführbar, weil für diesen Vergleich mit steigender Kettenlänge zunehmend größere Teile des Netzwerkes gleichzeitig ausgewertet werden müssen. Weder gibt es Tabellen, die eine Aussage für solch komplexe Strukturen treffen können, noch ist es numerisch möglich, die Invarianten für Projektionen zu ermitteln, in denen naturgemäß mehrere hundert Kreuzungen auftreten müssen. Es ist aber möglich, auf eine andere Weise an dieses Problem heranzugehen.

⁴Dies kann man damit erklären, dass ein minimale Ringlänge existiert, ab der Verschlaufungen erst möglich werden. Für sehr kurzkettinge Netzwerke bedeutet dies eine zusätzliche systematische Verringerung der Zahl an Entanglements (vgl. [25])

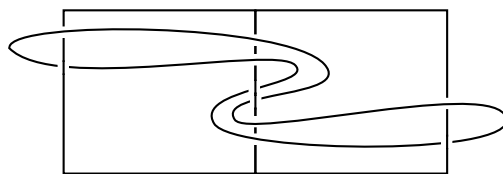


Abbildung 8.10: Eine Verschlingung mit einem Paar an Ringen.

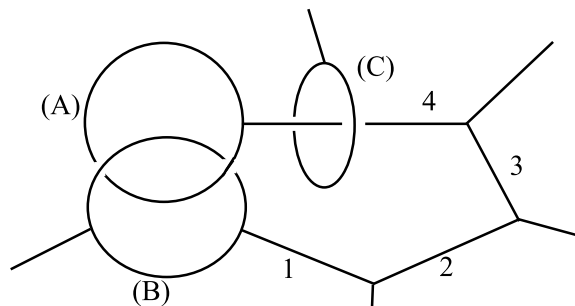


Abbildung 8.11: Aktivierung von inaktiven Ringen über Entanglements.

Abbildung 8.11 zeigt ein Entanglement zwischen zwei Ringen (A) und (B). Diese Ringe sind bereits über die Ketten 1-4 miteinander verbunden. Dadurch entsteht eine weitere ringförmige Struktur, über die der Ring (C) fixiert wird. Durch dieses Entanglement wird möglicherweise sowohl der Ring (A) wie auch Kette 4 zu effektivem Material oder sogar aktivem Material des Netzwerkes. Dieses Entanglement wirkt hinsichtlich der Einschränkung für die Relaxationsmöglichkeiten des Netzwerkes wie eine zusätzliche Reaktion zwischen beiden Ringen. In diesem Sinne sind Entanglements und chemische Reaktionen äquivalent. Wäre nun statt des Entanglements bei (A) und (B) ein chemischer Netzknoten an dieser Stelle vorhanden, so könnte das Entanglement von Ring (C) mit den bisherigen Methoden festgestellt werden.

Gleiches gilt auch für Abbildung 8.10. Die Entanglements ganz links und ganz rechts werden mit der bisherigen Methode ermittelt. Definiert man anschließend fiktiv einen zusätzlichen Netzknoten an diesen Stellen, so wird das Entanglement in der Mitte festgestellt.

Insgesamt bedeutet dies aber, dass man Entanglements und chemische Reaktionen strukturell als äquivalent betrachten muss, um die Topologie eines Netzwerkes verstehen zu können. Damit ergibt sich implizit eine Verallgemeinerung von ringförmigen Strukturen, die nun über Entanglements und chemische Reaktionen aufgebaut werden. Direkt damit verknüpft ist das Konzept des Zyklusranges, der als die Zahl der Möglichkeiten eingeführt wurde, in einem Netzwerk Energie zu speichern und direkt an die Zahl der ringförmigen Strukturen im System gekoppelt ist. Als weitere Konsequenz davon ändert sich die Dichte von elastisch aktivem oder effektivem Material.

Dieser letzte Punkt hinsichtlich des aktiven oder effektiven Materials wird in der Literatur ebenfalls diskutiert [117]. Allerdings werden Entanglements meist nur als zusätzlicher additiver Term für den Modul in die Theorie integriert oder lediglich als zusätzliche Behinderung für die Bewegung der Moleküle betrachtet [53]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist nun aber, dass man obiges Konzept dazu nutzen kann, um die Analyse von Entanglements in einem Netzwerk zu verbessern.

Fügt man sukzessive für alle ermittelten Entanglements weitere Netzknoten ein, so sinkt nach obigen Beispielen die Zahl der bislang noch nicht zugänglichen Entanglements. Die Entanglementdichte, die in den vorausgegangenen Abschnitten ermittelt wurde, ergibt eine obere Grenze von etwa 35 Monomeren für die mittlere Kettenlänge in einem dichten Netzwerk an, die nach dieser Vorgehensweise vorliegt. Bei einem

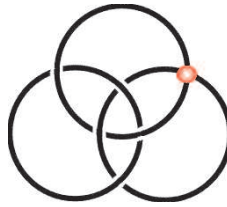


Abbildung 8.12: Ein verallgemeinerter Borromäischer Ring.

Netzwerk mit dieser Kettenlänge ist der Anteil an Borromäischen Ringen und damit der Anteil an Brunnischen Verschlingungen vernachlässigbar [21], weil die Wahrscheinlichkeit, dass in einem eng abgegrenzten Teil des Netzwerkes drei Ringe ohne gemeinsame Punkte existieren können, gegen Null geht. Auch zeigten diese Simulationen, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Anordnung von paarweise unverschlungenen, aber als Gesamtheit verschlungenen Strukturen sehr gering ist. Es existieren aber immer noch weitere Strukturen, die mit den bisherigen Methoden nicht detektiert werden können, jedoch eine deutlich höhere Existenzwahrscheinlichkeit als Brunnische Verschlingungen besitzen.

Abbildung 8.12 zeigt die verallgemeinerte Darstellung eines Borromäischen Ringes, bei der eine Kreuzung durch einen Netzknoten ersetzt wurde. Gleichzeitig zeigt diese Abbildung die notwendigen Voraussetzungen für ein Entanglement, das mit obigen Schritten noch nicht detektiert werden konnte: Es muss ein wechselseitiger räumlicher Überlapp von n Strukturen und die Existenz von mindestens $n - 1$ Verhakungsstellen zwischen den Ringstrukturen vorliegen, die über die gleichzeitige Analyse von $n - 1$ Strukturen nicht gefunden werden kann.

Das Eigenvolumen der Ringe verhindert aber, dass sich eine beliebige Zahl an Ringen in einem Teilvolumen des Netzwerkes anordnen kann. Die zufällige Anordnung der Ketten oder Ringe sorgt dafür, dass mit zunehmender Zahl an Bedingungen für eine Anordnung beliebiger Ringe die Wahrscheinlichkeit für eine spezielle Anordnung exponentiell abfällt.

In einem Netzwerk mit einer mittleren Kettenlänge von weniger als 35 Monomeren bestehen Ringe im Mittel aus weniger als sieben Ketten und besitzen in der Simulation einen Gyrationradius von etwa 15 Längeneinheiten. Dieser Gyrationradius entspricht einem Gyrationsvolumen von etwa 14.000 Gitterplätzen. Bei einer Belegungsdichte von 60% finden auf diesen Gitterplätzen in der Simulation etwa 1060 Monomere Platz. Entanglements von vier ringförmigen Strukturen bestehen aus durchschnittlich $4 \cdot 7 \cdot 35 = 980$ Monomeren, Entanglements von fünf oder mehr ringförmigen Strukturen sind daher bei dieser mittleren Kettenlänge kaum mehr denkbar.

Eine Vergleich der Häufigkeiten von Borromäischen Ringen [21] mit der Zahl an Tripeln sich räumlich überlappender Maschen ohne gemeinsame Punkte zeigte, dass die Existenzwahrscheinlichkeit für Borromäische Ringe für alle untersuchten Systeme um mehr als eine Größenordnung geringer als die Wahrscheinlichkeit für ein paarweises Entanglement ist. Qualitativ sollte sich dieses Ergebnis auf die Verhältnisse für die Existenzwahrscheinlichkeiten von komplexeren Verschlingungen übertragen lassen, die aus einer größeren Zahl an Ringen ($Z \geq 4$) gebildet werden, da hier ebenfalls die Zahl an Bedingungen für die Anordnungen erhöht wird. Insgesamt ist die Wahrscheinlichkeit für die Existenz von n Strukturen mit mindestens $n - 1$ Verhakungsstellen, die über die gleichzeitige Analyse von $n - 1$ Strukturen nicht gefunden werden können, für $n \geq 4$ in einem Netzwerk mit einer mittleren Kettenlänge von 35 Monomeren vermutlich vernachlässigbar. Die Existenzwahrscheinlichkeit von zusätzlichen Entanglements, die über einen Vergleich von drei verallgemeinerten ringförmigen Strukturen gefunden werden, wird darüber Aufschluss geben. Aber das ist im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchzuführen.

Wie groß der Einfluss dieser erweiterten Auswertemethoden auf die Ergebnisse für die Entanglementdichte sind, kann momentan ebenfalls kaum abgeschätzt werden. Es ist aber für Netzwerke mit besonders hohen Ringlängen ein signifikanter Beitrag zu erwarten. Dies könnte zusätzlich die deutlich verringerten Werte für die ermittelten Entanglements dieser Netzwerke erklären (vgl. Tabelle 8.5).

8.6 Zusammenfassung

Die Funktionalität der Netzknoten zeigt keinen direkten Einfluss auf die Gestalt ringförmiger Strukturen in einem Netzwerk. Indirekt verändert die Funktionalität aber die mittlere Länge der Ringe. Mit zunehmender Länge eines Rings steigt dessen Verknotungswahrscheinlichkeit deutlich an. Die Gestalt einzelner ringförmiger Strukturen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Dichte der Netzwerke und kann deswegen nicht mit der Gestalt eines freien Ringes verglichen werden. Dieser Unterschied resultiert aus der Änderung der Konformationen der Ketten mit sinkendem Volumenanteil an Polymer und führt dazu, dass Ringstrukturen in Netzwerken mit geringerer Polymerdichte weniger stark ineinander gefaltet sind. Die Komplexität von paarweisen Entanglements besitzt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Länge der Ringe analog zu den Ergebnissen für die Komplexität der Knoten. Zusätzliche Abhängigkeiten von der Funktionalität der Netzknoten können aus Einschränkungen für die Auswertung erklärt werden.

Die Analyse paarweiser Entanglements wird durch die Verwendung des HOMFLY-Polynoms deutlich beschränkt, da wegen der Konnektivität des Netzwerkes nur ein Teil der topologisch benachbarten Ringstrukturen ausgewertet werden kann. Ein Vergleich der Fälle, die ausgewertet werden konnten, mit den übrigen Fällen ermöglicht es aber dennoch, relativ zuverlässige Aussagen über die Gestalt und Dichte paarweiser Entanglements zu treffen.

Die Dichte der Entanglements ist nicht direkt von der Ausgangskettenlänge zur Erzeugung des Netzwerkes abhängig. Die Funktionalität der Netzknoten ist nur dann für die Dichte der Entanglements von Bedeutung, wenn dies zu einer Verringerung der Dichte des effektiven Materials führt. Die Dichte der Entanglements ist in guter Näherung proportional zur Dichte der Polymere während der Vernetzung. Statistische Vernetzungsreaktionen führen zu einer etwas geringeren Dichte an Entanglements als Endvernetzungsreaktionen, die aus der Struktur und Längenverteilung der Ringe resultieren.

Die Dichte von $7.1 \cdot 10^{-3}$ Entanglements je Monomer in einer dichten endvernetzten Struktur bei 94% Vernetzungsgrad entspricht einer Entanglementlänge von etwa 35 Monomeren. Dieser Zahlenwert ist mit einer Entanglementlänge von 24 Monomeren in vergleichbaren Polymerschmelzen verträglich. Der Unterschied zeigt aber, dass nicht direkt von der Dynamik einer Schmelze auf die Topologie eines Netzwerkes geschlossen werden kann, insbesondere wenn die effektive Struktur des Netzwerkes unbekannt ist.

Die Verschlaufungswahrscheinlichkeit zweier disjunkter ringförmiger Strukturen kann in den Simulationen dieser Arbeit mit einer Funktion $P_E(r_{cm}) = (ar_{cm} + b) \exp(-r_{cm}/c)^{2.36}$ beschrieben werden. Der Parameter c ist in etwa das 1.5- bis 1.6-fache des Gyrationradius und der Parameter b entspricht formal der Verschlaufungswahrscheinlichkeit zweier Ringe mit identischem Schwerpunkt. Dieser Parameter b zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Länge der Ketten wie auch von der Funktionalität der Netzknoten aufgrund der Einschränkungen bei der Auswertemethode.

Diese Einschränkungen können überwunden werden, wenn man das Konzept von ringförmigen Strukturen verallgemeinert. Dazu müssen Entanglements strukturell als Netzknoten interpretiert werden. In voller Konsequenz ändert dies die Definition von effektivem und aktivem Material und erweitert den Begriff des Zyklusrangs.

Eine Anwendung dieses neuen Konzeptes auf die topologische Analyse eines Netzwerkes führt zu einer deutlichen Verringerung der maximalen Ringlängen über eine Erhöhung der effektiven Netzstellen. Dadurch verringern sich die Existenzwahrscheinlichkeiten und Anordnungsmöglichkeiten solcher komplexer Strukturen deutlich, die nicht über eine gleichzeitige Auswertung nur weniger ringförmiger Strukturen mit Vassiliev's Invarianten ermittelt werden können. Insgesamt sollte mit dieser Vorgehensweise eine deutliche Verbesserung der Analyse und eine weitere Abschätzung noch unberücksichtigter Entanglements möglich sein.

9 Zusammenhänge zwischen mikroskopischer Struktur und makroskopischen Eigenschaften

Dieses Kapitel beschäftigt sich nicht mehr direkt mit der eigentlichen Struktur der Netzwerke, sondern versucht aufzuzeigen, welche strukturellen Eigenschaften einen Einfluss auf das makroskopische Verhalten des gesamten Netzwerkes besitzen. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt nur qualitativ im Vergleich mit den Grundgedanken der wichtigsten Modelle für polymere Netzwerke.

Aus diesem Grund beschränkt sich die theoretische Diskussion im folgenden Abschnitt nur auf eine Ausarbeitung der Grundgedanken der Theorien, ohne auf die teilweise komplexe Mathematik einzugehen. In den darauf folgenden Abschnitten werden im Computer Experimente nachvollzogen, die in der Realität dazu verwendet werden, eine Aussage über die Struktur der Netzwerke zu gewinnen. Diese Aussage hängt naturgemäß immer von der zugrundegelegten Theorie ab. In der Simulation ist man dabei gegenüber realen Experimenten klar im Vorteil, weil die Struktur der Netzwerke im Detail bekannt ist. Dies kann man in gewissen Grenzen zu einer Überprüfung nutzen, ob eine Theorie geeignet ist, die Ergebnisse realer Experimente zu beschreiben.

9.1 Grundgedanken der Theorien zur makroskopischen Beschreibung polymerer Netzwerke

Dieser kurze Überblick beschränkt sich lediglich auf die Annahmen und wesentlichen Aussagen der Theorien. Eine genauere Beschreibung wie auch eine gute Zusammenfassung dieser Modelle findet man in [53, 188].

Das **affine Netzwerkmodell** wurde vor allem von Wall [48, 49, 50] und später noch von Kuhn [189] und Flory [51, 190] ausgearbeitet. Die Annahmen dieses Modells sind sehr einfach nachzuvollziehen. Zu diesem Zeitpunkt war bekannt, dass ein polymeres Netzwerk über die Verknüpfung von einzelnen Fadenmolekülen entsteht. Die Entropieelastizität und die Konformationen von Gaußschen Ketten waren bereits beschrieben. Der einfachste mathematische Weg, diese Dinge mit dem affinen Deformationsverhalten einer makroskopischen Probe in Verbindung zu bringen, ist es, gedanklich die Enden der Ketten auf einem sich affin deformierenden Hintergrund zu befestigen. Für eine deformierte Netzwerkstruktur bedeutet dies, dass sich die Vernetzer affin wie die Gesamtprobe deformieren und so die Deformation auf die Ketten übertragen. Für die Bewegung der Ketten gibt es keine weiteren zusätzlichen Einschränkungen.

Das **Phantom-Netzwerkmodell** von James und Guth [42, 43, 45, 46, 47, 44] besitzt eine davon grundlegend verschiedene Herangehensweise an das Problem. In diesem Modell sind die Kettenenden an bewegliche Vernetzer gebunden. Lediglich die Moleküle an der Oberfläche des Netzwerkes werden örtlich fixiert. Eine Deformation der makroskopischen Probe wird über die Deformation der Ketten auf die Vernetzer übertragen, die statistisch um ihre Gleichgewichtsposition fluktuieren. Die Größe dieser Fluktuationen bestimmt dabei, wie stark die makroskopische Deformation des Netzwerkes an die Deformation der einzelnen Ketten gekoppelt ist. Für dieses Modell musste zusätzlich angenommen werden, dass die Fluktuationen der Vernetzer nicht weiter durch topologische Einschränkungen behindert sind, d.h. dass beliebige Ketten sich beliebig durchdringen können. Diese Tatsache von phantomartigen Ketten gab dem Modell schließlich seinen Namen.

Obige Modelle geben qualitativ ein gutes Bild von der Gummielastizität. Ein quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen aus realen Experimenten zeigt aber deutlich, dass einige wesentliche Gesichtspunkte in beiden Theorien vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde wurden obige Ansätze um zusätzliche Terme erweitert, die die topologischen Einschränkungen für die Beweglichkeit der Moleküle in die Theorie integrieren sollten. Mangels einer exakten Beschreibung der räumlichen mikroskopischen Struktur konnte dies immer nur näherungsweise vollzogen werden. Möglicherweise geben die Resultate dieser Arbeit Ansatzpunkte für eine weitere Verbesserung der folgenden Theorien.

Das **Constrained-Junction Model** wurde von Ronca und Allegra [159] sowie Flory und Erman [160, 161, 167, 168] entwickelt und basiert auf dem Phantom-Modell. Der Grundgedanke dieses Modells ist der, dass wechselseitige topologische Behinderungen von Netzwerkketten dazu führen, dass effektiv die Bewegungen der Netzknoten eingeschränkt sind. Diese Einschränkung ist proportional zur Zahl der angehefteten Ketten. Mathematisch wird dies über ein zusätzliches harmonisches Potential erreicht, das die Bewegung der Vernetzer im Phantomnetzwerk weiter begrenzt. Über die Bewegungseinschränkung der Vernetzer verringern sich indirekt die Bewegungsmöglichkeiten für die Netzwerkketten. Als Grenzwert für sehr starke Einschränkungen würde man faktisch das affine Netzwerkmodell erhalten. Zusätzlich wurde in diesem Modell angenommen, dass sich mit steigender Deformation das verfügbare Volumen für die Fluktuationen der Moleküle verringert. Dies wird über eine Änderung des zusätzlichen Potentials für die Bewegung der Vernetzer ins Modell integriert. Nach wie vor werden im Modell die Ketten in ihrer Bewegung nicht direkt durch die wechselseitigen Behinderungen eingeschränkt. Dies gab Anlass zu weiteren Schritten zur Verbesserung der Theorie.

Das **Constrained-Chain Model** von Erman und Monnerie [162, 163] war ein erster Versuch, die Einschränkungen für die Bewegung der Ketten über ein zusätzliches Potential für die Massenschwerpunkte der Netzwerkketten zu beschreiben. Dies schränkt zwar faktisch die Bewegungen der Ketten weiter ein, der Bezug zur tatsächlichen Topologie der Netzwerke kann aber nicht hergestellt werden.

Im Modell der **Diffused-Constraints** von Kloczkowski, Mark und Erman [164] wird versucht, die topologische Bewegungseinschränkung für alle Kettenmonomere in die Theorie zu integrieren. Dazu wird zufällig ein Monomer der Ketten herausgegriffen und analog zu oben über ein Potential eingeschränkt. Diese zufällige Auswahl sollte modellhaft die zufällige Anordnung der Entanglements auf den Ketten in die Theorie abbilden. Insgesamt ist dieses Modell aber kaum besser geeignet topologische Einflüsse zu beschreiben, als das Constrained-Junction oder das Constrained-Chain Modell.

Im **Röhrenmodell** von Edwards [33] wird die topologische Einschränkung der Bewegung nur für die Monomere der Ketten berücksichtigt. Dies geschieht analog zu obigen Modellen über ein einschränkendes Potential. Effektiv wird dadurch die Bewegung einer Kette auf eine Röhre um die Gleichgewichtsposition der Kette eingeschränkt. Das Potential der Ketten ist dabei unabhängig von der Deformation. Gerade dieser Punkt widerspricht aber experimentellen Beobachtungen.

Das **nichtaffine Röhrenmodell** von Rubinstein und Panyukov [157] ist eine Weiterentwicklung des Röhrenmodells von Edwards. Es unterscheidet sich von diesem Modell in zwei grundlegenden Punkten. a) Während im Röhrenmodell von Edwards die Potentialnullpunkte entlang einer wohldefinierten Röhre angeordnet sind, werden hier die Nullpunkte statistisch verteilt, um die Gaußsche Statistik der Ketten während der Vernetzung zu modellieren. b) Das einschränkende Potential der Netzwerkketten ändert sich proportional zur Deformation des Netzwerkes.

Im Prinzip ist das nichtaffine Röhrenmodell dem Constrained-Junction Modell sehr ähnlich, da sich zum einen das Potential mit der Deformation ändert, zum anderen entsprechend der Zahl der angehefteten Ketten die Beweglichkeit der Vernetzer variiert wird. Dieses Modell vernachlässigt ebenso wie alle anderen Modelle die Möglichkeit, dass aufgrund einer Deformation Ketten aneinander abgleiten oder sich umordnen können.

Diese Tatsache wird in **Slip-Link Modellen** von Ball, Doi, Edwards, Warner und Vilgis [158, 191, 192] berücksichtigt. Diese Modelle unterscheiden sich vor allem dadurch von den Röhrenmodellen, dass hier andere Annahmen über die Natur der Entanglements gemacht werden. In den Röhrenmodellen wird angenommen, dass das Kollektiv aller umgebenden Ketten gleichermaßen für das einschränkende Potential verantwortlich ist. In Slip-Link Modellen wird postuliert, dass Entanglements nur von Paaren einzelner effektiver Ketten

gebildet werden. Diese Trapped Entanglements verhalten sich wie Netzknoten zwischen zwei benachbarten Ketten, die entlang einer gemeinsamen Kontur der Ketten beweglich sind. Im grundlegenden Fall dieser Modelle schränken sich diese "Slipping Links" nicht wechselseitig in der Bewegung ein. Sie können sich allerdings nur um eine bestimmte maximale Strecke bewegen, die als zusätzlicher Parameter vorgegeben wird. Geht dieser Parameter gegen Null, verhalten sich diese Slipping Links wie zusätzliche Netzknoten und das Modell reduziert sich auf ein Phantommodell mit einer höheren Netzbogendichte.

Das **Slip-Tube Model** von Rubinstein und Panyukov [188] vereint in gewissem Sinne Slip-Link Modelle mit nichtaffinen Röhrenmodellen. Zu diesem Zweck werden die Potentiale des nichtaffinen Röhrenmodells nun über Slipping Links angekoppelt. Diesen Slipping Links wird zudem nicht erlaubt, sich wechselseitig zu durchdringen. Dies entspricht einem sehr realitätsnahen Modell, bei dem sich Entanglements mit einer Kette ebenfalls nicht wechselseitig durchdringen dürfen. Die Amplitude der Fluktuationen dieser slipping links hängt von der Dichte dieser Links ab. Im Grenzfall, bei dem jedes Monomer einen Slipping Link besitzt, werden die Fluktuationen wegen der fehlenden wechselseitigen Durchdringung völlig unterdrückt. In diesem Grenzfall erhält man das nichtaffine Röhrenmodell. Im anderen denkbaren Grenzfall, bei der die Dichte der Slipping Links der Entanglementlänge N_e im Netzwerk entspricht, ist die Amplitude für die Fluktuationen nur von der Ausdehnung der Gaußschen Kette begrenzt.

Diese Modelle sind nur ein Ausschnitt aus einer Vielzahl von weiteren Modellen, vereinen aber die wichtigsten Gedanken, die zur mikroskopischen Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften polymerer Netzwerke Verwendung finden. Die Annahmen dieser Theorien können teilweise in den folgenden Abschnitten mit Computersimulationen realer Experimente überprüft werden. Wie aber in Abschnitt 3.5 bereits erwähnt, sind diese Simulationen nur an gequollenen Proben sinnvoll durchzuführen. Aus diesem Grund müssen noch kurz die grundlegenden theoretischen Vorstellungen für das Quellverhalten polymerer Netzwerke zusammengefasst werden.

Flory und Rehner [52, 193] entwickelten die erste grundlegende Theorie zur Beschreibung des Quellverhaltens polymerer Netzwerke. Diese basiert auf dem Grundgedanken, dass zwei entgegengesetzte Effekte das System in einen Gleichgewichtszustand relaxieren: Zum einen versucht der osmotische Druck die Polymerketten voneinander zu trennen, zum anderen wirken die rückstellenden Kräfte der Netzwerkstruktur diesem Prozess entgegen. In Abhängigkeit von der Modellannahme für die rückstellenden Kräfte erhält man für die Modelle eines affinen oder eines Phantomnetzwerkes allgemein eine Gleichung der Form [194]

$$\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi \nu_2^2 = \nu_e \bar{V} \left(B \nu_2 - A h_3^{2/3} \nu_2^{1/3} \right). \quad (9.1)$$

Dabei ist $\nu_2 = 1/Q$ der reziproke Wert des Volumenquellgrads Q und damit die Gleichgewichtskonzentration des Polymeren Netzwerkes in Lösung, χ der thermodynamische Wechselwirkungsparameter zwischen dem Lösungsmittel und den Polymeren, \bar{V} gibt das Molvolumen des Lösungsmittels an, h_3 ist der sogenannte Gedächtnisterm. Für diesen konnte mit Neutronenstreuung gezeigt werden [81], dass er in guter Näherung durch ν_c , der Konzentration des Polymers während der Vernetzung, beschrieben wird. ν_e ist definiert als die Konzentration der elastischen Ketten im ungequollenen Netzwerk. Die Parameter A und B besitzen in Abhängigkeit vom zugrundegelegten Modell jeweils verschiedene Werte. Für das Phantom-Modell findet man $A = (f - 2)/f$ und $B = 0$, für das affine Modell jedoch $A = 1$ und $B = 2/f$. f ist in beiden Fällen die Funktionalität der Netzknoten. Entwickelt man den Logarithmus bis zur zweiten Ordnung, so kann man $\ln(1 - \nu) + \nu$ durch $-\nu^2/2$ ersetzen. Mit obiger Näherung $h_3 \approx \nu_c$ findet man eine allgemeine Gleichung, die oft zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters χ verwendet wird:

$$\chi = \frac{1}{2} - \bar{V} \frac{\nu_e}{\nu_2} \left(A \left(\frac{\nu_c}{\nu_2} \right)^{2/3} - B \right). \quad (9.2)$$

Bis auf χ und \bar{V} können alle Größen dieser Gleichung in der Simulation bestimmt werden. χ und \bar{V} dagegen müssen für alle Netzwerke einheitliche Konstanten darstellen, da in den Simulationen Polymer und Lösungsmittel jeweils identisch sind.

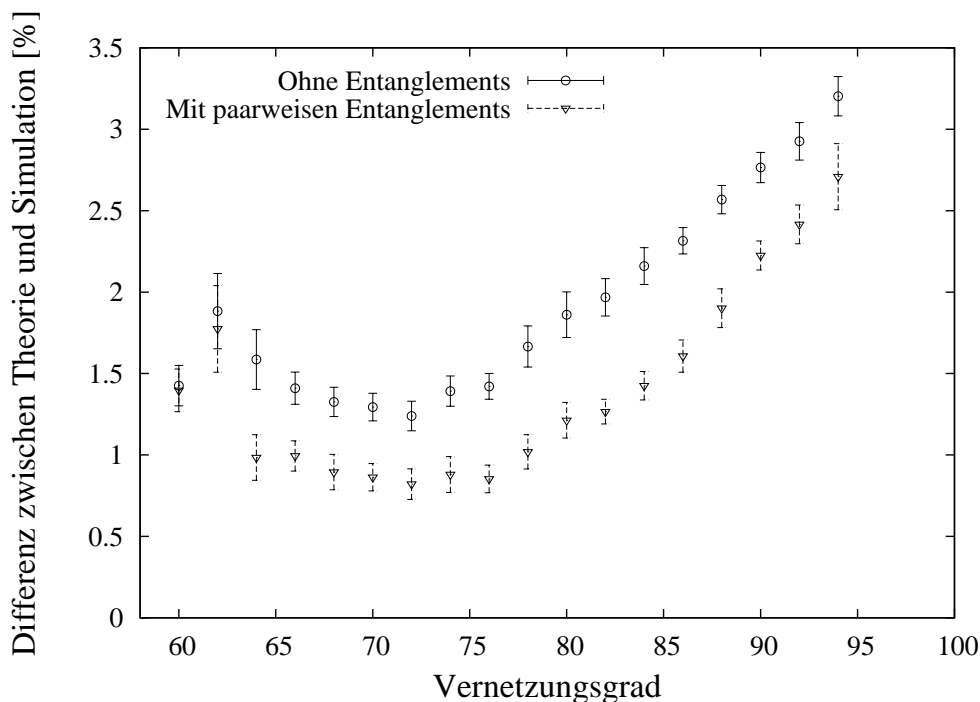


Abbildung 9.1: Der Einfluss von Trapped Entanglements auf die Bestimmung des Vernetzungsgrades über Solfraktionsexperimente.

Die c^* -Theorie von de Gennes [28] argumentiert über einen Vergleich mit einer bereits halbverdünnten Polymerlösung. Dabei wird angenommen, dass die Konzentration eines gequollenen Netzwerkes proportional zur Konzentration c^* einer Polymerlösung ist, bei der die gelösten Polymerketten beginnen, sich gegenseitig zu überlappen. Dies entspricht genau der Annahme, dass Entanglements keine Wirkung auf den Quellgrad eines Netzwerkes besitzen. Von Michalke konnte aber bereits in Computersimulationen gezeigt werden, dass gerade aber diese Annahme nicht erfüllt ist [86].

Mit den folgenden Quellungsexperimenten wird vor allem Gleichung (9.2) zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters hinterfragt. Zusätzlich wird bei einem Quellungsexperiment meist der Volumenanteil des löslichen Materials bestimmt, um eine Aussage für den Vernetzungsgrad zu erhalten. Der Einfluss von intramolekularen Reaktionen auf dieses Experiment wurde bereits in Abbildung 6.12 angesprochen. Um den Anschluss an das letzte Kapitel zu finden, wird ebenso der Einfluss von Trapped Entanglements auf dieses Experiment exemplarisch quantifiziert.

9.2 Quellungsexperimente mit dem Computer

Die Auswertung von Trapped Entanglements kann dazu genutzt werden, den tatsächlichen Volumenanteil des löslichen Materials zu bestimmen. Dazu muss man analog zum verallgemeinerten Konzept für die Beschreibung der Topologie ein Entanglement strukturell wie eine zusätzliche chemische Reaktion auffassen. Dies ist in Abbildung 9.1 für zehn unabhängige Realisierungen der Netzwerke **N82R4h** durchgeführt und analog zu Abbildung 6.12 der Unterschied zwischen dem theoretischen und dem tatsächlichen Vernetzungsgrad aufgetragen, der aus dem Solfraktionsexperiment bestimmt wird. Der Einfluss der Entanglements bewirkt deutlich eine Verringerung dieser Differenz. Unmittelbar nach dem Gelpunkt bedeutet dies aber, dass durch Trapped Entanglements für den Beispielfall der Volumenanteil des Gels um etwa 5% des Gesamtvolumens erhöht wird¹. Weil für die Bildung von Trapped Entanglements intramolekulare Reaktionen im Sol erforder-

¹Dieser Wert ist eine untere Schranke, da weder Brunnsche Verschlingungen noch Vassiliev's Invarianten ausgewertet wurden.

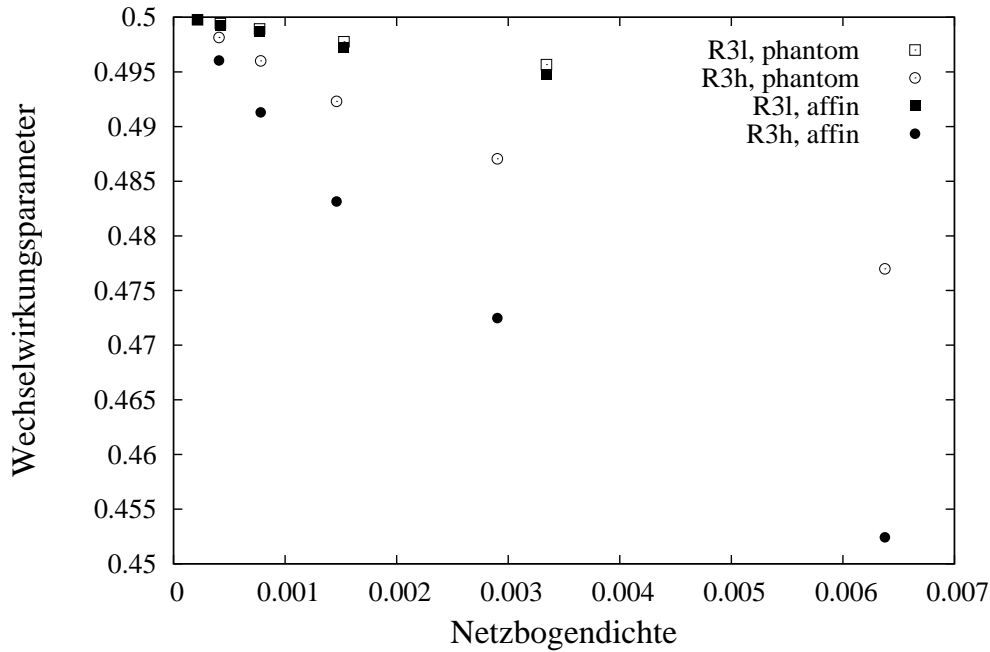


Abbildung 9.2: Der Wechselwirkungsparameter als Funktion der elastischen Netzbogendichte für dreifunktionale Netzwerke

lich sind, kompensiert sich über die Bildung dieser Entanglements teilweise die Verschiebung des Sol-Gel Überganges selbst. Insgesamt unterstreicht dieser Befund die strukturelle Bedeutung der Entanglements und ist ein weiteres Beispiel für die Komplexität der Analyse in der Nähe des kritischen Punktes.

In den Abbildungen 9.2 und 9.3 wurden Simulationsergebnisse von Quellungen genutzt, um Gleichung (9.2) zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters zu überprüfen. In beiden Abbildungen wurde jeweils aus den Quellgraden, den Dichten der Polymere und der elastischen Ketten der effektive Wechselwirkungsparameter errechnet und als Funktion der Dichte der elastischen Ketten aufgetragen. In den Abbildungen sind daher die Systeme aus kurzen Ketten ganz rechts zu finden. Für die Simulationen dieser Arbeit sollte prinzipiell ein idealer Wechselwirkungsparameter von $\chi = 0.5$ für alle Systeme vorliegen. Beide Abbildungen zeigen aber eindeutig, dass dies nicht der Fall ist, unabhängig davon, welche Theorie zur Berechnung verwendet wurde. Der Wechselwirkungsparameter scheint sogar eine Funktion der Netzbogendichte ν_e zu sein, wird aber zum Vergleich chemisch äquivalenter Systeme, die sich nur hinsichtlich ν_e unterscheiden, als konstant angenommen. Gleichung (9.1) zeigt deutlich die Bedeutung von geringfügigen Änderungen im Wechselwirkungsparameter, weil χ der Vorfaktor des dominanten quadratischen Termes ist.

Im Fall der in Lösung vernetzten Systeme ist der Unterschied zum idealen Wert deutlich geringer. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass die Änderung der Konformationen der Ketten oder größerer Strukturen für diesen Effekt verantwortlich sind. Im Zusammenhang damit erklären sich die großen Unterschiede vor allem für die kurzen Kettenlängen aus nichtgaußschen Einflüssen auf die Kettenstatistik. Damit sind vor allem für statistisch vernetzte Systeme, die naturgemäß eine breite Kettenlängenverteilung besitzen, deutliche Abweichungen zur Theorie zu erwarten. Überlagert wird dieses komplexe Szenario zusätzlich von den Einflüssen der Entanglements, wie von Michalke [86] nachgewiesen.

Für die Abbildungen 9.5 und 9.6 wurden für die Netzwerke **N10R4h** (jeweils links) und **N43R4p001h** (rechts) jeweils für das vernetzte ungequollene System (Abbildung 9.5) und für den gequollenen Zustand (Abbildung 9.6) die durchschnittliche Spannung (oben), Spannungswinkel (Mitte) und Bewegungseinschränkung (unten) über ein Simulationsintervall von jeweils 4 Mio. MCS ermittelt. Jede Abbildung stellt die zwei-

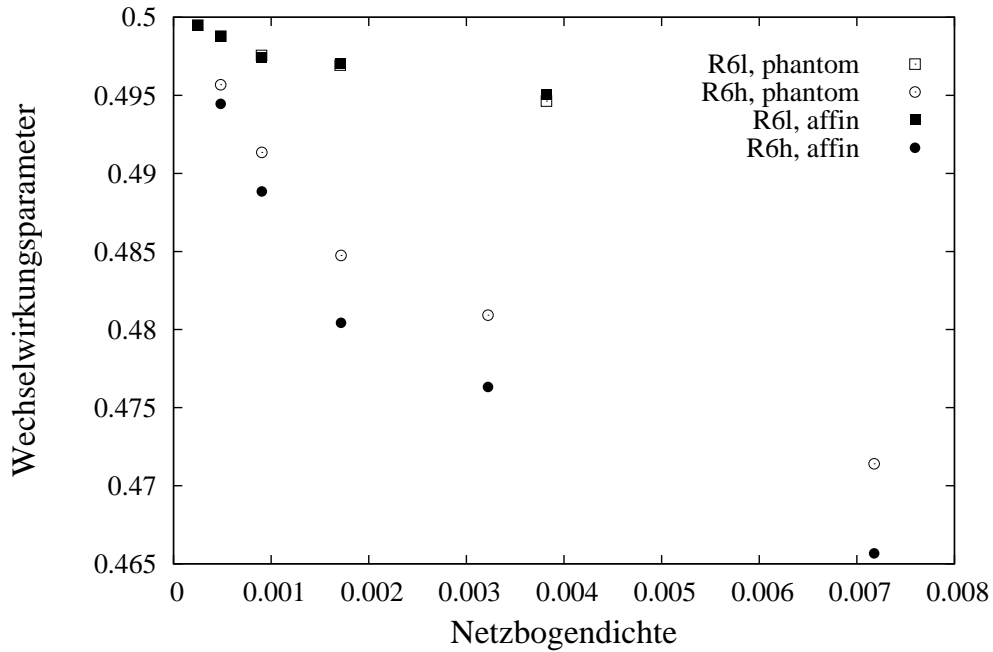


Abbildung 9.3: Der Wechselwirkungsparameter als Funktion der elastischen Netzbogendichte für sechs-funktionale Netzwerke

dimensionale Projektion des Gesamtsystems in die xy-Ebene dar.

Zur Erstellung dieser Bilder wurde über die Zeit von 4 Mio. MCS zunächst von allen Monomeren die mittlere Position und die Standardabweichung als Maß für die Fluktuationen um diese Position berechnet. Für die weitere Erklärung dient Abbildung 9.4 als Grundlage.

Wenn an den Enden einer Polymerkette eine Kraft angelegt wird, dann führt dies zu einer Deformation der Kette. Diese Deformation wird über die Bindungen in der Kette auf die Monomere übertragen. Die Mittelwerte der Monomerkoordinaten ordnen sich zwischen den Mittelwerten der Netzknoten an, mit denen die Kette verknüpft ist, solange keine weiteren Einflüsse vorhanden sind. Die mittlere Entfernung zwischen den mittleren Monomerkoordinaten benachbarter Monomere ist dabei ein Maß für die lokale Spannung an diesem Monomer. Auf diese Weise ergibt sich aus der Auswertung der Differenzen für die mittleren Koordinaten der Monomere ein molekular aufgelöstes Bild von den Spannungen entlang der Ketten im System.

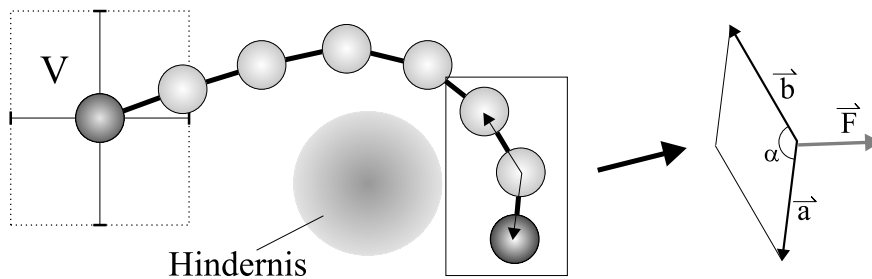


Abbildung 9.4: Skizze für die Auswertung der Kräfte, Spannungen und Beweglichkeiten im Netzwerk. Ein räumliches Hindernis (Entanglement) bewirkt eine Krümmung der Kette. Die Vernetzer an den Enden der Kette sind farblich hervorgehoben.

Analog kann man dieses Prinzip auf die zeitlich gemittelte Wirkung von Entanglements auf die Konformation einer Kette übertragen. Ein Entanglement zeigt genau dann eine Wirkung auf ein Monomer, wenn dieses aus seiner Gleichgewichtsposition zwischen den Nachbarmonomeren ausgelenkt wird (vgl. Abbildung 9.4). Dies kann direkt über eine Addition der Vektoren \vec{a} und \vec{b} berechnet werden. Eine Auswertung der Daten zeigt aber, dass die Winkel α meist nur geringfügig von π abweichen. Die Beträge benachbarter Vektoren \vec{a} und \vec{b} unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig. Damit ist in Näherung für jedes Monomer auch $F \sim a \sin \alpha$.

Für die Eigenschaften eines Netzwerkes wächst die Bedeutung eines Entanglements mit der Spannung, die an dem Entanglement anliegt². Dies kann qualitativ sehr einfach über den Betrag des Kreuzprodukts $\vec{a} \times \vec{b} = ab \sin \alpha$ berechnet werden, der - verglichen mit der Kraft - zusätzlich mit der lokalen Spannung gewichtet ist. Diese Größe wird im Folgenden auch mit Spannungswinkel bezeichnet.

Für die Auftragung der Bewegungseinschränkung der Monomere wurde als Vergleichsmaß ein Würfel genommen, der als Kantenlängen die Koordinatenkomponenten der Standardabweichung der Monomerpositionen um ihren Mittelwert hat. Dies ist in Abbildung 9.4 zweidimensional für den linken Vernetzer V skizziert.

Für die Auswertungen in den Abbildungen ist es wichtig, dass in allen Fällen genügend lange simuliert wird, um den tatsächlichen Gleichgewichtszustand für die Bewegung der Monomere und die anliegenden Kräfte zu beschreiben. Gleichzeitig muss aber auch die Zeitspanne so gewählt werden, dass beispielsweise im Falle des gequollenen Systems keine Überlagerung mit der Diffusion des Gesamtsystems oder großer Teilbereiche des Netzwerkes vorliegt. Dies wurde durch eine zeitliche Beobachtung der Bewegung aller Monomere kontrolliert. Die angegebenen Simulationszeiten ergaben sich als geschätztes Optimum aus den jeweiligen Anforderungen für die Beobachtung.

Für alle zwölf Teilbilder wurden jeweils vier Rottönungen verwendet, die in den vier Teilbildern für eine Messgröße konstant gehalten wurden. Dies ermöglicht einen bequemen direkten optischen Vergleich der Ergebnisse. Für die Spannung wurden Gleichgewichtsabstände von 50%-60%, von 60%-70%, von 70%-80% und alle Werte über 80% des maximal möglichen Gleichgewichtsabstandes mit steigender Rottönung eingezeichnet. Für die Winkel zwischen den Segmenten wurden die Werte für das Kreuzprodukt in Kategorien mit Grenzen bei 0.2, 0.4, 0.6 und 1.0 unterteilt und aufgetragen. Werte mit weniger als 0.2 wurden nicht dargestellt, alle anderen Kategorien wurden aufsteigend mit einer intensivierten Rottönung eingefärbt. Analog wurde das Volumen des Würfels in Kategorien bei Werten von 40, 80, 120 und 160 Gitterplätzen eingeteilt. Da für diese Abbildung die Bewegungseinschränkungen interessant sind, sind hier die intensivsten Farbtöne ein Maß für die geringsten zugänglichen Volumina der Monomere. In jeder der Abbildungen wurde der Farbton für ein Monomer bei dessen mittlerem Aufenthaltsort eingetragen.

Der Quervergleich der Systeme **N10R4h** (jeweils links auf der Seite) und **N43R4p001h** (rechts) erlaubt einen Einblick in die Dynamik und Struktur von Systemen verschiedener Netzbogendichte, der Vergleich zwischen dem ungequollenen und dem gequollenen System gibt einen Einblick in Vorgänge während der Quellung eines Netzwerkes.

In den ungequollenen Netzwerken sind die Spannungen bei den Ketten sehr gering, allerdings ist ein geringfügiger Unterschied zwischen dem kurzketting diffusionskontrollierten System links und dem reaktionskontrollierten System rechts zu erkennen. Im linken System entstehen wegen der geringeren Kettenlänge und der höheren Reaktionsgeschwindigkeit durch die Vernetzungsreaktion geringfügige Verspannungszustände, die über die Netzwerkstruktur konserviert werden. Im rechten System, das über einen reaktionskontrollierten Prozess entstand und aus längeren Ketten besteht, sind diese geringen Verspannungen nicht vorhanden. Der Vergleich der Spannungswinkel (Mitte) zeigt, dass für das vernetzte kurzketting System ebenfalls mehr Verspannungszustände vorhanden sind als im System rechts. Wegen der höheren Netzbogendichte sind links auch die Freiheitsgrade für die Bewegung deutlich stärker eingeschränkt.

Der Vergleich der ungequollenen Netzwerke mit den gequollenen Systemen zeigt, dass durch die Quellung vor allem die Mobilität der Moleküle deutlich erhöht wird. Der klare Unterschied in Abhängigkeit von der

²Wegen $F \sim a \sin \alpha$ sind über die Winkelabhängigkeit auch relativ hohe Kraftbeiträge an Ketten möglich, die nur eine geringe Spannung besitzen, d.h. kaum an der Deformation des Netzwerkes beteiligt sind.

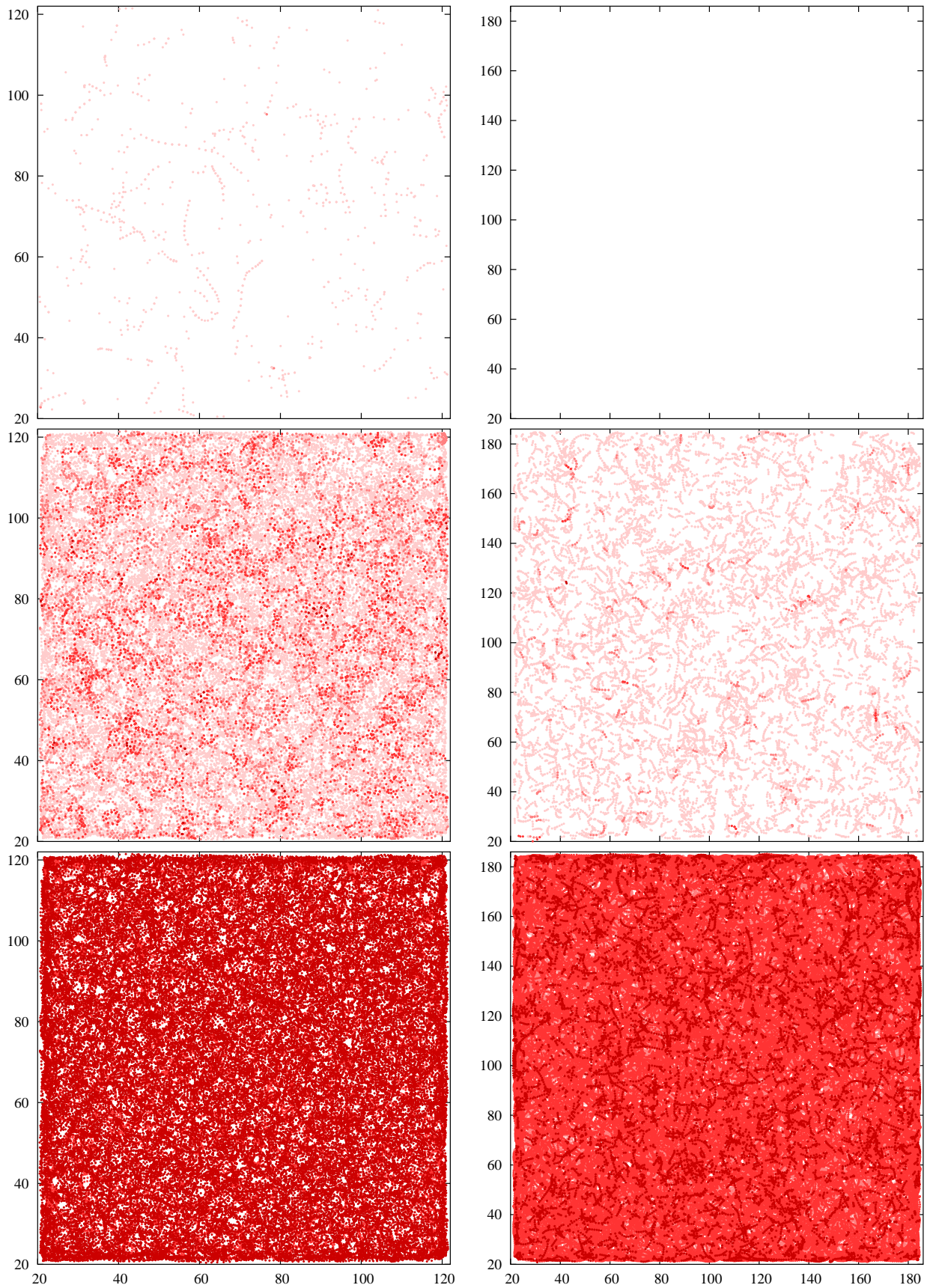


Abbildung 9.5: Die durchschnittliche Spannung (oben), Spannungswinkel (Mitte) und Bewegungseinschränkung (unten) für alle Monomere der Systeme **N10R4h** (links) und **N43R4p001h** (rechts) im ungequollenen Netzwerk, gemittelt über alle Konformationen innerhalb von jeweils 4 Mio. MCS. Die Farbcodierung der Ergebnisse ist im Text erklärt.

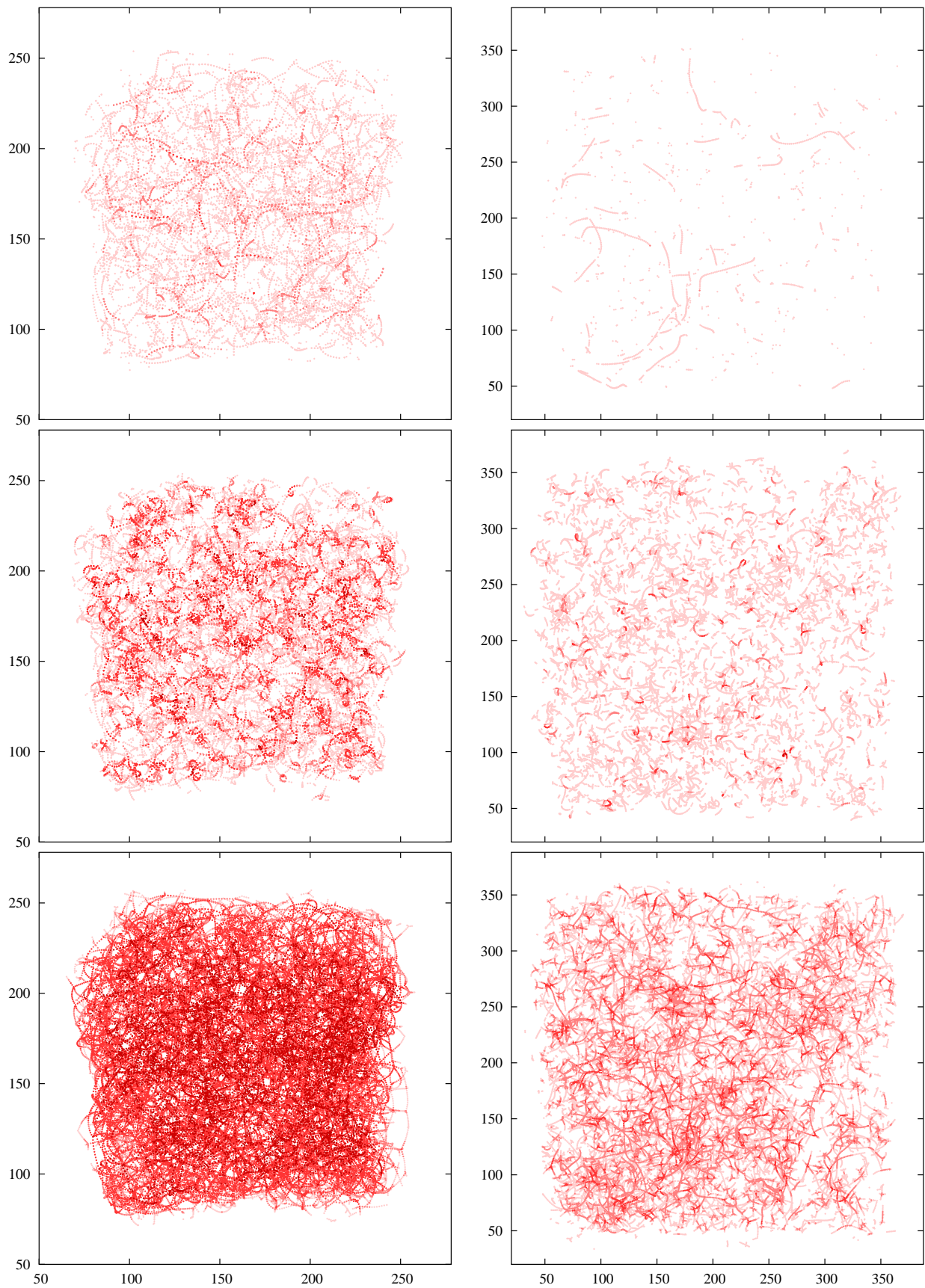


Abbildung 9.6: Die durchschnittliche Spannung (oben), Spannungswinkel (Mitte) und Bewegungseinschränkung (unten) für alle Monomere der Systeme **N10R4h** (links) und **N43R4p001h** (rechts) im Quellungsgleichgewicht. Die Farbcodierung der einzelnen Größen entspricht dabei exakt Abbildung 9.5.

Netzbogendichte bleibt aber erhalten. Durch die Quellung wird das Netzwerk isotrop deformiert. Die Intensivierung der Farbtöne, sowohl für die Winkel wie auch für die Spannungen, bestätigt dies deutlich. Eine Intensivierung der Spannungswinkel entspricht aber lokal einer Erhöhung des Einflusses eines Entanglements. Gerade aber für Quellungsexperimente wurde die Wirkung von Entanglements bislang vernachlässigt. Als Grund für die Vernachlässigbarkeit wurde beispielsweise von Seiten des Tube Models angeführt, dass durch das Lösungsmittel alle Kontakte zwischen den Ketten aufgehoben werden. Dies ist aber eindeutig nicht der Fall. Vergleicht man die räumliche Lage der Spannungswinkel mit der Lage der verspannten Ketten für das Netzwerk **N10R4h**, so findet man eine deutliche Koinzidenz. Die verspannten Ketten scheinen Bereiche von Spannungswinkeln zu verbinden. Bereiche ohne Spannungswinkel fallen meist mit Bereichen ohne große Spannungen in den Ketten zusammen. Dies sieht man beispielsweise leicht, wenn man der Oberfläche des Netzwerkes folgt und den Verlauf der Farbtöne vergleicht.

Vergleicht man für das Netzwerk **N43R4p001h** die Lage der Spannungswinkel mit den Bereichen, in denen das frei zugängliche Volumen für die Monomere deutlich eingeschränkt ist, so stellt man ebenfalls fest, dass ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht. Entanglements in einem gequollenen Netzwerk sind daher tatsächlich Einschränkungen für die Bewegung der Moleküle. Der Vergleich mit dem Netzwerk **N10R4h** zeigt, dass für das Netzwerk **N43R4p001h** die Kräfte durch die Quellung homogener verteilt werden oder insgesamt geringer sind. In beiden Fällen ist dennoch klar erkennbar, dass die Kräfte im jeweiligen Gesamtsystem nicht homogen verteilt sind, sondern einzelne Stränge eine deutlich größere Beanspruchung erfahren als ein Großteil der verbleibenden Ketten.

9.3 Deformationsexperimente mit dem Computer

Die Deformation eines gequollenen Netzwerkes unterscheidet sich klar von der Deformation eines ungequollenen Netzwerkes. Um daraus den Modul eines ungequollenen Netzwerkes zu bestimmen, muss die Messung auf das ungequollene System bezogen werden. Nach Flory [14] erreicht man dies über

$$\tau_0 = \frac{kT\nu_e}{V_0} \nu_2^{-1/3} (\lambda - 1/\lambda^2), \quad (9.3)$$

wobei τ_0 die Spannung hinsichtlich des Querschnitts der ungequollenen Probe ist. V_0 ist das Volumen der ungequollenen Probe, k der Boltzmannfaktor, T die Temperatur, ν_e die Dichte der elastischen Ketten im ungequollenen System, ν_2 die Gleichgewichtskonzentration des gequollenen Polymers und λ das Längenverhältnis von deformierter zu undeformierter Probe, das hier auf den Gleichgewichtsquellgrad bezogen wird.

In der Theorie von Flory wird während der Deformation der gequollenen Probe eine konstante Konzentration der Polymerketten ν_2 angenommen. In der Simulation ändert sich diese geringfügig und wird durch eine Messung zusätzlich ermittelt. Weil für die verwendete athermale Simulation keine Temperatur angegeben werden kann, ist die Spannung dimensionslos in den Abbildungen 9.7 - 9.10 und in der Tabelle 9.1 aufgetragen. Die Absolutwerte für die ermittelten Spannungen und den jeweils daraus errechneten Modul G können daher nur qualitativ untereinander verglichen werden. Die Deformation in diesen Abbildungen ist als Vielfaches von $\lambda - 1/\lambda^2$ aufgetragen. Die Verhältnisse der Volumina V_0 finden sich in Tabelle 3.1. Die Zahl der elastischen Ketten ist indirekt in Tabelle 9.1 als $\nu_e = 2\xi$ angegeben (vgl. Flory [77]).

An die gequollenen Netzwerke wurden an die äußersten 10% der Netzknoten jeweils harmonische Potentiale in Deformationsrichtung angelegt (vgl. Abschnitt 3.5). Die Potentialnullpunkte wurden schrittweise nach außen verschoben. Für jeden einzelnen Deformationsschritt wurden 2 Mio. MCS zur Relaxation der Systeme verwendet. Die Messpunkte in den Abbildungen 9.7 - 9.10 sind Zeitmittelwerte der gemessenen Kraft über 500.000 MCS. Die Anfangssteigung in diesen Abbildungen entspricht dem Modul der Systeme.

Abbildung 9.7 vergleicht Netzwerke aus kurzen Ketten, die über verschiedenfunktionale Netzknoten miteinander verknüpft sind. Für diese Netzwerke wird nur ein geringer Beitrag an Entanglements erwartet. Deswegen sollte der Modul in guter Näherung aus dem Zyklenrang resultieren. Ein Vergleich der Zahlenwerte für

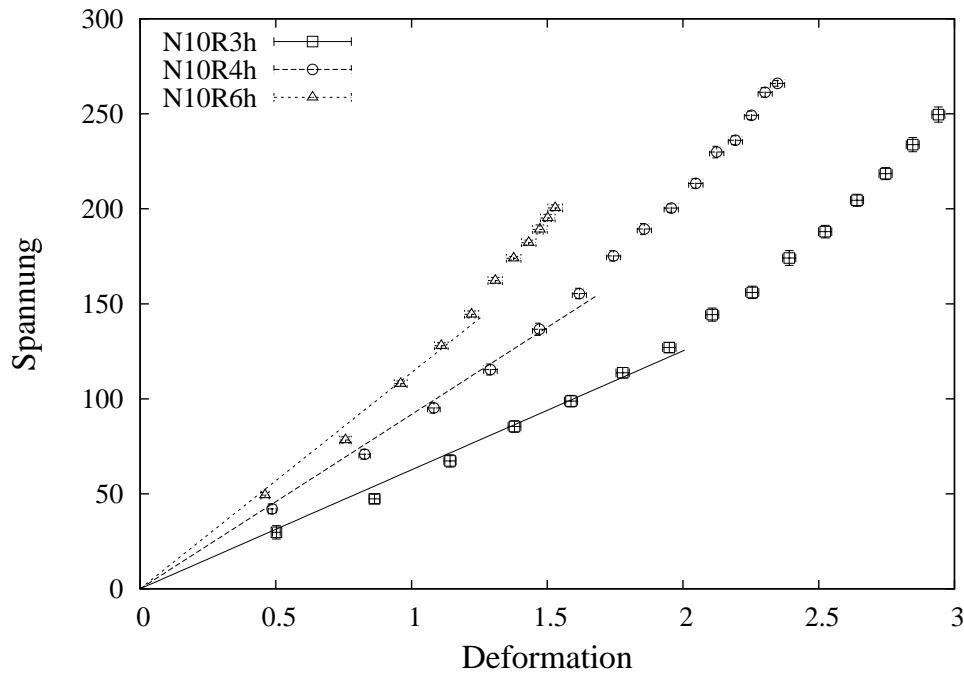


Abbildung 9.7: Die Spannung als Funktion der Deformation für Netzwerke aus kurzen Ketten unterschiedlicher Funktionalität. Die Deformation ist als Vielfaches von $\lambda - 1/\lambda^2$ aufgetragen.

G^* die den Modul auf den Zyklenrang beziehen bestätigt dies für diese Netzwerke (siehe Tabelle 9.1). Im folgenden Abschnitt wird aber gezeigt, dass der Upswing für größere Deformationen aus der Bildung von hochdeformierten Strängen während der Deformation resultiert. Dies scheint eine Eigenschaft zu sein, die vor allem hochfunktionale Netzwerke aus kurzen Ketten betrifft. Die klare Abhängigkeit des Moduls von der Funktionalität dieser Systeme ist ein gutes Beispiel für die praktische Bedeutung der konnektiven Struktur eines polymeren Netzwerks.

Abbildung 9.8 vergleicht sowohl den Einfluss unterschiedlicher Polymerdichten während der Vernetzung als auch den Einfluss von kurzen Ringen aus einer Kette auf den Modul der Netzwerke. Obwohl die Ketten der Netzwerke sehr kurz sind, ist bereits ein deutlicher Einfluss der Dichte auf das Deformationsverhalten erkennbar. Dieser Unterschied wird weiter unten im Quervergleich aller Ergebnisse noch genauer diskutiert.

Das deutliche Anwachsen des Moduls durch das Fehlen von Ringen aus einer Kette ist ein eindeutiger Beweis für das Konzept der effektiven Ketten. Umgekehrt sollten auch Ringe aus beispielsweise zwei oder drei Ketten nur eingeschränkt elastisch sein. Dies könnte durch geeignete Simulationen überprüft werden, bei denen der Vernetzungsprozess analog weiter eingeschränkt wird. Zusätzlich unterstreicht dieser Unterschied im Modul die Bedeutung einer Erweiterung der klassischen Theorie hinsichtlich intramolekularer Reaktionen.

Die Abbildungen 9.9 und 9.10 zeigen die Abhängigkeit der Spannung von der angelegten Deformation für Netzwerke, die bei verschiedenen Polymerdichten erzeugt (Abbildung 9.9) oder mit verschiedenenfunktionalen Vernetzern (Abbildung 9.10) verknüpft wurden. In beiden Abbildungen ist kein Upswing für die Spannung erkennbar. Der Einfluss der Polymerdichte auf das Deformationsverhalten ist gegenüber den Netzwerken aus kurzen Ketten deutlich gestiegen. Der Einfluss der Funktionalität dagegen beginnt für $f > 4$ zu verschwinden. Letztere Beobachtung wird von keiner Theorie in dieser Deutlichkeit vorhergesagt. Erstere Beobachtung unterstreicht die Bedeutung der mikroskopischen Topologie für die makroskopische Beschreibung eines polymeren Netzwerkes.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Deformationsexperimente in Tabelle 9.1 ergänzt obige Diskussion um einige weitere, höchst interessante Gesichtspunkte, die Ansätze für eine Verbesserung der Theorie über die

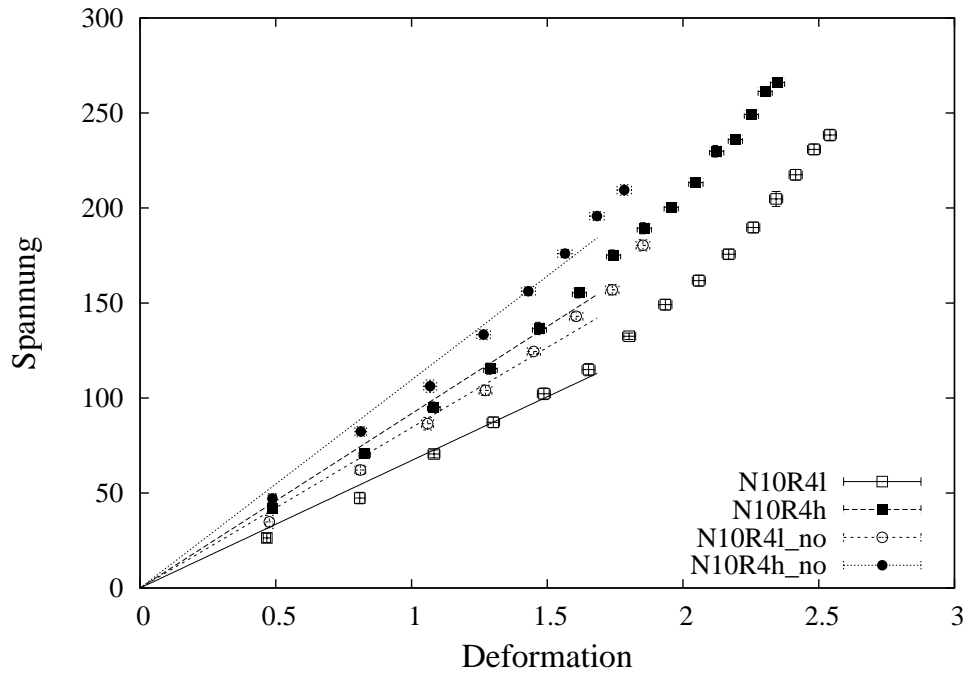


Abbildung 9.8: Spannung als Funktion der Deformation für Netzwerke aus kurzen Ketten unterschiedlicher Dichte und für Systeme ohne Ringe aus einer Kette. Die Deformation ist als Vielfaches von $\lambda - 1/\lambda^2$ aufgetragen.

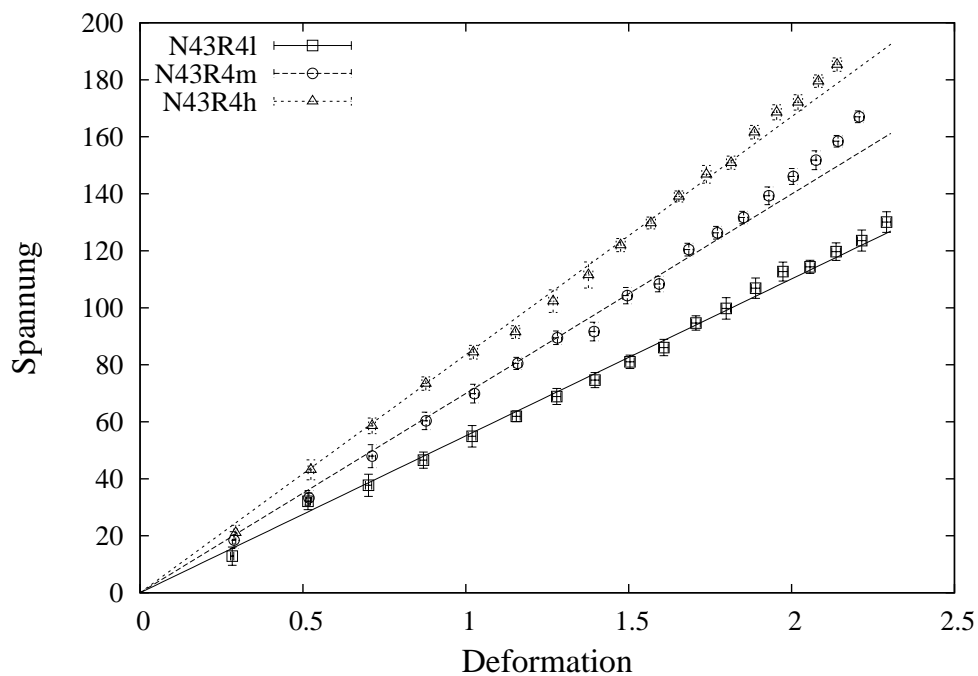


Abbildung 9.9: Spannung als Funktion der Deformation für Netzwerke aus Ketten mittlerer Länge und unterschiedlicher Dichte. Die Deformation ist als Vielfaches von $\lambda - 1/\lambda^2$ aufgetragen.

Netzwerk	G	$R \geq 2$	$G^*[10^{-4}]$	Netzwerk	G	$R \geq 2$	$G^*[10^{-4}]$
N10C1l	58 ± 1	2717	107	N43C1l	42.5 ± 0.5	2533	84
N10C1lp001	62 ± 1	2700	115	N43C1lp001	34.3 ± 0.4	2206	78
N10C8l	71 ± 2	3094	115	N43C8l	55.9 ± 0.5	3157	89
-	-	-	-	N43C8lp001	51.2 ± 0.4	2989	86
N10C64l	72 ± 2	3144	115	N43C64l	59.5 ± 0.5	3264	91
N10C512l	71 ± 1	3076	115	N43C512l	57.5 ± 0.6	3370	85
N10R3l	44 ± 1	1819	121	N43R3l	40.2 ± 0.6	1908	105
N10R4l	67 ± 2	3040	110	N43R4l	55.1 ± 0.5	3081	89
N10R4lp001	63 ± 2	2882	109	N43R4lp001	52.0 ± 0.4	2991	87
N10R5l	81 ± 2	3492	116	N43R5l	59.7 ± 0.4	3788	79
N10R6l	85 ± 2	3825	111	N43R6l	60.3 ± 0.4	4148	72
N10R4l_no	84 ± 2	3661	115	-	-	-	-
N10C1m	79 ± 1	2690	147	N43C1m	51.7 ± 0.5	2512	103
N10C1mp001	82 ± 2	2870	143	N43C1mp001	43.9 ± 0.5	2074	106
N10C8m	89 ± 2	3143	142	N43C8m	69.4 ± 0.7	3132	111
-	-	-	-	N43C8mp001	64.7 ± 0.5	3002	108
N10C64m	91 ± 2	3227	141	N43C64m	76.3 ± 0.5	3281	116
N10C512m	87 ± 2	3156	138	N43C512m	72.9 ± 0.7	3381	108
N10R3m	55 ± 1	1894	145	N43R3m	55.0 ± 0.4	1972	139
N10R4m	75 ± 2	2943	127	N43R4m	69.9 ± 0.5	2991	117
N10R4mp001	75 ± 2	2845	132	N43R4mp001	63.2 ± 0.5	3078	103
N10R5m	94 ± 2	3484	135	N43R5m	77.6 ± 0.6	3933	99
N10R6m	105 ± 2	3837	137	N43R6m	77.5 ± 0.5	4277	91
N10C1h	81 ± 1	2787	145	N43C1h	55.6 ± 0.4	2377	117
N10C1hp001	81 ± 2	2702	150	N43C1hp001	45.3 ± 0.4	1862	122
N10C8h	93 ± 2	3098	150	N43C8h	84.0 ± 1.0	3119	135
-	-	-	-	N43C8hp001	81.1 ± 0.7	3044	133
N10C64h	104 ± 2	3225	161	N43C64h	93.2 ± 0.4	3260	143
N10C512h	98 ± 2	3200	153	N43C512h	85.3 ± 0.6	3213	133
N10R3h	61 ± 1	1956	156	N43R3h	66.9 ± 0.4	1898	176
N10R4h	92 ± 2	3044	151	N43R4h	83.5 ± 0.5	3115	134
N10R4hp001	87 ± 2	2966	147	N43R4hp001	77.9 ± 0.5	3126	125
N10R5h	103 ± 1	3607	143	N43R5h	89.1 ± 0.3	3861	115
N10R6h	124 ± 2	3998	155	N43R6h	90.3 ± 0.3	4312	105
N10R4h_no	109 ± 2	3572	153	-	-	-	-
N10R4h_l	105 ± 2	3177	165	-	-	-	-
N10R4hp001_l	94 ± 2	3152	149	-	-	-	-

Tabelle 9.1: Der Modul verschiedener Netzwerke im Vergleich. G ist dimensionslos die Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungs Kurven analog zu den Abbildungen 9.7 - 9.10. Die Spalte $R \geq 2$ gibt die Zahl der Ringe mit mehr als einer Kette an. Diese entsprechen nach Abbildung 7.18 der effektiven Struktur und definieren über $\nu_e = 2\xi$ die Zahl der elastischen Ketten im System. G^* ist ein Maß für die Energie, die jeweils in einer elastischen Kette jeweils gespeichert wird. Berechnet ist G^* als der Quotient der Zahlen G und ν_e .

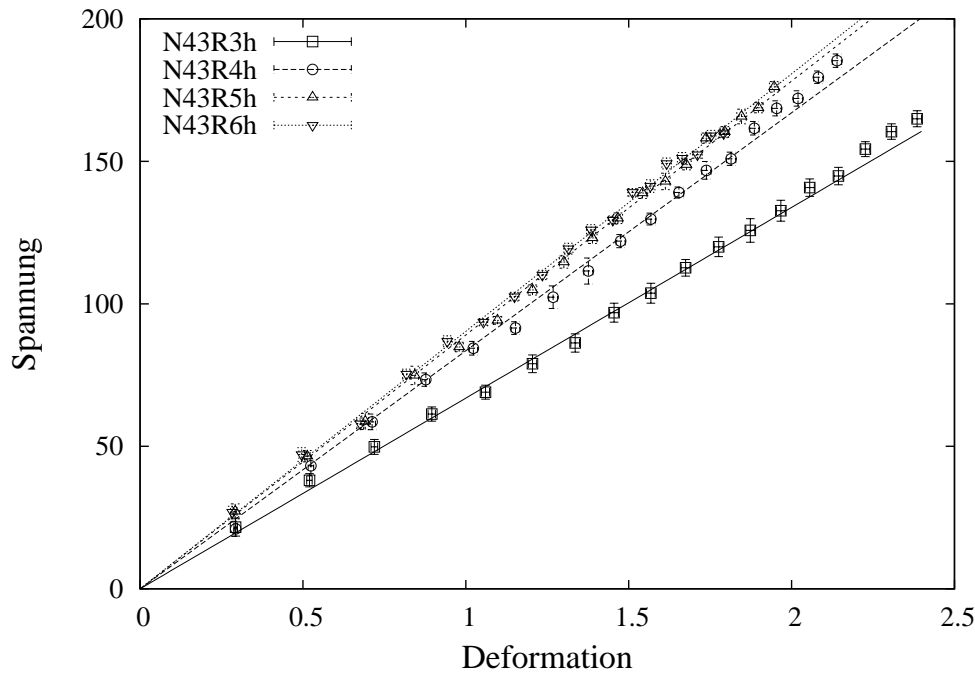


Abbildung 9.10: Spannung als Funktion der Deformation für Netzwerke aus Ketten mittlerer Länge unterschiedlicher Funktionalität der Netzknoten. Die Deformation ist als Vielfaches von $\lambda - 1/\lambda^2$ aufgetragen.

Deformationseigenschaften polymerer Netzwerke ergeben könnten. In dieser Tabelle ist mit G ein Maß für den Modul des Gesamtsystems angegeben, während G^* ein Maß für den mittleren Modul je elastischer Kette angibt.

Die Ergebnisse für den Modul sind größtenteils bereits mit den vorausgegangenen Abbildungen erklärt. Zusätzlich zeigt Tabelle 9.1 noch, dass die geringe Reaktionswahrscheinlichkeit der reaktionskontrollierten Systeme tendenziell zu einem geringeren Modul führt. Die Quellungsexperimente des vorigen Abschnittes und weitere Resultate im folgenden Abschnitt zeigen, dass in diesen Systemen die Kräfte etwas gleichmäßiger verteilt sind. Ein Vergleich der inhomogen vernetzten Systeme zeigt einen deutlichen Einfluss der nichtidealen Reaktion auf die Eigenschaften der Netzwerke. Die Werte für G^* dieser inhomogenen Netzwerke weichen allerdings kaum von den homogenen Systemen ab. Der Unterschied im Modul resultiert daher nur aus den unterschiedlichen Volumina und Verteilungen des effektiven Netzwerks. Die Eigenschaften der Netzwerkstruktur an sich ändern sich dadurch nicht.

Vergleicht man aber G^* für alle übrigen, homogenen Netzwerke, so findet man ein Verhalten, das man mit keiner der eingangs erwähnten Theorien erklären kann. Für die Netzwerke **N10** findet man jeweils annähernd identische Zahlen in Abhängigkeit von den Dichten **l**, **m** oder **h**. Die Unterschiede zwischen den Systemen **l** und **h** liegen aber bei etwa 50% und sind damit eindeutig zu groß, um nur über die Existenz von Entanglements erklärt zu werden. Als Bestätigung dafür kann man die nahezu konstanten Werte innerhalb einer Dichte ansehen, wenn man Systeme unterschiedlicher Funktionalität miteinander vergleicht. Wenn tatsächlich ein signifikanter Beitrag von Entanglements vorhanden wäre, dann müssten sich diese Werte vergleichbar zu den Ergebnissen für die Netzwerke **N43** ändern. Bei diesen sinkt G^* mit steigender Funktionalität. Nimmt man einen konstanten Entanglementbeitrag für diese Systeme an, so verteilt sich dieser konstante Beitrag für eine niedrigere Funktionalität auf eine geringere Zahl an elastischen Ketten. Dies kann man umgekehrt wiederum nutzen, um den Beitrag der Entanglements abzuschätzen unter der Voraussetzung, dass deren Beitrag annähernd konstant für die jeweiligen Netzwerke gleicher Kettenlänge und Polymerdichte ist.

Die Zahl der elastischen Zyklen $R \geq 2$ beträgt für die 5-funktionalen Netzwerke in etwa das doppelte wie

für die dreifunktionalen Systeme. Auf diese Zyklen wird der Beitrag der Entanglements verteilt. Unter der Annahme eines konstanten Entanglementbeitrages folgt aus einem Wert von 115 für **N43R5h** und 176 für **N43R3h** ein fiktiver Wert von $G_{ph}^* = 54$, der ein Maß für die Energie darstellt, der ohne Entanglements im Netzwerk gespeichert würde. Analog findet man für die Dichten **l** und **m** die Zahlen 53 und 59 für G_{ph}^* . Für die vierfunktionalen Systeme wäre dann für die Netzwerke **N43** und die Dichten **l**, **m** und **h** der Entanglementbeitrag jeweils in der Größenordnung von etwa 40%, 50% und 60%. Die gleichen Überlegungen liefern für die Netzwerke **N10R4** und die Dichten **l**, **m** und **h** die geschätzten Entanglementbeiträge von 8%, 14% und 17%. Dies bestätigt hervorragend die Abschätzungen für die Dichten der Entanglements im vorausgegangenen Kapitel. Auch ist dies ein klares Indiz dafür, dass die großen Unterschiede für die Netzwerke **N10R4**, die sich jeweils nur in der Dichte unterscheiden, nicht ausschließlich über Entanglements erklärt werden dürfen.

Die Ergebnisse dieser Tabelle und die Gestalt der Spannungs-Dehnungs-Kurven legen die Vermutung nahe, dass dieser Unterschied durch die Bildung von hochdeformierten Strängen verursacht wird. Diese Strangbildung ist vor allem für Systeme zu erwarten, bei denen die räumlichen Einschränkungen während der Vernetzung besonders groß sind, d.h. insbesondere bei schnell reagierenden, hochvernetzten, hochfunktionalen Systemen aus kurzen Ketten. Überträgt man dieses Ergebnis von endvernetzten Systeme auf statistische Quervernetzungsreaktionen, so ist in nahezu jedem Fall eine solche Strangbildung zu erwarten, da zum einen die Relaxationszeiten für die Kettenlängen sehr viel höher sind, zum anderen die kürzesten Ketten den dominierenden Zahlenanteil der Ketten stellen, und schließlich bei sehr geringen Reaktionsumsätzen bereits der Gelpunkt erreicht wird. Größere Relaxationen während der weiteren Vernetzung werden dadurch nahezu ausgeschlossen.

Leider sind die Relaxationszeiten der statistisch vernetzten Netzwerke deutlich höher als die Relaxationszeiten der endvernetzten Systeme. Aus diesem Grund sind die Deformationen und die dynamischen Simulationen für diese Systeme noch nicht soweit fortgeschritten dass sie in dieser Arbeit noch berücksichtigt werden können³. Die ersten Ergebnisse bestätigen aber obige Diskussion.

Nachdem nun qualitativ die makroskopischen Eigenschaften der simulierten polymeren Netzwerke mit obigen Ergebnissen abgeschätzt werden können, zielt der nächste Abschnitt darauf ab, einen Teil der Annahmen der Theorien zur Beschreibung der Netzwerke direkt zu überprüfen.

9.4 Simulationen zur Beweglichkeit und Aktivität einzelner Monomere

Im Prinzip versuchen alle eingangs erwähnten Theorien über eine Einschränkung der Fluktuationen bestimmter Teile des Netzwerkes auf den Modul der Systeme zu schließen. Diese Fluktuationen können in einer Simulation direkt ermittelt werden. Darüber hinaus kann man das Wissen um die Struktur der Netzwerke dazu nutzen, die mittleren Fluktuationen für diejenigen Monomere zu ermitteln, die eine identische Anbindung an die Netzwerkstruktur besitzen. Dies wird in den folgenden Abbildungen diskutiert.

Abbildung 9.11 vergleicht die mittleren Verschiebungsquadrate von strukturell jeweils verschiedenartigen Netzpunkten des ungequollenen Netzwerkes **N10R4h**. Die verschiedenen Linientypen unterscheiden dabei zwischen verschiedenen Zahlen an Bindungen der Vernetzer, die verschiedenen Farben trennen zwischen unterschiedlichen Zahlen an aktiven Bindungen. Diese Bindungen sind jeweils auf verschiedenen Zeitskalen verantwortlich für die Bewegung der Vernetzer. Für kurze Zeiten ist die Zahl der Bindungen ausschlaggebend für die Dynamik der Netzpunkte (Linien gleichen Typs liegen übereinander). Für große Zeiten bestimmt die Zahl der aktiven Bindungen die Möglichkeiten für die Fluktuationen der Vernetzer (Linien gleicher Farbe liegen übereinander).

Diese Beobachtung ist nicht verträglich mit dem affinen Netzwerkmodell, ist gut verträglich mit dem Phantommodell, und wird in dieser Form vom Constrained-Junction Modell sogar gefordert. Die Röhrenmodelle

³Die 18 Deformationsschritte für die Netzwerke **N43** benötigten insgesamt 16 Monate. Die Deformation der Netzwerke **S43** wird noch mindestens 12 weitere Monate beanspruchen.

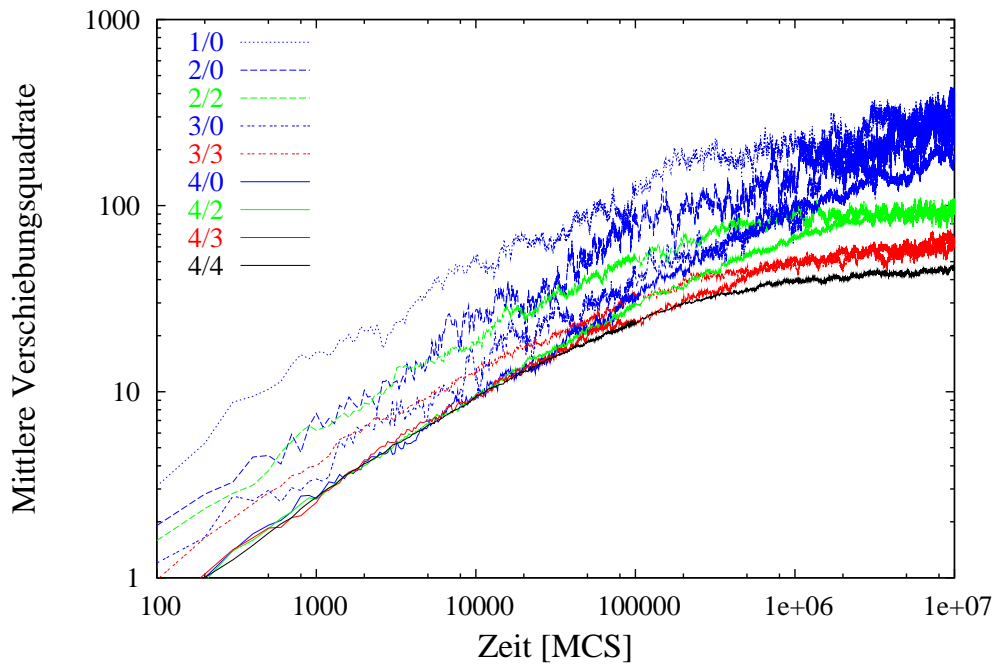


Abbildung 9.11: Die mittleren Verschiebungsquadrate von strukturell jeweils verschiedenartigen Netzpunkten des ungequollenen Netzwerkes **N10R4h**. Die beiden Zahlen in der Legende beschreiben jeweils die Zahl der Bindungen (links) und die Zahl der aktiven Bindungen an das Netzwerk (rechts).

machen dazu keine direkte Aussage. Indirekt ergibt sich aber aus der Verbindung mehrerer Röhren an einem Netzpunkt eine stärkere Einschränkung der Bewegung mit einer steigenden Anzahl an Röhren. Ähnliches gilt für die Slip-Link Modelle. Abbildung 9.11 belegt eindeutig die Wichtigkeit der Berechnungen in Kapitel 7 zur konnektiven Struktur und die vorausgegangenen Überlegungen in Kapitel 6.

In Abbildung 9.12 sind die mittleren Verschiebungsquadrate strukturell identischer Netzpunkte in verschiedenen funktionalen Netzwerken aufgetragen. Für diese Abbildung wurden Vernetzer des Typs 3/3 (vgl. Abbildung 9.11) ausgewählt, da diese auch in Netzwerken höherer Funktionalität noch vorkommen, allerdings mit deutlich sinkender Häufigkeit bei steigender Funktionalität der Netzwerke. Dies zeigt sich in den starken Fluktuationen für das Netzwerk **N10R6h**. Abbildung 9.12 zeigt deutlich, dass die umgebende Netzwerkstruktur einen Einfluss auf die Bewegungsmöglichkeiten der Vernetzer besitzt. Dieser Einfluss muss über die Ketten auf den jeweiligen Vernetzer übertragen werden. Inwieweit dafür die eingeschränkte Dynamik der übrigen Vernetzer oder die Änderung der Topologie der Systeme dafür verantwortlich ist, kann hier nicht entschieden werden. Fakt ist aber, dass ein wechselseitiger Einfluss zwischen Ketten und Vernetzern besteht, der im Modell für die Netzwerke enthalten sein muss.

Abbildung 9.13 vergleicht die Dynamik von Netzpunkten mit vier aktiven Bindungen im Netzwerk **N10R4h** für das ungequollene und das gequollene Netzwerk, und für verschiedene Deformationsschritte. Der Übergang vom ungequollenen zum gequollenen System erhöht die Mobilität der Netzpunkte um etwa eine Größenordnung. Der Unterschied vom gequollenen System zum ersten Deformationsschritt ist für kurze Zeiten sehr gering. Dies zeigt, dass die gewählte Deformationsmethode keinen wesentlichen zusätzlichen Eingriff auf die Bewegungsfreiheit der Moleküle nimmt. Der Unterschied für große Zeiten rührt daher, dass das abgebildete System lediglich aus etwa 86016 Monomeren besteht. Bei einer Zahl an Simulationsschritten, die ein Vielfaches der Zahl an Teilchen darstellt, wird die Bewegung der Monomere von der Bewegung des Gesamtsystems überlagert. Dieser Effekt wird durch das Einspannen der Probe über die Potentiale an den Enden deutlich verringert.

Weit wesentlicher als dieser implizite Test der Deformationsmethode ist die Verringerung der Fluktuationen

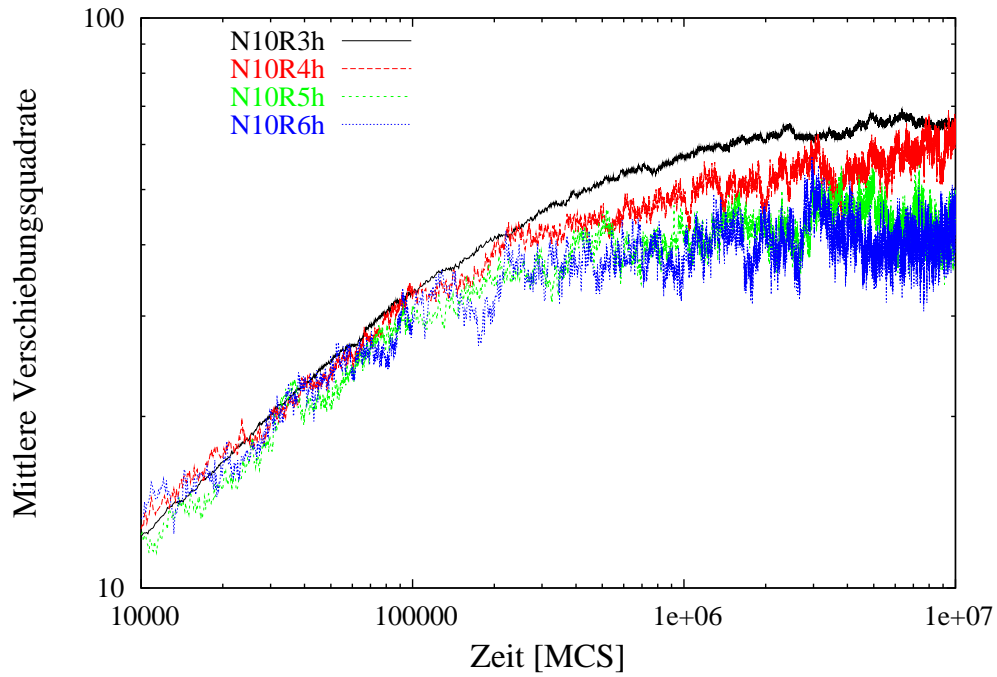


Abbildung 9.12: Die mittleren Verschiebungsquadrate von Netzpunkten mit genau drei aktiven Bindungen in verschiedenen funktionalen Netzwerken.

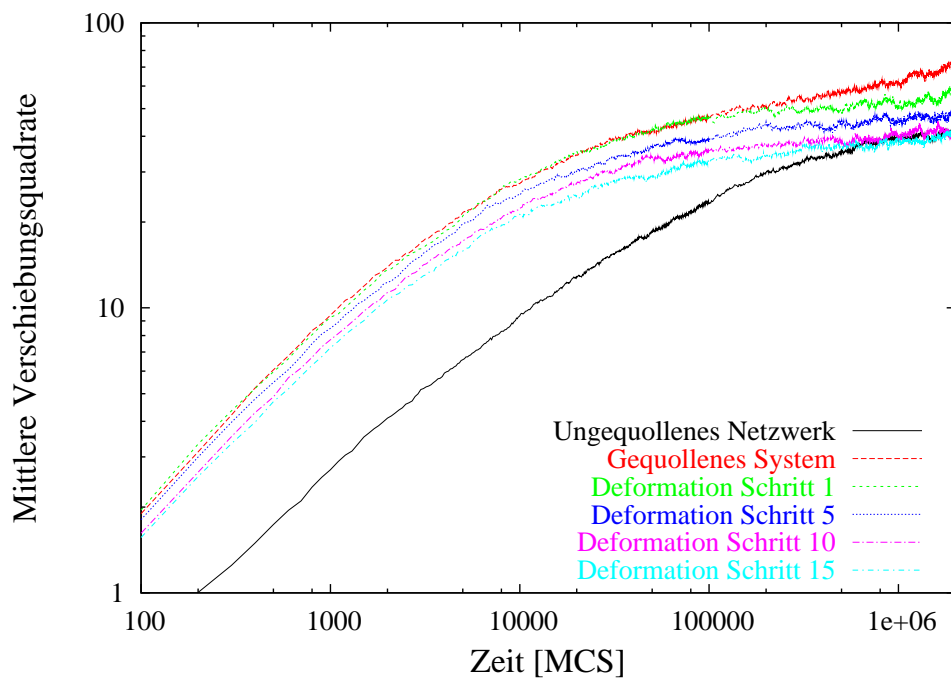


Abbildung 9.13: Die mittlerern Verschiebungsquadrate von Vernetzern mit vier aktiven Bindungen im Netzwerk N10R4h, dargestellt für das ungequollene und gequollene Netzwerk, und für verschiedene Deformationsschritte.

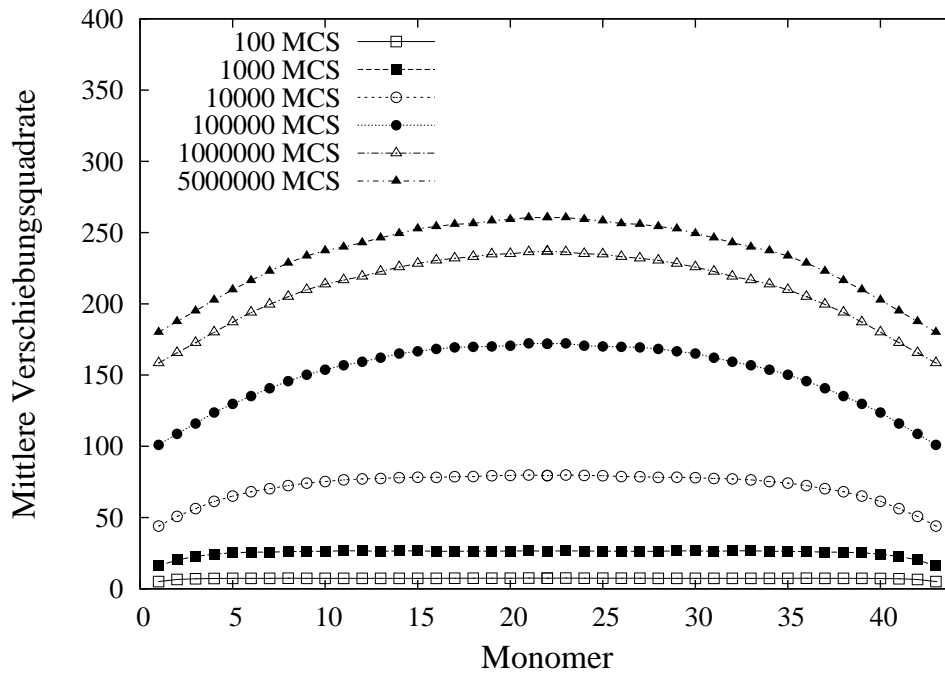


Abbildung 9.14: Zeitliche Entwicklung der Fluktuationen der Monomere einer aktiven Kette für das gequollene Netzwerk **N43R4h**. Die Achse Monomer gibt dabei die Nummer eines Monomers innerhalb der Kette an.

mit steigender Deformation. Dies wird nur vom Constrained-Junction Modell und den Röhrenmodellen von Rubinstein und Panyukov vorhergesagt.

Mit den Abbildungen 9.11 - 9.13 wurden bisher nur die Fluktuationen der Vernetzer analysiert. Wie diese Abbildungen aber zeigen, besteht ein wechselseitiger Einfluss zwischen Ketten und Vernetzern und auf diese Weise mit der gesamten Netzwerkstruktur. In den folgenden Abbildungen werden nun die Fluktuationen der Monomere aktiver Ketten und dieser wechselseitige Einfluss genauer untersucht.

Zu diesem Zweck sind in den Abbildungen 9.14 und 9.15 die mittleren Verschiebungsquadrate aller aktiven Monomere der Ketten hinsichtlich ihrer konnektiven Entfernung zum nächsten Vernetzer ausgewertet. Für Ketten aus 43 Monomeren ist diese Entfernung maximal 22 Segmente. Für ein besseres Verständnis der Abbildungen sind hier die Ergebnisse symmetrisch auf 43 Monomere ergänzt, so dass die Bezeichnung Monomer tatsächlich als die Nummer eines Monomers in der Kette interpretiert werden kann. Monomer Nr. 0 und Nr. 44 wären dann die aktiven Vernetzer, an die die Ketten gebunden sind.

Abbildung 9.14 zeigt die zeitliche Entwicklung der Fluktuationen der Monomere innerhalb einer aktiven Kette für das gequollene Netzwerk **N43R4h**. Für sehr kurze Zeiten $t < 1000$ MCS sind die Bewegungen der Monomere von 5 bis 40 nahezu identisch. Einschränkungen existieren nur für die jeweils ersten und letzten vier Monomere der Kette. Diese werden von den Vernetzern in ihrer Bewegung deutlich abgebremst. Die Reichweite dieses Einflusses wächst mit steigender Zeitspanne. Bei etwa 100.000 MCS betrifft diese Einschränkung die gesamte Kette. Dies ist auch in etwa der Zeitpunkt, bei dem vergleichbar zu Abbildung 9.13, die Dynamik der Vernetzer in ein Plateau einzumünden beginnt. Die Gestalt dieser Kurve bleibt für spätere Zeiten erhalten. Die beginnende Verlangsamung der Bewegung bei dieser Zeitskala ist in Abbildung 9.14 ebenfalls zu erkennen⁴.

⁴Die mittleren Verschiebungsquadrate einer freien Bewegung wären doppeltlogarithmisch aufgetragen eine Gerade. Die Abstände zwischen den Linien in Abbildung 9.14 müssten sich daher um konstante Faktoren ändern, da die Zeitintervalle (mit Ausnahme des letzten) sich durch konstante Faktoren unterscheiden.

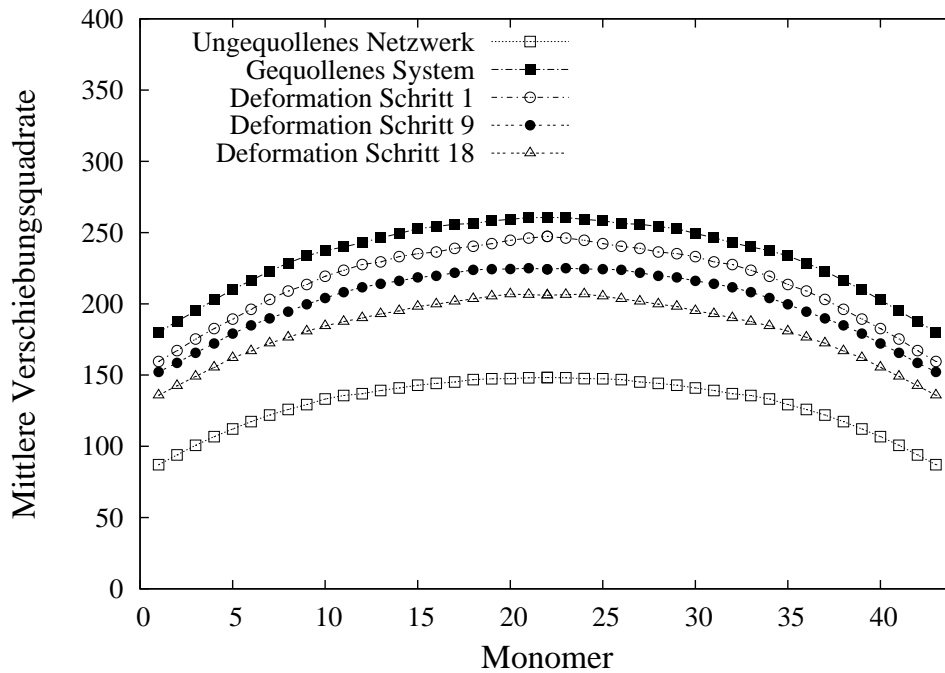


Abbildung 9.15: Vergleich der Fluktuationen der Monomere einer aktiven Kette für das Netzwerk **N43R4h** im ungequollenen und gequollenen Zustand, sowie für einige Deformationsschritte. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse nach 5 Mio. MCS.

Die physikalische Bedeutung dieser Verlangsamung ist aber die, dass ab etwa 100.000 MCS über die Ketten die Bewegungen der Vernetzer gesteuert werden. Dies zeigte sich bereits in der Separation der Dynamik der Vernetzer hinsichtlich der angebundenen aktiven Ketten, die ebenfalls bei etwa 100.000 MCS beginnt. Der Einfluss von Entanglements sollte die Dynamik der Ketten verringern. In welchem Maße dies geschieht, und an welchen Stellen bevorzugt die Entanglements liegen, kann mit dieser Abbildung noch nicht entschieden werden. Dieser Nachweis erfolgt später.

Abbildung 9.15 vergleicht die Fluktuationen der aktiven Kettenmonomere des Netzwerkes **N43R4h** im ungequollenen und gequollenen Zustand mit einigen Schritten der Deformation. Die Verteilung der Fluktuationen innerhalb der Ketten scheint für alle Simulationsschritte konstant zu sein. Lediglich die unterschiedliche Beweglichkeit der Vernetzer für die Simulationsschritte beschränkt jeweils die gesamte Beweglichkeit des Systems.

Ein weiterer wesentlicher Punkt für die Beschreibung der Netzwerke ist die Verteilung der Spannungen innerhalb der aktiven Ketten. Analog zu den Überlegungen für die Abbildungen 9.5 und 9.6 kann man die mittleren Segmentlängen zwischen den Monomeren als Maß für die mittlere Spannung an diesem Punkt verwenden. Abbildung 9.16 zeigt die Abhängigkeit dieser Spannungen vom Deformationszustand. Der signifikante Unterschied zwischen der vernetzten und der gequollenen Probe macht deutlich, wie stark der Einfluss der mikroskopischen Deformation durch die Quellung für das System ist. Der geringe Einfluss des ersten Deformationsschrittes, der in etwa 1/9 des Unterschieds zum neunten Deformationsschritt beträgt, bestätigt nochmals die Eignung der verwendeten Deformationsmethode. Für die Verteilung der Spannungen ist keine wesentliche Veränderung außer einem geringfügigen Abflachen der Kurven mit steigender Deformation erkennbar.

Abbildung 9.17 zeigt als Funktion der Monomernummer in Näherung direkt die mittleren seitlichen Kräfte, die auf eine effektive Kette wirken. Die Auswertung erfolgte wie bei Abbildung 9.4 beschrieben. Klar zu erkennen ist das Absinken dieser Kräfte durch das Quellen des Netzwerkes, weil die Zahl der Kontaktpunkte zwischen den Monomeren deutlich verringert wird. Anders als von den bekannten Theorien [193, 28] für

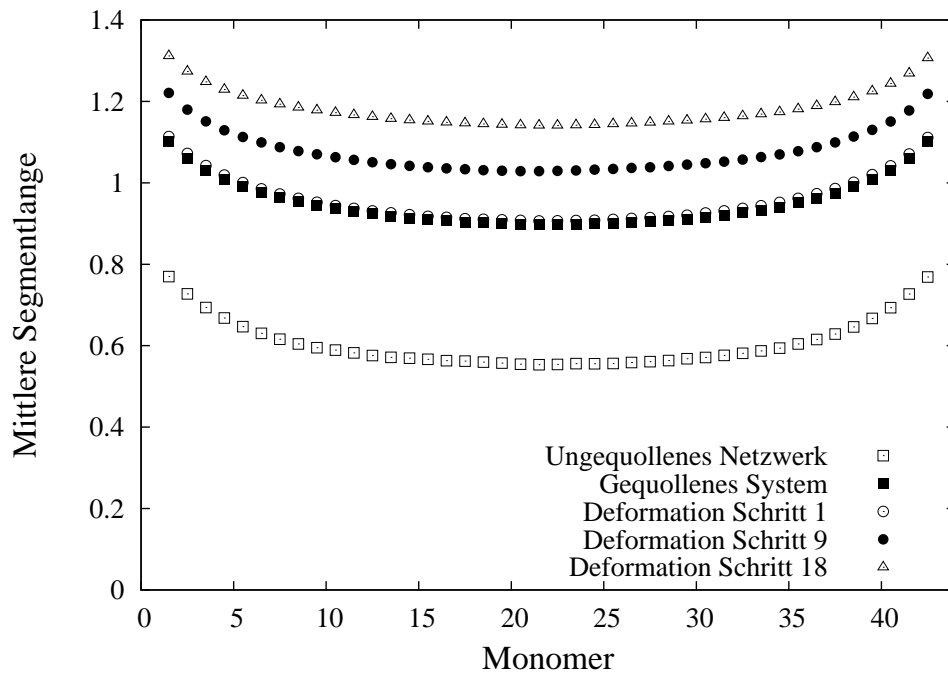


Abbildung 9.16: Die mittlere Segmentlänge zwischen benachbarten Monomeren in einer aktiven Kette als Maß für die lokalen Kräfte innerhalb der Kette.

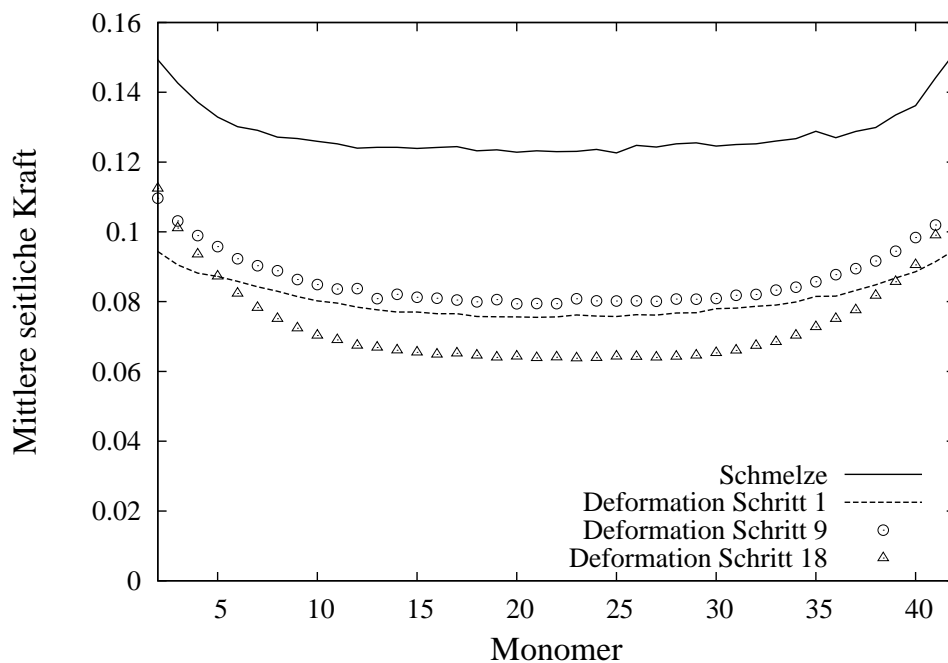


Abbildung 9.17: Die seitlichen Kräfte für die Segmente einer effektiven Kette als Maß für die lokale Wirkung von Entanglements.

die Quellung vorhergesagt, sinkt dieser Beitrag aber nicht auf Null. Für die Schmelze und alle abgebildeten Deformationsschritte sind diese seitlichen Kräfte an den Enden der Kette erhöht. Zu Beginn der Deformation steigt insgesamt die Wirkung der Entanglements geringfügig an. Die Änderung von Schritt 9 zu Schritt 18 innerhalb der Deformation ist nur über ein Abgleiten der Entanglements zu erklären, die sich, gestoppt von den Netzpunkten, an den Enden der Ketten sammeln. Dadurch nehmen die Ketten zwischen diesen Punkten zunehmend eine lineare Form an. Dies erklärt das Absinken der Kräfte in der Mitte, und den starken Anstieg an den Enden der Ketten. Die Änderung des Gesamtbeitrags der Entanglements für die letzten neuen Schritte der Deformation ist insgesamt sogar negativ, während die Spannung der Kettenmonomere (vgl. Abbildung 9.16) nochmals deutlich ansteigt.

Im Vergleich mit Abbildung 9.16 findet man, dass durch eine Quellung vor allem die Ketten gespannt werden. Zusätzlich werden die Kontaktpunkte zwischen den Ketten verringert. Ein Vergleich mit Abbildung 9.6 zeigt aber, dass sich die Zahl der Entanglements, die gespannte Ketten einschränken, kaum verändert. Der klare Unterschied zwischen der Wirkung von Entanglements während einer Quellung und während der uniaxialen Deformation eines Netzwerkes legt nahe, dass für Quellung und Deformation unterschiedliche mikroskopische Mechanismen vorhanden sein müssen.

Formal stützen diese letzten Beobachtungen die Slip-Link-Modelle. Allerdings werden die beobachteten Änderungen des Entanglementbeitrages von keinem der eingangs erwähnten Modelle in dieser Form vorhergesagt. Meist wird sogar angenommen, dass dieser Beitrag für ein gequollenes System vernachlässigbar ist, während er für ein ungequollenes System beispielsweise in den Röhrenmodellen sogar als der bestimmende Beitrag gewertet wird. Ebenso ist die Strangbildung, die weiter oben für die kurzkettigen Netzwerke als Erklärung für den Upswing angeführt wurde und im Folgenden noch gezeigt wird, in keiner der Theorien enthalten. Einen Ansatzpunkt zur mathematischen Beschreibung dieses Phänomens liefert möglicherweise die Arbeit von Ihlemann [195].

Zum Abschluss dieser Arbeit folgt nun eine Serie von Abbildungen, die analog zu Abbildung 9.5 und 9.6 die räumliche Entwicklung und Verteilung der Spannungen, der Spannungswinkel als Maß für die Entanglements und aus beidem resultierend die Einschränkungen in den Fluktuationen der Monomere zeigt. Diese Abbildungen sind bis auf die Bewegungseinschränkungen für die kurzkettigen Systeme alle in der gleichen Farbcodierung wie in Abbildung 9.5 und 9.6 dargestellt⁵. Zusätzlich wird für die Systeme verschiedener Funktionalität die Bewegungseinschränkung für die Vernetzer gezeigt, um sicherzustellen, dass die Implementierung der Deformation keinen zusätzlichen Einfluss auf die Ergebnisse besitzt.

Abbildung 9.18 zeigt die mittleren Spannungen an den Monomeren im Netzwerk **N10R4h** bei verschiedenen Deformationsschritten. Bereiche, die bereits zu Beginn der Deformation eine höhere Vorspannung besitzen, bilden mit fortschreitender Deformation Stränge von Material, das nahezu vollständig gespannt ist. Dies wird vor allem am Übergang von Deformationsschritt 10 zu 15 an der Gestalt der Kontaktbereiche für die Federn deutlich. Ganze Bereiche des Systems werden umgelagert, während andere Teile des Netzwerkes entweder nicht weiter deformiert werden können oder von der Deformation deutlich weniger betroffen sind. Dieses Ergebnis zeigt zum einen, dass die Annahme einer homogenen Deformation des Gesamtsystems auf mikroskopischen Skalen nicht gültig ist, zum anderen bedeutet das, dass die Verwendung von periodischen Randbedingungen zur Deformation zusätzliche künstliche Einflüsse aufgrund der immer noch begrenzten Größe der Systeme liefern muss. Dies wurde teilweise in vorausgegangenen Arbeiten [20, 17] nicht berücksichtigt. Die Größe dieser Einflüsse kann hier aber nicht abgeschätzt werden.

Abbildung 9.19 zeigt die Entwicklung der räumliche Lage und Verteilung der Spannungswinkel als Maß für die Wirkung von Entanglements während der Deformation, ebenfalls für das Netzwerk **N10R4h**. Während sich die Farbskalierung für die Entanglements zu Beginn der Deformation kaum ändert, scheint deren Zahl aber zu wachsen. Dies entspricht obigen Ergebnissen, wonach die Entanglements abgleiten, dadurch aber keine deutlich höheren Kraftbeiträge übernehmen. Durch die Umordnung des Systems werden fortschreitend mit der Deformation zusätzliche Entanglements aktiviert. Dies entspricht im Wesentlichen den Ergebnissen aus Abbildung 9.17.

⁵Für die Systeme aus den kurzen Ketten musste die Skala zu geringeren Volumina verschoben werden, da sonst der Einfluss der Deformation nicht erkennbar wäre.

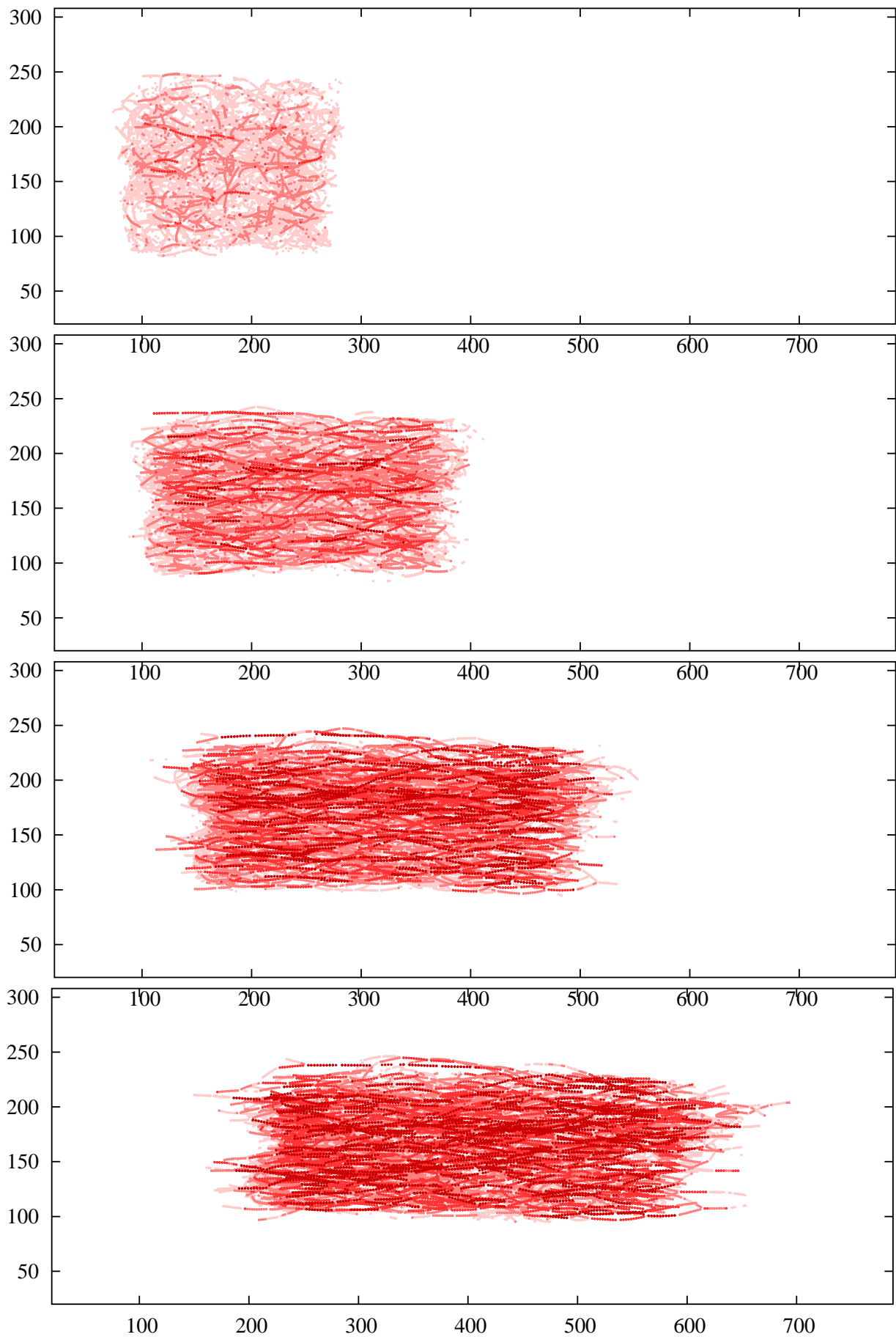


Abbildung 9.18: Die mittleren Spannungen an den Monomeren für das Netzwerk **N10R4h** bei den Deformationsschritten 1, 5, 10 und 15 (von oben nach unten).

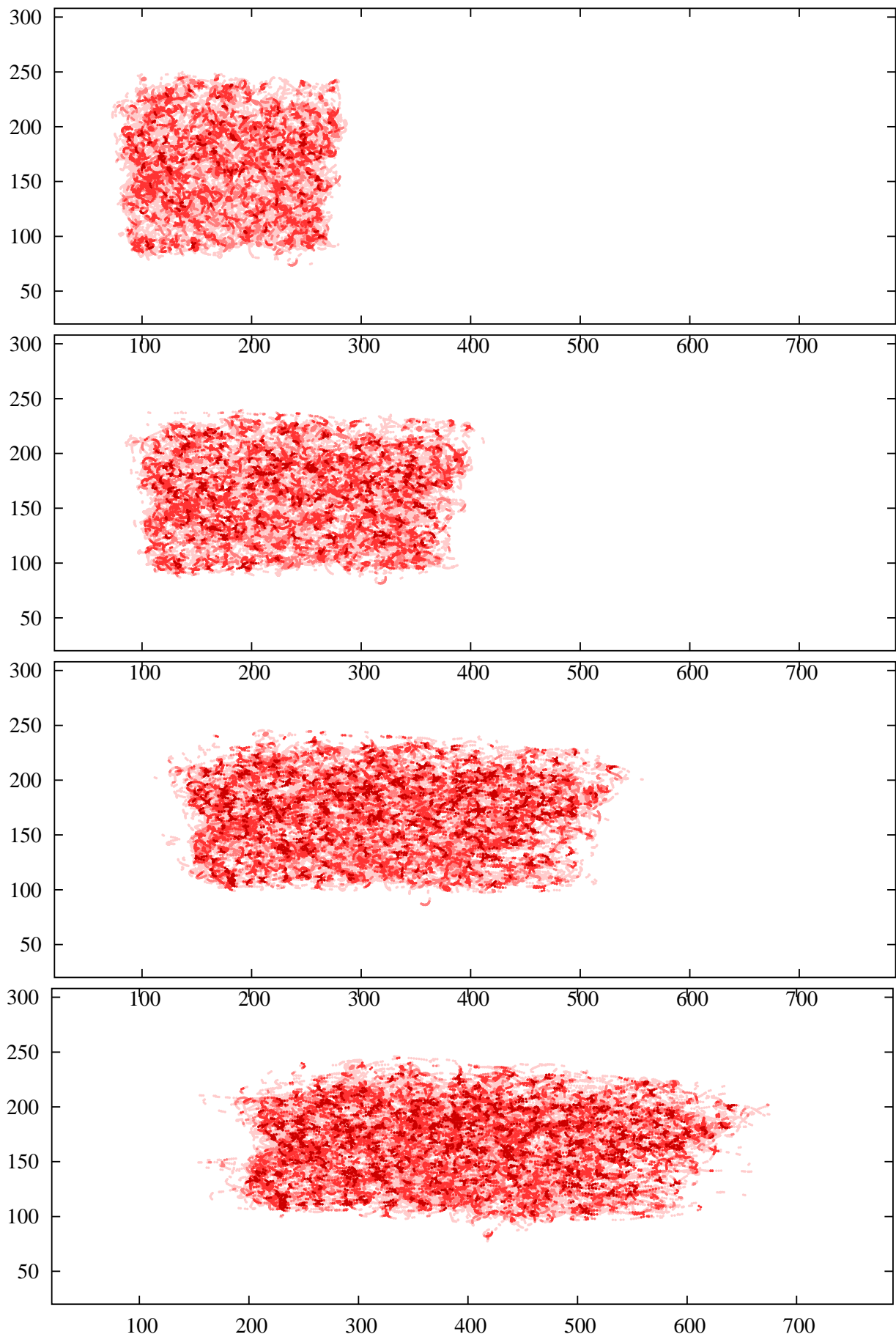


Abbildung 9.19: Die mittleren Spannungswinkel an den Monomeren als Maß für die Wirkung und Verteilung von Entanglements, exemplarisch für das Netzwerk **N10R4h** bei den Deformationsschritten 1, 5, 10 und 15 (von oben nach unten) dargestellt.

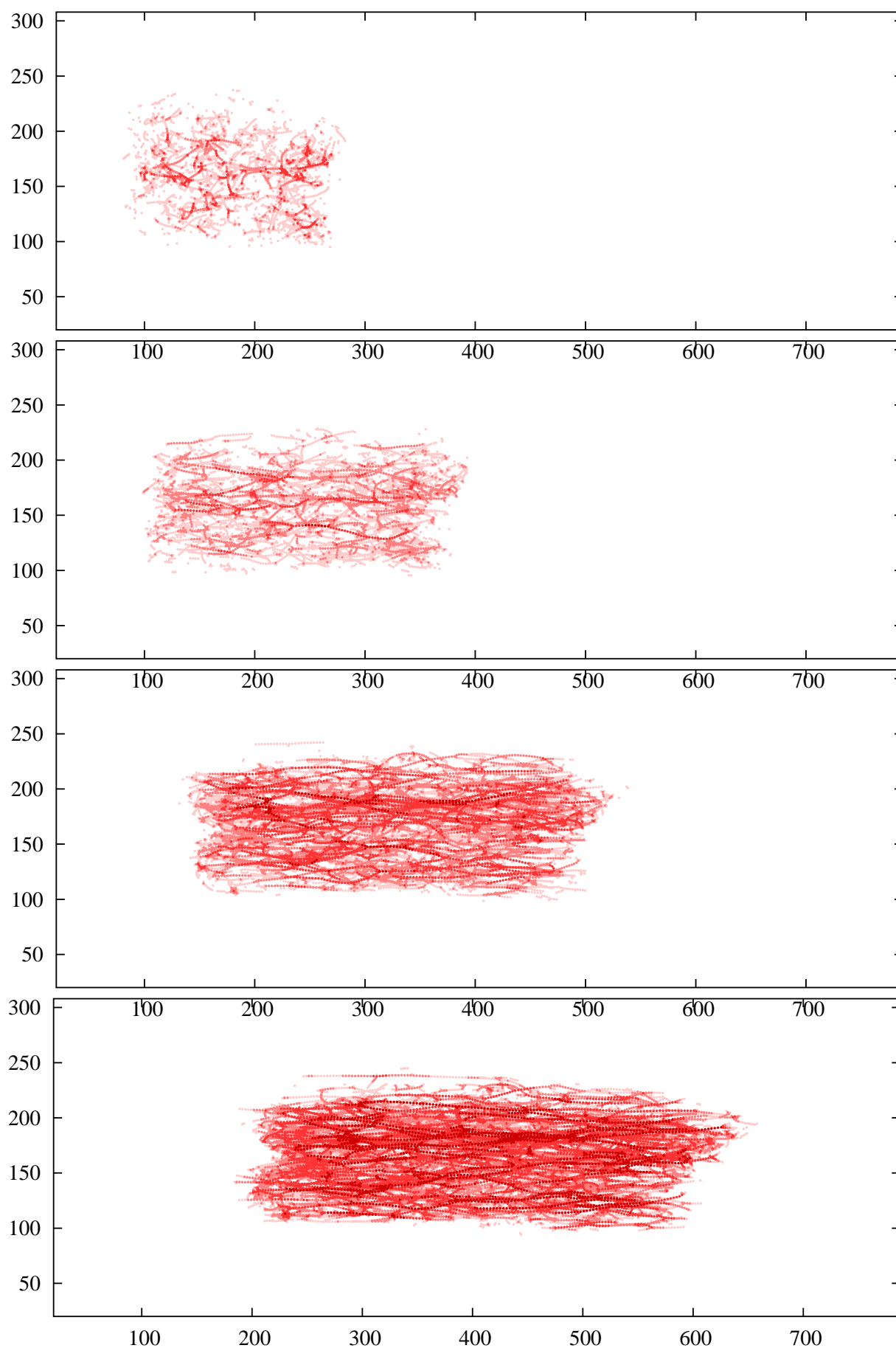


Abbildung 9.20: Die Einschränkung der Beweglichkeit der Monomere für das Netzwerk **N10R4h** bei den Deformationsschritten 1, 5, 10 und 15 (von oben nach unten).

Abbildung 9.20 zeigt die Bewegungseinschränkungen, die aus den Entanglements und den Spannungszuständen der beiden vorausgegangenen Abbildungen resultieren. Wie bereits erwähnt wurde nur für diese eine Abbildung die Farbskalierung geändert, um die Vorgänge während der Deformation sichtbar zu machen. Qualitativ kann daher nicht direkt mit den anderen Systemen verglichen werden. Die Maximas der Bewegungseinschränkung entsprechen aber gut den Maximas der Spannungen und stützen damit die Bedeutung der Strangbildung für diese Systeme.

Die Abbildungen 9.21 bis 9.25 vergleichen jeweils für ein spezielles endvernetztes System mit Kettenlänge 43 die mittleren Spannungen, die mittleren Spannungswinkel, die Bewegungseinschränkung der Monomere und zusätzlich die Bewegungseinschränkung und Verteilung der Vernetzer in einem vierten Bild. Dieses zusätzliche Bild dient dazu, den Einfluss der Deformationsmethode kritisch hinsichtlich ihrer Wirkung auf das System zu betrachten: Das angelegte Potential darf keinen signifikanten Einfluss auf die Beweglichkeiten der Vernetzer in den Kontaktbereichen zeigen. Eine Dichteschwankung der Vernetzer am Übergang zum Innenbereich ist sicherlich nicht zu verhindern, darf sich aber nicht periodisch über die Probe erstrecken. Die ausgewählten Netzwerke der folgenden Abbildungen unterscheiden sich hinsichtlich Funktionalität, Reaktionsgeschwindigkeit und Polymerdichte während der Vernetzung.

Der Vergleich der Abbildungen 9.21, 9.22 und 9.23 zeigt zum einen über die sinkende Länge der Proben mit steigender Funktionalität direkt den jeweils ansteigenden Modul. Die steigende Lokalisierung und Bewegungseinschränkung der Monomere mit steigender Funktionalität ist ebenfalls klar zu erkennen. Weniger deutlich ausgeprägt ist die Erhöhung der Spannungen mit steigender Funktionalität. Im Quervergleich mit dem vorausgegangenen Netzwerk **N10R4h**, das aus deutlich kürzeren Ketten von 10 Monomeren besteht, ist eine klare Verschiebung bei den Spannungen zu erkennen. Diese sind hier insgesamt besser verteilt und neigen nur geringfügig zur Strangbildung. Man beachte dabei auch den unterschiedlichen Quellgrad und die differierenden Vorspannungen durch die Quellung für den Vergleich beider Systeme (vgl. Abbildung 9.6).

Interessant ist auch die Tatsache, dass beispielsweise in Abbildung 9.21 das Bild für die Bewegungseinschränkung der Teilchen nahezu vollständig als die Summe der beiden oberen Abbildungen betrachtet werden kann, die jeweils die Kraftanteile in Richtung der Ketten und senkrecht dazu beschreiben. In logischer Konsequenz muss sich die Gesamtkraft, die im System gespeichert wird, auf beide Anteile verteilen. Der Vergleich der jeweils zweiten Abbildungen zeigt, dass sich durch die höhere Funktionalität quantitativ an der Zahl der Entanglements kaum etwas ändert. Die Wirkung der Entanglements im System, insbesondere auf die Einschränkung der Beweglichkeit scheint sich aber zu wandeln. Der Vergleich von Beweglichkeit und Verteilung der Vernetzer zeigt schließlich keine systematischen Auswirkungen auf die Systeme, abgesehen von einer kleinen Lücke in der Vernetzerdichte zwischen Innenbereich und Kontaktbereich, die mit sinkender Funktionalität und steigender Kettenlänge wächst. Für das Netzwerk **N43R3h** in Abbildung 9.21 ist sie daher am stärksten ausgeprägt.

Ein Vergleich des diffusionskontrolliert vernetzten Systems **N43R4h** in Abbildung 9.22 mit dem reaktionskontrollierten System **N43R4hp001** in Abbildung 9.24 verdeutlicht die Wirkung der Reaktionswahrscheinlichkeit auf die Systeme: Eine niedrige Reaktionswahrscheinlichkeit führt dazu, dass bevorzugt Reaktionen um die Gleichgewichtslagen der Ketten erfolgen. Dadurch sind die Vorspannungen im System geringer. Als Folge davon quillt das System gleichmäßiger und zeigt eine gleichmäßigere Verteilung der Spannungen im System. Deutlich wird dies auch durch die höhere Bewegungsfreiheit der Teilchen. Man beachte aber, dass diese gleichmäßigere Verteilung lokal nicht immer erfüllt sein muss. Bei den Koordinaten (680,150) beispielsweise befindet sich ein Teilbereich von knapp 2% des Gesamtsystems aus etwa 150 Ketten, der kaum deformiert wird. Dies ist möglich, weil die räumlich benachbarten Bereiche die Deformation abschirmen, ein Effekt, der in keiner Theorie über polymere Netzwerke bisher Berücksichtigung findet.

Abbildung 9.25 für das Netzwerk **N43R4I** zeigt deutlich den verringerten Beitrag der Entanglements durch die verringerte Polymerdichte während der Vernetzung. Auch ist die Verteilung der Spannungen und der Bewegungseinschränkungen der Monomere deutlich niedriger, aber auch inhomogener als für das vergleichbare Netzwerk **N43R4h** in Abbildung 9.22. Letzteres entspricht genau den Ergebnissen der topologischen Analyse und unterstreicht damit direkt die Bedeutung von Kapitel 8 für das Verständnis der Systeme.

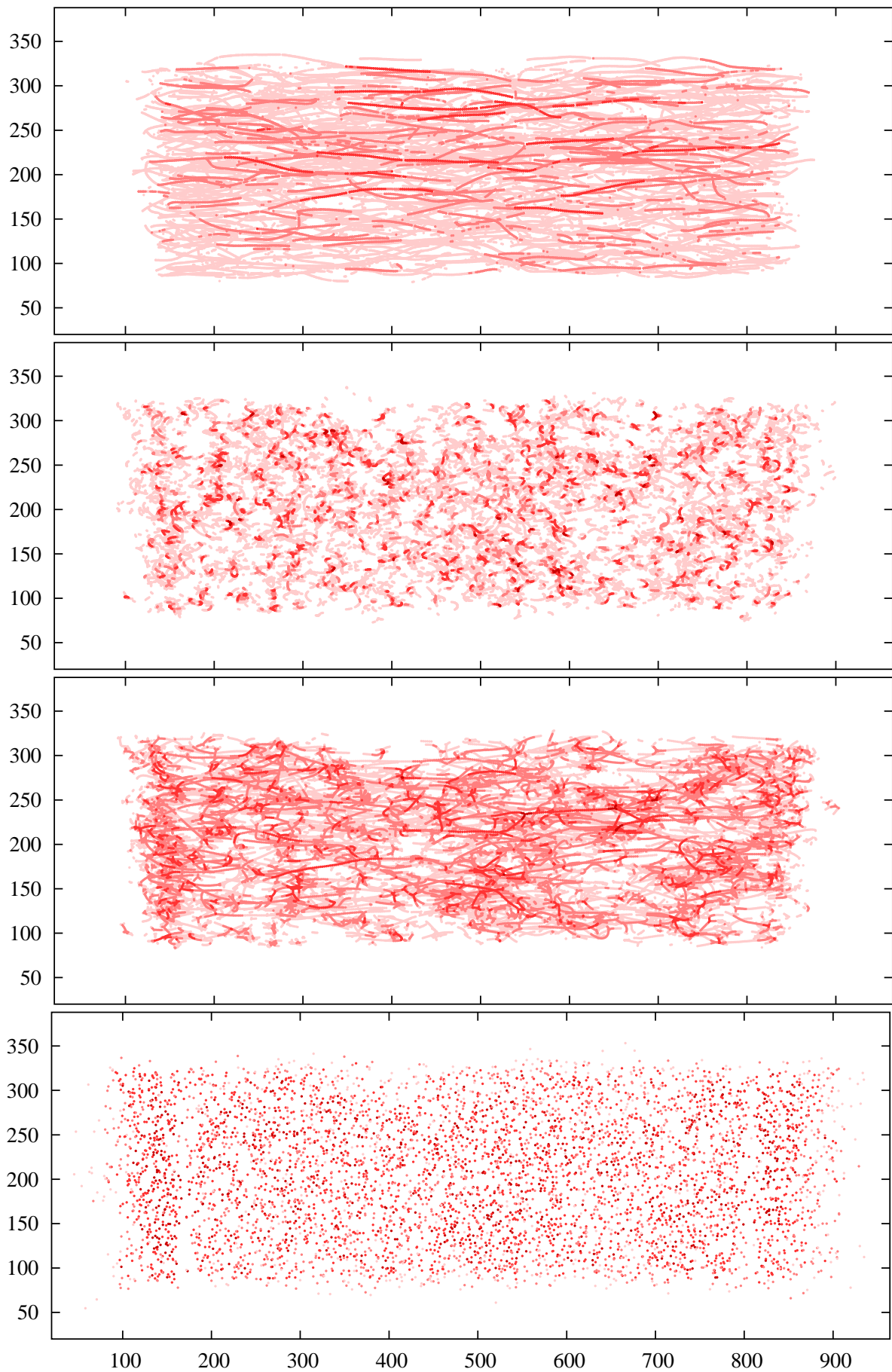


Abbildung 9.21: Dynamische Analyse von Netzwerk **N43R3h**. Von oben nach unten sind die mittleren Spannungen, die mittleren Spannungswinkel, die Bewegungseinschränkung der Monomere, und die Bewegungseinschränkung für die Vernetzer dargestellt.

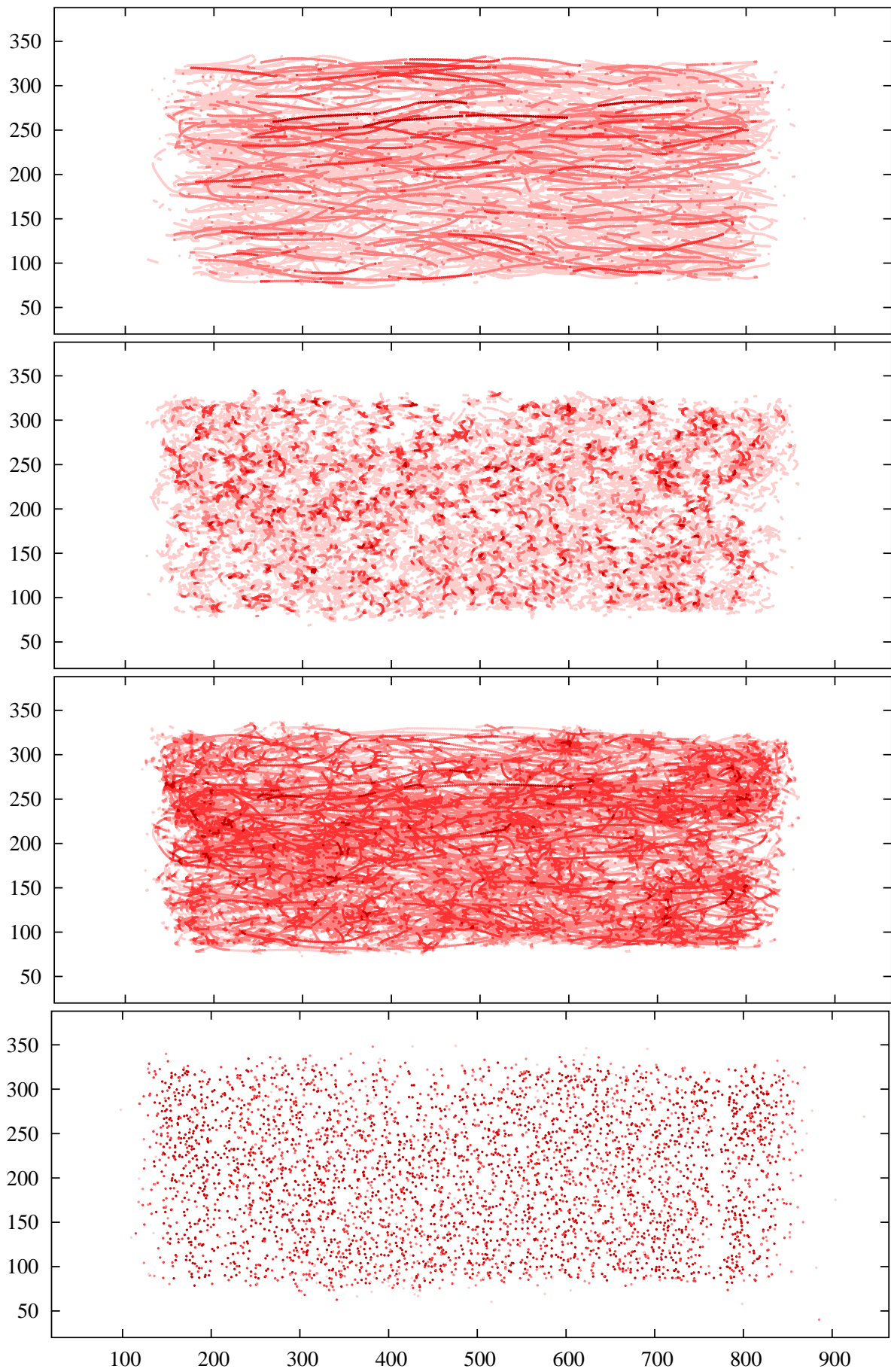


Abbildung 9.22: Dynamische Analyse von Netzwerk **N43R4h** analog zu Abbildung 9.21.

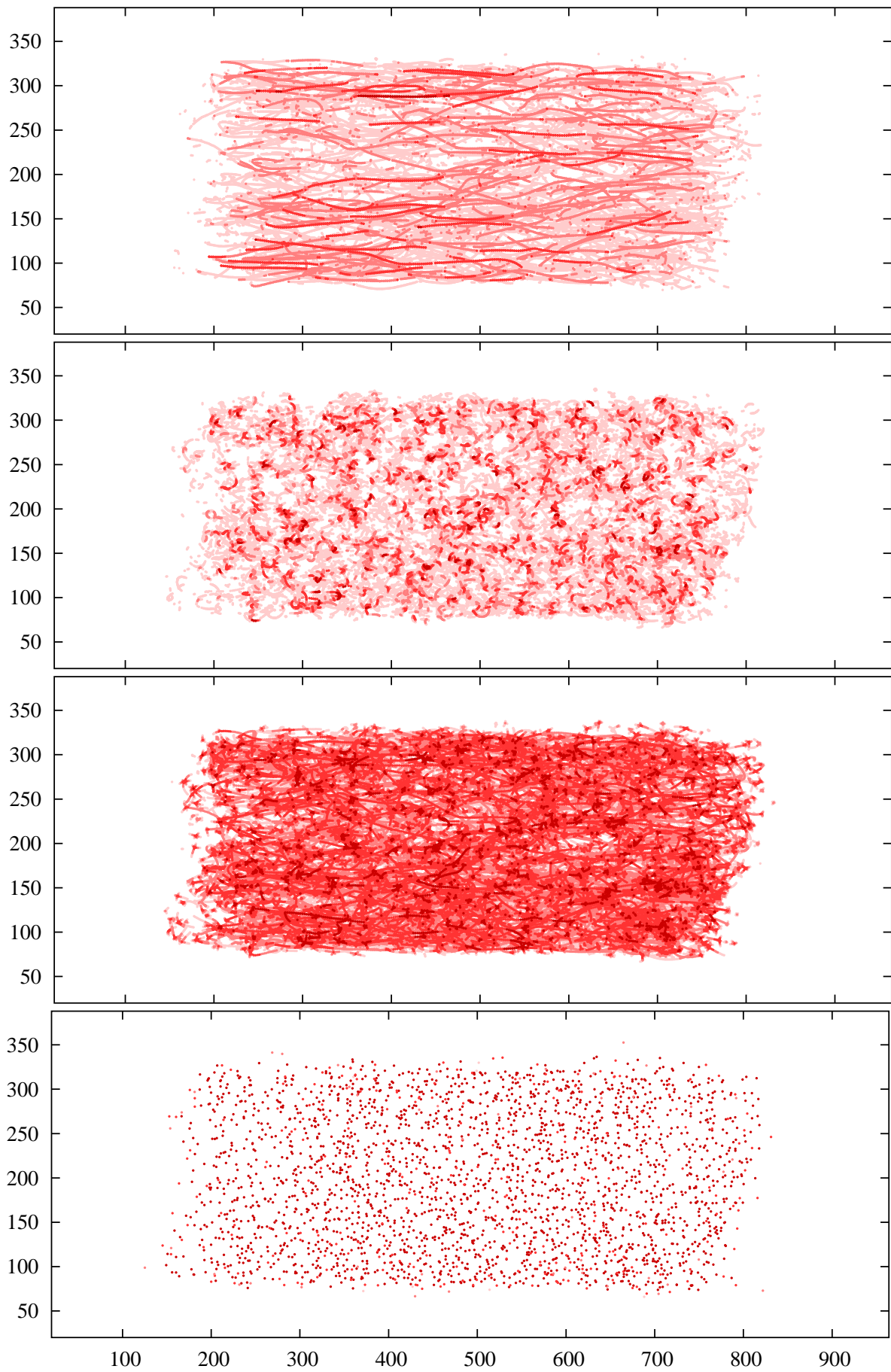


Abbildung 9.23: Dynamische Analyse von Netzwerk **N43R6h** analog zu Abbildung 9.21.

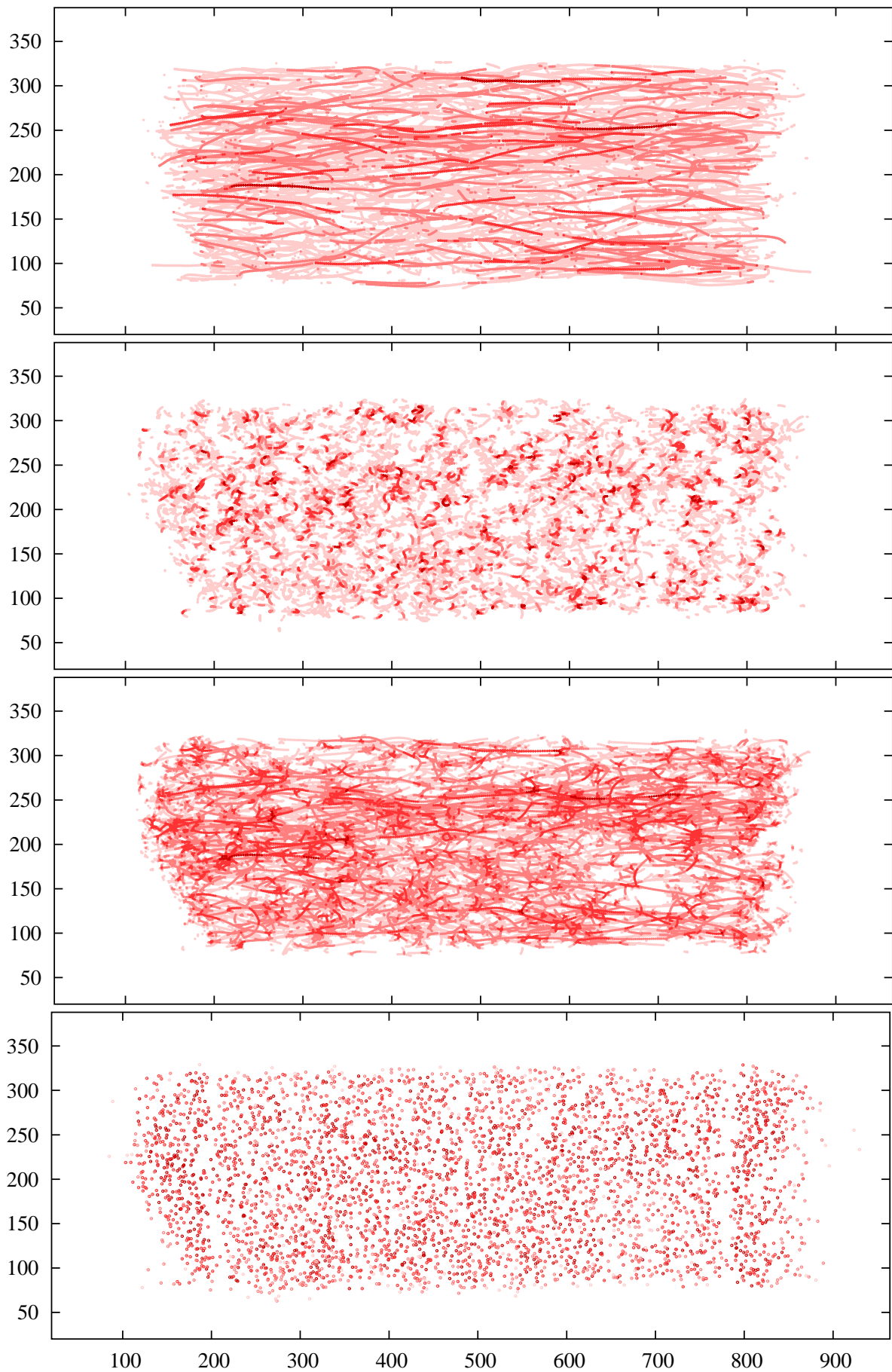


Abbildung 9.24: Dynamische Analyse von Netzwerk **N43R4hp001** analog zu Abbildung 9.21.

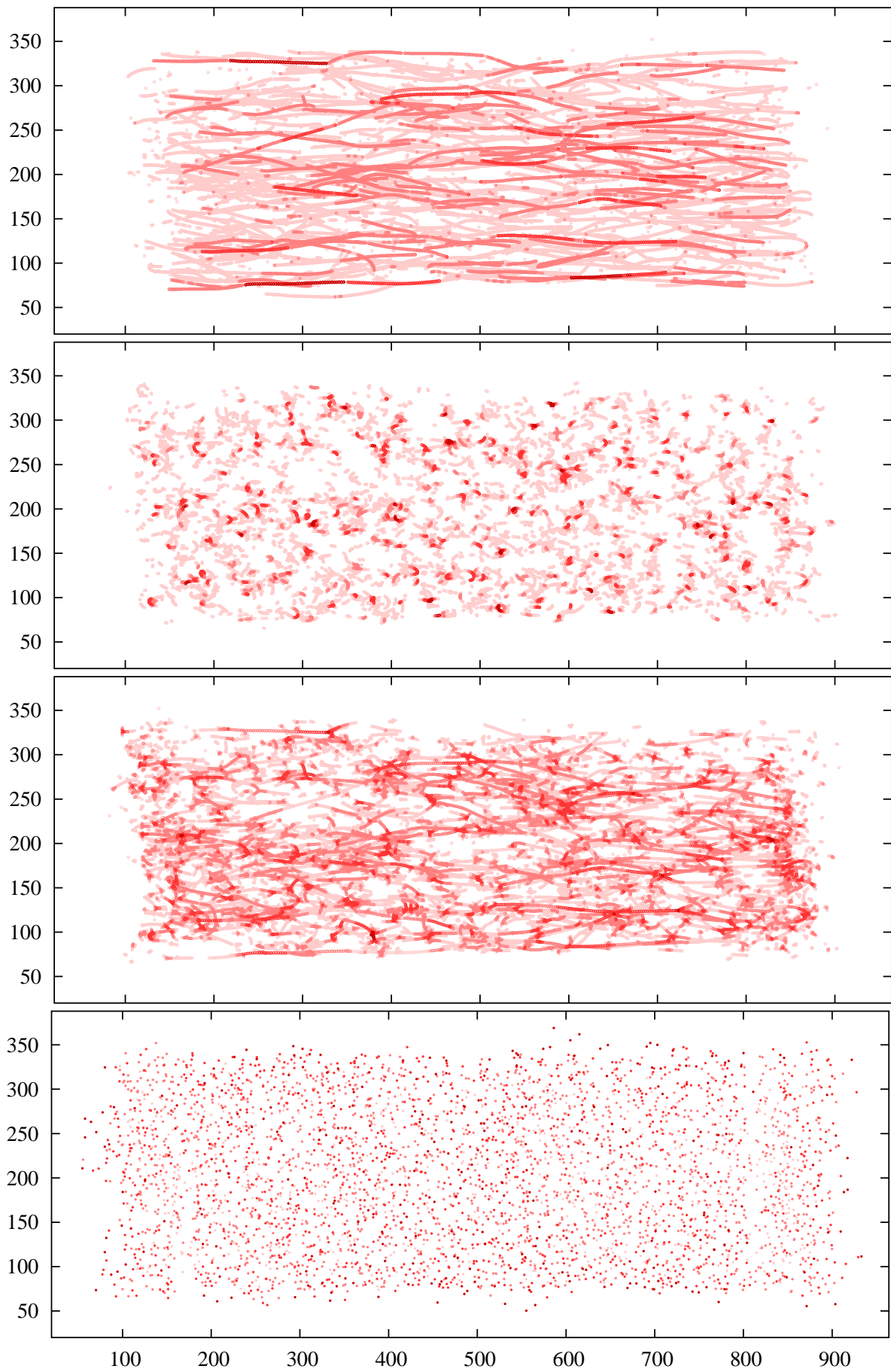


Abbildung 9.25: Dynamische Analyse von Netzwerk **N43R4I** analog zu Abbildung 9.21.

9.5 Zusammenfassung

Zu Beginn dieses Kapitels wurden kurz die Grundgedanken einiger Theorien zur makroskopischen Beschreibung polymerer Netzwerke zusammengefasst. Anschließend wurden die grundlegenden Modelle zur Beschreibung des Quellverhaltens eines Netzwerkes diskutiert. Mit diesem Basiswissen und den Kenntnissen der vorausgegangenen Kapitel konnte eine Reihe realer Experimente im Computer nachgestellt und erklärt werden.

Bei Solfraktionsexperimenten beeinflussen Entanglements den Volumenanteil des löslichen Materials. Dies führt zu einer zusätzlichen Beeinflussung bei der Bestimmung des Vernetzungsgrades der Probe. Der größte systematische Einfluss bei dieser Bestimmung resultiert aber aus der Bildung von kurzen Ringstrukturen, die mit den Ergebnissen aus Kapitel 6 erklärt werden können.

Ein systematischer Vergleich von Quellungsexperimenten zeigt, dass eine Anpassung an die klassische Theorie nur dann möglich ist, wenn der Wechselwirkungsparameter eine Funktion der Netzbogendichte ist, unabhängig vom verwendeten theoretischen Modell (affines Netzwerk oder Phantom-Netzwerk). In der Praxis wird meist ein konstanter Parameter für ein bestimmtes Polymer und ein bestimmtes Lösungsmittel verwendet. Diese Vorgehensweise wird durch die Simulationsergebnisse klar in Frage gestellt.

Der Quellungsvorgang ist eine starke, isotrope Deformation eines Netzwerkes. Im gequollenen Zustand ist die Beweglichkeit der Moleküle deutlich erhöht. Die Spannungen im Netzwerk werden inhomogen verteilt. Die Inhomogenität dieser Verteilung wächst mit sinkender Kettenlänge und mit steigender Reaktionswahrscheinlichkeit. Die Beiträge der Entanglements im gequollenen und ungequollenen System ändern sich nur geringfügig, der Großteil der Spannung wird direkt von den Ketten abgefangen.

Eine Reihe von Deformationsexperimenten zeigt, dass der Modul der Netzwerke sich aus mehr als nur zwei Bestandteilen zusammensetzen muss: Ein Beitrag über zyklische Strukturen und ein Beitrag über Entanglements konnte ebenso gefunden werden wie ein zusätzlicher Beitrag, der ebenfalls mit der räumlichen Struktur der Netzwerke zusammenhängen muss, aber in seiner Wirkung vor allem für kurzkettige Systeme nicht über Entanglements erklärt werden kann. Möglicherweise lässt sich dies aus einer Strangbildung oder über eine Rückkopplung angeregter benachbarter Strukturen erklären.

Zusätzliche Simulationen zur direkten Überprüfung der mikroskopischen Annahmen der Theorien für die Beschreibung polymerer Netzwerke gaben mehrfache Hinweise darauf, dass das Constrained-Junction Modell von Ronca und Allegra [159] sowie Flory und Erman [160, 161, 167, 168] gut, das Slip-Tube Model von Rubinstein und Panyukov [188] besser, aber keines der Modelle ohne Einschränkungen geeignet ist, das Verhalten der Netzwerke zu beschreiben.

Nötig für ein gutes Modell für polymere Netzwerke sind folgende Eigenschaften:

1. Es muss die konnektive Struktur der Netzwerke beschreiben.
2. Der wechselseitige Einfluss von Ketten und Vernetzer sowohl topologisch als auch über die chemischen Bindungen im System muss in die Theorie integriert werden.
3. Die Einschränkung der Bewegung mit zunehmender Deformation muss ausgedrückt werden.
4. Das Abgleiten von Entanglements während der Deformation ist durch die Theorie zu quantifizieren, ebenso ein unterschiedliches Verhalten dieser Entanglements während Quellung und Deformation.
5. Ein zusätzlicher Term muss eine deformationsabhängige mögliche Ausbildung von aktivierten Strängen beschreiben, die einer Art Rückkopplung in dem einem Teilbereich oder einer Abschirmung der umliegenden Bereiche entspricht.

Die Punkte 1.-3. sind Teil des Constrained-Junction oder des Slip-Tube Modells. Punkt 4. ist zum Teil im Slip-Tube Model enthalten, während Punkt 5. in beiden Fällen noch nicht in die Theorie integriert ist.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit führte eine Reihe von neuen Ergebnissen zu einer Erweiterung der Theorie für polymere Netzwerke und zu einer Verbesserung des Wissens über Entstehung und Struktur dieser Systeme. Die dafür wesentlichen Punkte sind hier kurz zusammengestellt.

Die Kinetik einer nichtlinearen Polymerisation liegt immer zwischen den Idealfällen eines diffusionskontrollierten und reaktionskontrollierten Grenzfalles. Die Geschwindigkeit der Reaktion legt lediglich die Lage zwischen diesen Extremen fest.

Dichtefluktuationen der reaktiven Gruppen werden bei einer nichtlinearen Polymerisation über den Sol-Gel Übergang räumlich fixiert und bestimmen sowohl den maximal erreichbaren Reaktionsumsatz wie auch das Langzeitverhalten der Reaktion. Für hohe Vernetzungsgrade versagen daher klassische Ansätze zur Beschreibung der Kinetik.

Die Kinetik diffusionskontrollierter Copolymerisationen kann mit keiner bisher existierenden Theorie quantitativ beschrieben werden. Qualitativ können alle Abhängigkeiten in sich konsistent erklärt werden.

Eine räumlich inhomogene Verteilung der Reaktionspartner zeigt deutliche Einflüsse auf die Reaktionskinetik und den maximal erreichbaren Vernetzungsumsatz. Diese inhomogene Verteilung erklärt die Abweichung von der Stöchiometrie, wenn für ein endvernetztes Modellsystem die Netzwerkeigenschaften optimiert werden. Diese Netzwerkeigenschaften können im inhomogenen Fall auch über eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit oder eine Erhöhung der Mobilität im System verbessert werden.

Für den industriell sehr wichtigen Spezialfall einer statistischen Quervernetzung wurde eine geschlossene Theorie zur Beschreibung intramolekularer Reaktionen in Verbindung mit einer Längenstatistik für Subketten und Kettenenden ausgearbeitet. Diese Theorie ist eine wichtige Grundlage zur Beschreibung des viskosen und des elastischen Anteils dieser Netzwerke.

Das wichtigsten Resultate dieser Theorie sind: a) Die Näherung einer schmalen Verteilung um eine mittlere Kettenlänge, wie sie in den meisten Theorien für Netzwerke Anwendung findet [53] ist für statistisch vernetzte Systeme nicht gültig. b) Die Konformation und Dichte der Ketten bestimmt sowohl die Häufigkeit als auch die Längenverteilung der intramolekularen Reaktionen direkt, indirekt beeinflussen beide Größen aber auch die Längenverteilung der elastischen Ketten.

Bei einer kurzen, einheitlichen Zusammenfassung der klassischen Theorie über die molekulare Struktur polymerer Netzwerke konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen verwendeten Ansätze mathematisch äquivalent sind. Dies eröffnet die Möglichkeit, jeweils die am besten geeignete Methode zur Bearbeitung eines Problems auszuwählen.

Die klassische Theorie für die Struktur polymerer Netzwerke wurde in dieser Arbeit erstmals hinsichtlich der allgemeinen Berücksichtigung von Intramolekularen Reaktionen erweitert. Dabei konnte gezeigt werden, dass alle vorausgegangenen Ansätze zur Lösung dieses Problems Spezialfälle dieser Arbeit sind. Die vorgestellte Form der Theorie ist anwendbar auf beliebige Polymerisationsreaktionen, insbesondere auch lineare Polymerisationen.

Im einzelnen bedeutet dies, dass bis zum Gelpunkt Abweichungen zur idealen Theorie exakt über eine einfache Verschiebung des Vernetzungsgrades errechnet werden können, die sich aus der Häufigkeit der intramolekularen Reaktionen ergibt. Ab dem Gelpunkt kann diese Verschiebung aus mathematischen Gründen nur noch in Näherung durchgeführt werden.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass unmittelbar nach dem Gelpunkt die ideale Theorie wegen der räumlichen Anordnung der Moleküle nicht gültig sein kann: Die geringe Dichte des Gels führt dazu, dass die Moleküle nicht nur in Abhängigkeit von ihrer Größe, sondern auch in Abhängigkeit von ihrer räumlichen Lage miteinander reagieren. Dies führt dazu, dass die Polstelle im Gewichtsmittels des Molekulargewichts M_w im Sol geringfügig später festgestellt wird als das Maximum des Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n , welches ebenfalls gegenüber der rechnerischen Gelpunktsverschiebung verzögert ist, die aus der Bildung kurzer Ringe resultiert.

Ein polymeres Netzwerk zeigt einen Übergang von einem näherungsweise zufälligen Netzwerk auf kurzen Längenskalen zu einem dreidimensionalen Netzwerk bei einer kritischen Generation i_c . Die entsprechende Längenskala zu i_c ist, sowohl für die theoretische Beschreibung der Netzwerke als auch für die benötigte Größe einer Simulation von grundlegender Bedeutung, um auf ein makroskopisches dreidimensionales Netzwerk extrapolieren zu können.

Die Berechnung des Zyklenranges wurde im Rahmen dieser Arbeit auf beliebige Netzwerkstrukturen verallgemeinert. Damit konnten erstmals unterschiedliche konnektive Strukturen hinsichtlich ihrer Eignung, Energie im System zu speichern, direkt miteinander verglichen werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass für keine der verglichenen Netzwerkstrukturen der Referenzwert eines idealen Netzwerkes eine gute Näherung ist.

Die Korrektur des Vernetzungsgrades über die Berechnung intramolekularer Reaktionen ermöglicht es, die Dichte von aktiven und effektiven Ketten wie Verzweigungspunkten mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Für Funktionalitäten $f \leq 4$ sind dabei zusätzliche Korrekturen zu berücksichtigen.

Mit zunehmender Länge einer ringförmigen Struktur steigt deren Verknotungswahrscheinlichkeit deutlich an. Die Gestalt einzelner ringförmiger Strukturen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Dichte der Netzwerke und kann deswegen nicht mit der Gestalt eines freien Ringes verglichen werden. Dieser Unterschied resultiert aus der Änderung der Konformationen der Ketten mit sinkendem Volumenanteil an Polymer und führt dazu, dass Ringstrukturen in Netzwerken mit geringerer Polymerdichte weniger stark ineinander gefaltet sind.

Die Komplexität paarweiser Entanglements besitzt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Länge der Ringe. Die Dichte der Entanglements ist nicht direkt von der Ausgangskettenlänge zur Erzeugung des Netzwerkes abhängig. Die Funktionalität der Netzknoten ist nur dann für die Dichte der Entanglements von Bedeutung, wenn dies zu einer Verringerung der Dichte des effektiven Materials führt. Die Dichte der Entanglements ist in guter Näherung proportional zur Dichte der Polymere während der Vernetzung. Statistische Vernetzungsreaktionen führen zu einer etwas geringeren Dichte an Entanglements als Endvernetzungsreaktionen.

Die ermittelte Entanglementdichte im Netzwerk ist mit der Entanglementlänge von vergleichbaren Polymer-schmelzen verträglich, aber nicht identisch. Die bisher verwendeten Auswertemethoden zur Bestimmung von Entanglements sind noch nicht ausreichend, um tatsächlich alle Entanglements in einem Netzwerk zu ermitteln. Zur Bewältigung dieses Problems wurde ein verallgemeinertes Konzept von ringförmigen Strukturen vorgestellt, das Entanglements strukturell als Netzknoten interpretiert. In voller Konsequenz ändert dies die Definition von effektivem und aktivem Material in einem Netzwerk und erweitert zusätzlich den Begriff des Zyklenranges.

Ein systematischer Vergleich von Quellungssimulationen zeigt, dass eine Anpassung an die klassische Theorie nur dann möglich ist, wenn der Wechselwirkungsparameter keine Konstante ist. In der Praxis wird aber meist ein konstanter Parameter für ein bestimmtes Polymer und ein bestimmtes Lösungsmittel verwendet. Diese Vorgehensweise wird durch die Simulationsergebnisse klar in Frage gestellt.

Der Quellungsvorgang ist eine starke, isotrope Deformation eines Netzwerkes, die vor allem die Beweglichkeit der Moleküle erhöht. Spannungen im Netzwerk werden inhomogen verteilt. Die Inhomogenität dieser Verteilung wächst mit sinkender Kettenlänge und mit steigender Reaktionswahrscheinlichkeit. Entgegen der

Annahme vieler Theorien sind die Beiträge von Entanglements im gequollenen Netzwerk nicht vernachlässigbar.

Der Modul der Netzwerke muss sich aus mehr als nur zwei Bestandteilen zusammensetzen: Ein Beitrag über zyklische Strukturen und ein Beitrag über Entanglements konnte ebenso gefunden werden wie ein zusätzlicher Beitrag, der zwar mit der räumlichen Struktur der Netzwerke zusammenhängen muss, aber in seiner Wirkung vor allem für kurzkettinge Systeme nicht über Entanglements erklärt werden kann.

Simulationen, die mikroskopische Fluktuationen eines Netzwerkes analysieren, eignen sich für die direkte Überprüfung von Theorien zur Beschreibung des Deformationsverhaltens eines polymeren Netzwerkes. Mit diesen Simulationen konnte gezeigt werden, dass noch keines der bekannten Modelle alle Aspekte einer Quellung oder Deformation konsistent beschreibt. Anhand der Simulationen konnte aber ein Anforderungskatalog erarbeitet werden, den ein gutes mikroskopisches Modell für die Deformation eines Netzwerkes erfüllen muss.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Albert, A.-L. Barabasi, Statistical mechanics of complex networks, *Reviews of Modern Physics* **74**, 47-97 (2002).
- [2] A.-L. Barabasi, R. Albert, Emergence of Scaling in Random Networks, *Science* **286**, 509-512 (1999).
- [3] R. Albert, H. Jeong, A.-L. Barabasi, Error and attack tolerance of complex networks, *Nature* **406**, 378-382 (2000).
- [4] S. H. Strogatz, Exploring complex networks, *Nature* **410**, 268-276 (2001).
- [5] A.-M. Neutel, J. A. P. Heesterbeek, P. C. de Ruiter, Stability in Real Food Webs: Weak Links in Long Loops, *Science* **296**, 1120-1123 (2002).
- [6] S. Maslov, K. Sneppen, Specifity and Stability in Topology of Protein Networks, *Science* **296**, 910-913 (2002).
- [7] H. H. McAdams, L. Shapiro, A Bacterial Cell-Cycle Regulatory Network Operating in Time and Space, *Science* **301**, 1874-1877 (2003).
- [8] S. B. Laughlin, T. J. Sejowski, Communication in Neuronal Networks, *Science* **301**, 1870-1874 (2003).
- [9] P. S. Dodds, R. Muhamad, D. J. Watts, An Experimental Study of Search in Global Social Networks, *Science* **301**, 827-829 (2003).
- [10] D. J. Watts, P. D. Dodds, M. E. J. Newman, Identity and Search in Social Networks, *Science* **296**, 1302-1305 (2002).
- [11] B. Wellman, Computer Networks as Social Networks, *Science* **293**, 2031-2034 (2001).
- [12] J. Kleinberg, S. Lawrence, The Structure of the Web, *Science* **294**, 1849-1850 (2001).
- [13] S. N. Dorogovtsev, J. F. F. Mendes, Evolution of networks, *Advances in Physics* **51**, 1079-1187 (2002).
- [14] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaka, 1953).
- [15] B. E. Eichinger, O. Akgiray, Computer simulation of polymer network formation, In *Computer simulation of Polymers*, E. A. Colbourn, ed., p. 263-302 (Longman Scientific & Technical, Longman Group UK Limited, 1994).
- [16] I. Carmesin, K. Kremer, The Bond Fluctuation Method: A New Effective Algorithm for the Dynamics of Polymer in All Spatial Dimensions, *Macromolecules* **21**, 2819-2823 (1988).
- [17] R. Everaers, K. Kremer, Elastic Properties of Polymer Networks, *J. Mol. Model.* **2**, 293-299 (1996).
- [18] T. Hölzl, H. L. Trautenberg, D. Göritz, Monte Carlo Simulations on Polymer Network Deformation, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2293-2296 (1997).
- [19] W. Michalke, Computersimulationen zu energetischen und topologischen Effekten bei polymeren Netzwerken, *Dissertation* (Universität Regensburg, 2002).

- [20] R. Everaers, Entanglement effects in defect-free model polymer networks, *New Journal of Physics*, **1**, 12.1-12.54 (1999).
- [21] 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).
- [22] J. A. Duiser, A. J. Staverman, In *Physics of non-crystalline solids* p.376-387 (North Holl. Publ. 1965).
- [23] P. J. Flory, Foundations of Rotational Isomeric State Theory and General Methods for Generating Configurational Averages, *Macromolecules* **7**, 381-392 (1974).
- [24] P. J. Flory, J. A. Semlyen, Macrocyclization Equilibrium Constants and the Statistical Configuration of Poly(dimethylsiloxane) Chains, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3209-3212 (1966).
- [25] M. Lang, Strukturuntersuchungen an computergenerierten polymeren Netzwerken, *Diplomarbeit* (Universität Regensburg, 2000).
- [26] M. Wittkop, Computersimulationen zur Struktur, Dynamik und Deformation polymerer Ketten, *Dissertation* (Universität Regensburg, 1996).
- [27] W. Kuhn, Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen, *Kolloid-Zeitschrift* **68**, 2-15 (1934).
- [28] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univeristy Press Ithaca, 1979).
- [29] J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, Critical Exponents for the n-Vector Model in Three Dimension from Field Theory, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 95-98 (1977).
- [30] P. E. Rouse, A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272-1280 (1953).
- [31] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [32] S. F. Edwards, The statistical mechanics of polymers with excluded volume *Proc. Phys. Soc.* **85**, 613-624 (1965).
- [33] S. F. Edwards, The statistical mechanics of polymerized material *Proc. Phys. Soc.* **92**, 9-16 (1967).
- [34] M. Tanaka, N. Kuzuu, S. Imai, K. Iwata, Correspondence relation with respect to entanglement among different simulations models: comparison between bead-spring and bond fluctuation model, *Comp. Theo. Pol. Sci.* **10**, 309-315 (2000).
- [35] G. S. Grest, K. Kremer, Statistical Properties of Random Cross-Linked Rubbers, *Macromolecules* **23**, 4994-5000 (1990).
- [36] S. Kreitmeier, M. Wittkop, H.-L. Trautenberg, T. Hölzl, D. Göritz, Large-Scale Simulations on Polymer Melts, *J. Comp. Phys.* **133**, 181-185 (1997).
- [37] R. C. Colby, L. J. Fetters, W. W. Graessley, Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers, *Macromolecules* **20**, 2226-2237 (1987).
- [38] B. Bollobás, *Graph Theory: An Introductory Course* (Springer-Verlag New York, 1979).
- [39] J. Clark, D. A. Holton, *Graphentheorie* (Spektrum-Verlag Heidelberg, 1994).
- [40] N. Christofides, *Graph Theory - An Algorithmic Approach* (Academic Press London, 1975).
- [41] C. C. Adams, *Das Knotenbuch* (Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 1995).
- [42] H. M. James, E. Guth, Elastic and Thermoelastic Properties of Rubberlike Materials, *Ind. Eng. Chem.* **33**, 624-629 (1941).

- [43] H. M. James, E. Guth, Theory of Rubber Elasticity for Developement of Synthetic Rubbers, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 1365-1367 (1942).
- [44] H. M. James, Statistical Properties of Networks of Flexible Chains, *J. Chem. Phys.* **15**, 651-668 (1947).
- [45] H. M. James, E. Guth, Theory of the Increase in Rigidity of Rubber during Cure, *J. Chem. Phys.* **15**, 669-683 (1947).
- [46] H. M. James, E. Guth, Simple Presentation of Network Theorie of Rubber, with a Discussion of Other Theories, *J. Pol. Sci.* **4**, 153-182 (1949).
- [47] H. M. James, E. Guth, Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity, *J. Chem. Phys.* **21**, 1039-1049 (1952).
- [48] F. T. Wall, Statistical Thermodynamics of Rubber, *J. Chem. Phys.* **10**, 132-134 (1942).
- [49] F. T. Wall, Statistical Thermodynamics of Rubber II, *J. Chem. Phys.* **10**, 485-488 (1942).
- [50] F. T. Wall, Statistical Thermodynamics of Rubber III, *J. Chem. Phys.* **11**, 527-530 (1943).
- [51] F. T. Wall, P. J. Flory, Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity, *J. Chem. Phys.* **18**, 1435-1439 (1951).
- [52] P. J. Flory, J. Rehner Jr., Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks - I. Rubberlike Elasticity, *J. Chem. Phys.* **11**, 512-520 (1943).
- [53] B. Erman, J. E. Mark, *Structures and Properties of Rubberlike Networks* (Oxford University Press, New York, 1997).
- [54] J. B. Kruskal, On the shortest spanning subtree of a graph and the travelling salesman problem, *Proc. Amer. Math. Soc.* **7**, 48-50 (1956).
- [55] R. C. Prim, Shortest connection networks and some generalisations, *Bell System Tech J.* **36**, p. 1389 (1957).
- [56] M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, Optimized Decomposition of Simulated Polymer Networks into Meshes, *Macromolecular Theory and Simulations* **10**, 204-208 (2001).
- [57] P. Erdős, A. Rényi, On random Graphs I, *Publ. Math. (Debrecen)* **6**, 290-297 (1959).
- [58] B. Bollobás, *Random Graphs* (Academic, London, 1985).
- [59] H. G. Elias, *Makromoleküle* (Hüthig und Wepf Verlag Basel, 1971).
- [60] C. W. Macosko and D. R. Miller, A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers, *Macromolecules* **9**, 199-206 (1976).
- [61] D. R. Miller, C. W. Macosko, Molecular Weight Realtions for Crosslinking of Chains with Length and Site Distribution *J. Pol. Sci. B* **25**, 2441-2469 (1987).
- [62] D. R. Miller, C. W. Macosko, Network Parameters for Crosslinking of Chains with Length and Site Distribution *J. Pol. Sci. B* **26**, 1-54 (1988).
- [63] A. V. Vologodskii, A. V. Lukashin, M. D. Frank-Kamenetskii, V. V. Anshelevich, The knot problem in statistical mechanics of polymer chains, *Soc. Phys. - JETP* **39**, 1059-1063 (1974).
- [64] A. V. Vologodskii, A. V. Lukashin, M. D. Frank-Kamenetskii, Topological interaction between polymer chains, *Sov. Phys. - JETP* **40**, 932-936 (1974).
- [65] Y.-K. Leung, B. E. Eichinger, Computer simulation of end-linked elastomers. I. Trifunctional networks cured in the bulk, *J. Chem. Phys.* **80**, 3877-3884 (1984).

- [66] Y.-K. Leung, B. E. Eichinger, Computer simulation of end-linked elastomers. II. Bulk cured tetrafunctional networks, *J. Chem. Phys.* **80**, 3885-3891 (1984).
- [67] K. Binder, Introduction: General aspects of computer simulation techniques and their applications in polymer physics, In *Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations in polymer science*, K. Binder, ed. p. 3-46 (Oxford University Press, Inc. 1995).
- [68] G. S. Grest, K. Kremer, E. R. Duering, Kinetics of End Crosslinking in Dense Polymer Melts, *Eur. Phys. Lett.* **19**, 195-200 (1992).
- [69] K. Binder, D. W. Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics - An Introduction, 3rd. ed. (Springer 1997).
- [70] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087-1092 (1953).
- [71] H.-P. Deutsch, K. Binder, Interdiffusion and self-diffusion in polymer mixtures: A Monte Carlo study, *J. Chem. Phys.* **94**, 2294-2304 (1991).
- [72] H.-P. Deutsch, R. Dickman, Equation of state for athermal lattice chains in a 3d fluctuating bond model, *J. Chem. Phys.* **93**, 8983-8990 (1990).
- [73] H. L. Trautenberg, Th. Hölzl, D. Göritz, Evidence for the absence of bond-crossing in the three-dimensional bond fluctuation model, *Comput. & Theo. Polymer Sci.* **6**, 135-141 (1996).
- [74] W. Paul, K. Binder, D. Heermann, K. Kremer, Dynamics of polymer solutions and melts. Reptation predictions and scaling of relaxation times, *J. Chem. Phys.* **95**, 7726-7740 (1991).
- [75] M. Gottlieb, C. W. Macosko, G. S. Benjamin, K. O. Meyers, E. W. Merrill, Equilibrium Modulus of Model Poly(dimethylsiloxane) Networks, *Macromolecules* **14**, 1039-1046 (1981).
- [76] H.-L. Trautenberg, Computersimulationen zur Vernetzungskinetik, Struktur und Quellung von polymeren Netzwerken, Dissertation (Universität Regensburg, 1997).
- [77] P. J. Flory, Elastic Activity of Imperfect Networks, *Macromolecules* **15**, 99-100 (1982).
- [78] M. A. Llorente, J. E. Mark, Model networks of endlinked polydimethylsiloxane chains. IV. Elastomeric properties of the tetrafunctional networks prepared at different degrees of dilution, *J. Chem. Phys.* **71**, 682-689 (1979).
- [79] S. K. Patel, S. Malone, C. Cohen, J. R. Gillmor, R. H. Colby, Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Poly(dimethylsiloxane) Networks, *Macromolecules* **25**, 5241-5251 (1992).
- [80] H. Takahashi, M. Shibayama, H. Fujisawa, S. Nomura, Equilibrium Swelling and Small-Angle Neutron-Scattering Study on End-Linked Poly(tetrahydrofuran) Networks, *Macromolecules* **28**, 8824-8828 (1995).
- [81] G. Hild, Model Networks Based on 'Endlinking' Process: Synthesis, Structure and Properties, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1019-1149 (1998).
- [82] K. Dusek, M. Duskova-Smrckova, Network struture formation during crosslinking of organic coating systems, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1215-1260 (2000).
- [83] H. L. Trautenberg, J. U. Sommer, D. Göritz, Kinetics of network formation by end-linking: A Monte-Carlo study, *Macromol. Symp.* **81**, 153-160 (1994).
- [84] N. Gilra, C. Cohen, A. Z. Panagiotopoulos, A Monte Carlo study of the structural properties of end-linked polymer networks, *J. Chem. Phys.* **112**, 6910-6916 (2000).

- [85] S. Kain, Paralleler Algorithmus zur Simulation polymerer Systeme, Diplomarbeit (Universität Regensburg,).
- [86] W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, Comparison of topological properties between end-linked and statistically cross-linked polymer networks, *J. Chem. Phys.* **117**, 6300-6307 (2002).
- [87] M. von Smoluchowski, Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen, *Z. Phys. Chem.* **92**, 129-168 (1917).
- [88] A. A. Ovchinnikov, Ya. B. Zeldovich, Role of density fluctuations in bimolecular reaction kinetics *Chemical Physics* **28**, 215-218 (1978).
- [89] K. Kang, S. Redner, Fluctuation-dominated kinetics in diffusion controlled reactions, *Phys. Rev. A* **32**, 435-447 (1985).
- [90] K. Kang, S. Redner, Scaling Approach for the Kinetics of Recombination Processes, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 955-958 (1984).
- [91] G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter, Concentration fluctuations in reaction kinetics, *J. Chem. Phys.* **82**, 3198-3206 (1985).
- [92] D. Ben-Avraham, S. Redner, Kinetics of n-species annihilation: Mean field diffusion controlled limits, *Phys. Rev. A* **34**, 501-509 (1986).
- [93] F. Leyvraz, S. Redner, Spatial structure in diffusion-limited two-species annihilation, *Phys. Rev. A* **46**, 3132-3147 (1992).
- [94] P. G. de Gennes, Kinetics of diffusion-controlled processes in dense polymer systems. I. Nonentangled regimes, *J. Chem. Phys.* **76**, 3316-3321 (1982).
- [95] P. G. de Gennes, Kinetics of diffusion-controlled processes in dense polymer systems. II. Effects of entanglements, *J. Chem. Phys.* **76**, 3322-3326 (1982).
- [96] K. Dusek, Diffusion control in the kinetics of cross-linking, *Polymer Gels and Networks* **4**, 383-404 (1996).
- [97] B. O'Shaughnessy, From mean field to diffusion-controlled kinetics: concentration induced transition in reacting polymer solutions, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3331-3334 (1993).
- [98] S. F. Burlatsky, G. S. Oshanin, Diffusion-controlled reactions with polymers, *Phys. Lett. A* **145**, 61-65 (1990).
- [99] H. Larralde, M. Araujo, S. Havlin, H. E. Stanley, Reaction front for $A+B \rightarrow C$ diffusion-reaction systems with initially separated reactants *Phys. Rev. A* **46**, 855-859 (1992).
- [100] S. Havlin, M. Araujo, H. Larralde, A. Shechter, H. E. Stanley, Anomalous Kinetics in $A+B \rightarrow C$ with initially separated reactants, *Chaos, Solitons and Fractals* **6**, 157-169 (1995).
- [101] P. L. Krapivsky, Diffusion-limited annihilation with initially separated reactants, *Phys. Rev. E* **51**, 4774-4777 (1995).
- [102] M. Chertkov, V. Lebedev, Boundary Effects on Chaotic Advection-Diffusion Chemical Reactions, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 134501-1 (2003).
- [103] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH Weinheim, 2001).
- [104] R. J. Gaylord, J. F. Douglas, *Polymer Bulletin* **18**, 347-354 (1987).
- [105] T. C. B. Mc Leish, Polymer architecture influence on rheology, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2**, 678-682 (1997).

- [106] A. Di Cecca, J. J. Freire, Simulation of diffusion and relaxations of non-dilute star chains, *Polymer* **44**, 2589-2597 (2003).
- [107] D. Toussaint, F. Wilczek, Particle-antiparticle annihilation in diffusive motion, *J. Chem. Phys.* **78**, 2642-2647 (1983).
- [108] R. F. T. Stepto, Intra-Molecular Reaction and Gelation in Condensation or Random Polymerisation, in *Developements in Polymerisation - 3*, ed. R. N. Haward (Applied Science Publishers, London & New Jersey, 1982).
- [109] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science* (Academic Press, Boston 1990).
- [110] M. Shibayama, H. Takahashi, S. Nomura, Small angle neutron scattering study of end-linked poly(tetrahydrofuran) networks, *Macromolecules* **28**, 6860-6864 (1995).
- [111] A. A. Gurtovenko, Yu. Ya. Gotlib, Dynamics of inhomogeneous cross-linked polymers consisting of domains of different size, *J. Chem. Phys.* **115**, 6785-6793 (2001).
- [112] T. Norisuye, N. Masui, Y. Kida, D. Ikuta, E. Kokufuta, S. Ito, S. Panyukov, S. Shibayama, Small angle neutron scattering studies on structural inhomogeneities in polymer gels: irradiation cross-linked gels vs. chemically cross-linked gels, *Polymer* **43**, 5289-5297 (2002).
- [113] J. Scanlan, The Effect of Networks Flaws on the Elastic Properties of Vulcanizates, *J. Pol. Sci.* **43**, 501-508 (1960).
- [114] L. C. Case, Branching in Polymers. I. Network Defects, *J. Pol. Sci.* **45**, 397-404 (1960).
- [115] D. R. Miller and C. W. Macosko, A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers, *Macromolecules* **9**, 206-211 (1976).
- [116] D. R. Miller, E. M. Valles, C. W. Macosko, Calculation of Molecular Parameters for Stepwise Polyfunctional Polymerization, *Pol. Eng. Sci.* **19**, 272-283 (1979).
- [117] K. Dusek, M. Gordon, S. B. Ross-Murphy, Graphlike State of Matter. 10. Cyclization and Concentration of Elastically Active Network Chains in Polymer Networks, *Macromolecules* **11**, 236-245 (1978).
- [118] A. E. Tonelli, E. Helfand, Elastically Ineffective Cross-Links in Rubbers, *Macromolecules* **7**, 59-63 (1974).
- [119] E. Helfand, A. E. Tonelli, Elastically Ineffective Polymer Chains in Rubbers, *Macromolecules* **7**, 832-834 (1974).
- [120] L. Y. Shy and B. E. Eichinger, Computer Simulations of Radiation-Cured Networks, *Macromolecules* **19**, 2787-2793 (1986).
- [121] V. Galiatsatos, B. E. Eichinger, Simulations on Radiation-cured Polyethylene *J. Polym. Sci. B* **26**, 595-602 (1988).
- [122] S. Lay, J.-U. Sommer, A. Blumen, Comparison of structural properties of different polymer network types as obtained by computer simulation, *J. Chem. Phys.* **110**, 12173-12182 (1999).
- [123] P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 3083-3090 (1941).
- [124] P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. II. Trifunctional Branching Units, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 3091-3096 (1941).
- [125] P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. III. Tetrafunctional Branching Units, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 3096-3100 (1941).

- [126] W. H. Stockmayer, Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers, *J. Chem. Phys.* **11**, 45-55 (1943).
- [127] W. H. Stockmayer, Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers - II. General Cross Linking, *J. Chem. Phys.* **12**, 125-131 (1944).
- [128] M. Gordon, Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **286**, 240-259 (1962).
- [129] G. R. Dobson, M. Gordon, Configurational Statistics of Highly Branched Polymer Systems, *J. Chem. Phys.* **41**, 2389-2398 (1964).
- [130] G. R. Dobson, M. Gordon, Theory of Branching Processes and Statistics of Rubber Elasticity. *J. Chem. Phys.* **43**, 705-713 (1965).
- [131] J. M. Hammersley, Percolation Processes - II. The Connective Constant, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **53**, 642-645 (1957).
- [132] R. Zallen, *The Physics of amorphous solids* (J. Wiley & Sons, New York, 1983).
- [133] T. E. Harris, *The theory of branching processes* (Springer, Berlin, 1963).
- [134] I. J. Good, The Number of Individuals in a Cascade Process, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **45**, 360-363 (1949).
- [135] I. J. Good, The Joint Distribution for the Sizes of the Generations in a Cascade Process, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **51**, 240-242 (1955).
- [136] I. J. Good, Generalizations to Several Variables of Lagrange's Expansion, with Applications to Stochastic Processes, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **56**, 367-380 (1960).
- [137] W. Graessley, Statistical Mechanics of Random Coil Networks *Macromolecules* **8**, 186-190 (1975).
- [138] N. R. Langley, Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks, *Macromolecules*, **1**, 348-352 (1968).
- [139] N. R. Langley, K. E. Polmanteer, Relation of Elastic Modulus to Crosslink and Entanglement Concentrations in Rubber Networks, *J. Polym. Sci. A*, **12**, 1023-1034 (1974).
- [140] K. Dusek, Network Formation by Chain Cross-Linking (Co)Polymerisation, In *Developments in Polymerisation - 3*, ed. R.N. Haward (Applied Science Publishers LTD 1982, London & New Jersey).
- [141] H. Jacobson, W. H. Stockmayer, Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems, *J. Chem. Phys.* **18**, 1600-1606 (1950).
- [142] M. Gordon, W. B. Temple, The Graph-Like State of Molecules III. Ring-Chain Competition Kinetics in Linear Polymerisation Reactions, *Makomol. Chem.* **160**, 263-276 (1972).
- [143] K. J. Lee, B. E. Eichinger, Computer Simulation of End-Linked Networks: Telechelic Poly(oxyethylene) Cross-Linked with Plurifunctional Isocyanates, *Macromolecules* **22**, 1441-1448 (1988).
- [144] P. J. Flory, U. Suter, M. J. Mutter, Macrocyclization Equilibria. 1. Theory, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5733-5739 (1976).
- [145] Z. Ahmad, R. F. T. Stepto, Approximate theories of gelation, *Colloid & Polymer Sci.* **258**, 663-674 (1980).
- [146] H. Rolfes, R. F. T. Stepto, A Development of Ahmad-Stepto Gelation Theory, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **76**, 1-12 (1993).

- [147] J. L. Stanford, R. F. T. Stepto, Rate Theory of Irreversible Linear Random Polymerisation, Part I. - Basic Theory, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 1292-1307 (1974).
- [148] J. L. Stanford, R. F. T. Stepto, D. R. Waywell, Rate Theory of Irreversible Linear Random Polymerisation, Part II. - Application to Intramolecular Reaction in A-A+B-B Type Polymerisations, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 1308-1326 (1974).
- [149] R. F. T. Stepto, Non-linear polymerization, gelation and network formation, structure and properties, in *Polymer Networks*, ed. R. F. T. Stepto (Blackie Academic and Professional, London 1998).
- [150] R. F. T. Stepto, D. J. R. Taylor, Improved Gel-point Predictions using Ahmad-Rolfes-Stepto Theory, *Polymer Gels and Networks*, **4**, 405-414 (1996).
- [151] R. W. Kilb, Dilute Gelling Systems, I. The Effect of Ring Formation on Gelation, *J. Phys. Chem.* **62**, 969-971 (1958).
- [152] K. Suematsu, Theory of gel point in real polymer solutions, *Eur. Phys. J. B*, **6**, 93-100 (1998).
- [153] K. Suematsu, Recent Progress in Gel Theory: Ring, Excluded Volume, and Dimension, *Adv. Pol. Sci.*, **156**, 137-214 (2002).
- [154] C. A. L. Peniche-Covas, S. B. Dev, M. Gordon, J. Judd, K. Kajiwara, The Critically Branched State in a Covalent Synthetic System and in the Reversible Gelation of Gelatin, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **57**, 165-180 (1974).
- [155] C. Sarmoria, E. Valles, D. R. Miller, Ring-Chain Competition Kinetic Models for Linear and Nonlinear Step-Reaction Copolymerizations, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **2**, 69-87 (1986).
- [156] S. C. Hamilton, J. A. Semlyen, D. M. Haddleton, Cyclic Polyesters: Part 8. Preparation and characterization of cyclic oligomers in six aromatic ester and ether-ester systems, *Polymer*, **39**, 3241-3252 (1998).
- [157] M. Rubinstein, S. V. Panyukov, Nonaffine Deformation and Elasticity of Polymer Networks, *Macromolecules* **30**, 8036-8044 (1997).
- [158] S. F. Edwards, T. A. Vilgis, The tube model theory of rubber elasticity, *Rep. Prog. Phys.* **51**, 243-297 (1988).
- [159] G. Ronca, G. Allegra, An approach to rubber elasticity with internal constraints, *J. Chem. Phys.* **63**, 4990-4997 (1975).
- [160] P. J. Flory, Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions, *J. Chem. Phys.* **66**, 5720-5729 (1977).
- [161] B. Erman, P. J. Flory, Theory of elasticity of polymer networks. II. The effect of geometric constraints on junctions, *J. Chem. Phys.* **68**, 5363-5369 (1978).
- [162] B. Erman, L. Monnerie, Theory of Elasticity of Amorphous Networks: Effect of Constraints along Chains, *Macromolecules* **22**, 3342-3348 (1989).
- [163] B. Erman, L. Monnerie, Theory of Elasticity of Amorphous Networks: Effect of Constraints along Chains, Erratum, *Macromolecules* **25**, 4456 (1992).
- [164] A. Kloczkowski, J. E. Mark, B. Erman, A Diffused Constraint Theory for the Elasticity of Amorphous Polymer Networks. 1. Fundamentals and Stress-Strain Isotherms in Elongation, *Macromolecules* **28**, 5089-5096 (1995).
- [165] K. Iwata, Topological rubber elasticity theory. I. Basic theory, *J. Chem. Phys.* **76**, 6363-6374 (1982).
- [166] A. J. Staverman, Properties of Phantom Networks and Real Networks, *Adv. Pol. Sci.* **44**, 73-101 (1982).

- [167] P. J. Flory, B. Erman, Theory of Elasticity of Polymer Networks, *Macromolecules* **15**, 800-806 (1982).
- [168] B. Erman, P. J. Flory, Relationships between Stress, Strain, and Molecular Constitution of Polymer Networks. Comparison of Theory with Experiments, *Macromolecules* **15**, 806-811 (1982).
- [169] A. I. Olemskoi, I. Krakovsky, Two simple approaches ot sol-gel transition, *Physica A* **291**, 79-88 (2001).
- [170] E. R. Duering, K. Kremer, G. S. Grest, Structure and Relaxation of end-linked polymer networks, *J. Chem. Phys.* **101**, 8169-8192 (1994).
- [171] J. P. Queslel, J. E. Mark, Molecular Interpretation of the Moduli of Elastomeric Polymer Networks of Known Structure, *Adv. Pol. Sci.* **65**, 135-176 (1984).
- [172] J. P. Queslel, J. E. Mark, Structure of randomly cross-linked networks. A theoretical relationsship between the molecular weight between cross links and the cycle rank, and its comparison with experiment, *J. Chem. Phys.* **82**, 3449-3452 (1985).
- [173] H. Galina, J. B. Lechowicz, Monte Carlo modeling of degradation of polymer networks, *Polymer Gels and Networks* **6**, 103-111 (1998).
- [174] H. Galina, J. B. Lechowicz, Monte Carlo modeling of degradation of polymer networks, *Polymer* **41**, 615-619 (2001).
- [175] V. A. Vassiliev, Cohomology of knot spaces, In *Theory of Singularities and its Applications*, V.I. Arnold, ed., p. 23-69 (Am. Math. Soc., 1990).
- [176] D. Bar-Natan, On the Vassiliev Knot Invariants, *Topology* **34**, 423-472 (1995).
- [177] J. S. Birman, X.-S. Lin, Knot polynomials and Vassiliev's Invariants, *Invent. Math.* **111**, 225-270 (1993).
- [178] T. Deguchi, K. Tsurusaki, A new algorithm for numerical calculation of link invariants, *Phys. Lett. A* **174**, 29-37 (1993).
- [179] T. B. Stanford, Computing Vassiliev's invariants, *Topology and its Applications* **77**, 261-276 (1996).
- [180] J. W. Alexander, Topological invariants of knots and links, *Trans. Amer. Math. Soc.* **30**, 275-306 (1928).
- [181] P. Freyd, D. Yetter, J. Hoste, W. Lickorisch, K. Millet, A. Ocneanu, A new polynomial invariant of knots and links, *Bull. Amer. Soc.* **12**, 239-246 (1985).
- [182] V. F. R. Jones, A polynomial invariant for knots and links via Von Neumann algebras, *Bull. Amer. Soc.* **12**, 103-112 (1985).
- [183] J. P. J. Michels, A study of polymer properties using numerical simulations, *Comput. Phys. Commun.* **44**, 289-295 (1987).
- [184] G. Gouesbet, S. Meunier-Guttin-Cluzel, C. Lettelier, Computer evaluation of Homfly polynomials by using Gauss codes, with a skein-template algorithm, *Appl. Math. Comput.* **105**, 271-289 (1999).
- [185] G. Gouesbet, S. Meunier-Guttin-Cluzel, Computer evaluation of Homfly polynomials by using Gauss codes, with a skein-template algorithm, *Appl. Math. Comput.* **122**, 229-252 (2001).
- [186] M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, Analysis of trapped entanglements in polymer networks, *J. Comp. Phys.* **185**, 549-561 (2003).
- [187] R. Everaers, K. Kremer, Topological interactions in model polymer networks, *Phys. Rev. E* **53**, R37-R40 (1996).

- [188] M. Rubinstein, S. Panyukov, Elasticity of Polymer Networks, *Macromolecules* **35**, 6670-6686 (2002).
- [189] W. Kuhn, Dependence of the Average Transversal on the Longitudinal Dimensions of Statistical Coils Formed by Chain Molecules, *J. Polym. Sci.* **1**, 380-388 (1946).
- [190] P. J. Flory, Statistical thermodynamics of random networks, *Proc. R. Soc. Lond. A* **351**, 351-380 (1976).
- [191] R. C. Ball, M. Doi, S. F. Edwards, M. Warner, Elasticity of Entangled Networks, *Polymer* **22**, 1010-1018 (1981).
- [192] S. F. Edwards, T. A. Vilgis, The effect of entanglements in rubber elasticity, *Polymer* **27**, 483-492 (1986).
- [193] P. J. Flory, J. Rehner Jr., Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks - II. Swelling, *J. Chem. Phys.* **11**, 520-526 (1943).
- [194] K. Dusek, W. Prins, Structure and Elasticity of Non-Crystalline Polymer Networks *Adv. in Pol. Sci.* **6**, 1-102 (1969).
- [195] J. Ihlemann, Time dependencies in the response of self-organizing linkage patterns to imposed deformation, In Constitutive Models for Rubber III, Busfield & Muhr ed., p. 195-202 (Swets & Zeitlinger, Lisse, Netherlands 2003) ISBN 90 5809 566 5.

Publikationsliste

Veröffentlichungen

1. 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).
2. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, Optimized decomposition of simulated polymer networks into meshes, *Macromol. Theory Simul.* **10**, 204 (2001).
3. 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).
4. 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).
5. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz Comparison of topological properties between end-linked and statistically cross-linked polymer networks, *J. Chem. Phys.* **117**, 6300 (2002).
6. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, Analysis of trapped entanglements in polymer networks, *J. Comp. Phys.* **185**, 549 (2003).
7. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, The Length of Subchains and Chain-Ends of Cross-Linked Polymer Networks, *Macromolecules*, **36**, 4646 (2003).
8. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, The Effect of spatially inhomogeneous mixing of polymer and cross-links for end-linked polymer networks, In *Constitutive Models for Rubber III*, Busfield & Muhr ed., p. 195-202 (Swets & Zeitlinger, Lisse, Netherlands 2003) *ISBN 90 5809 566 5*.
9. M. Lang, S. Kreitmeier, The Cylce Rank of Polymer Networks, eingereicht.
10. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, D. Göritz, Entanglements in Polymer Networks, eingereicht.
11. M. Lang, S. Kreitmeier, Cyclization in End-linked Polymer Networks and Irreversible Linear (Co)-Polymerizations, eingereicht.

Eingeladene Vorträge

1. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, D. Göritz, Entanglements in Polymer Networks, Vortrag, ACS spring meeting of the rubber division, San Francisco (2003).
2. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, The Effect of spatially inhomogeneous mixing of polymer and cross-links for end-linked polymer networks, Vortrag European Conference on Constitutive Models for Rubber III, London (2003).

Sonstige Tagungsbeiträge

1. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, Untersuchungen zur Topologie polymerer Netzwerke mit Hilfe der Knotentheorie, Poster auf der DPG-Tagung in Potsdam (2000).
2. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, Investigations on the number of entanglements of polymer networks using knot theory, Vortrag auf dem 15th Polymer Networks Group Meeting, Krakau (2000).
3. W. Michalke, M. Lang, S. Kreitmeier, D. Göritz, Untersuchungen zur Topologie polymerer Netzwerke mit Hilfe der Knotentheorie II, Poster auf der DPG-Tagung in Regensburg (2002).
4. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, Statistisches Modell zur Bestimmung der Längenverteilung der Maschen eines polymeren Netzwerkes, Vortrag auf der DPG-Tagung in Regensburg (2002).
5. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, Simulation polymerer Netzwerke mit räumlich inhomogener Anordnung von Polymer und Vernetzungssubstanz als Modellstudie für den Einfluß von Mischungseffekten auf die Eigenschaften des resultierenden Netzwerkes, Poster auf dem Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover (2002).
6. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, Simulationen zur Bestimmung der chemischen und räumlichen Struktur statistisch vernetzter polymerer Netzwerke, Poster auf der DPG-Tagung, Dresden (2003).
7. M. Lang, S. Kreitmeier, Der Einfluss der Funktionalität der Netzstellen auf die Struktur end-vernetzter polymerer Netzwerke, Poster auf der DPG-Tagung, Dresden (2003).
8. M. Lang, W. Michalke, S. Kreitmeier, D. Göritz, Die Bestimmung der Struktur polymerer Netzwerke mittels Knotentheorie: Methoden, ungelöste Probleme, Ergebnisse und deren Auswirkungen auf die Analyse von Experimenten am Beispiel des Sol-Gel-Übergangs, Poster auf der DPG-Tagung, Dresden (2003).
9. M. Lang, S. Kreitmeier, Der Zyklenrang polymerer Netzwerke in Theorie und Simulation, Poster auf der DPG-Tagung, Dresden (2003).
10. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, Simulation polymerer Netzwerke mit räumlich inhomogener Anordnung von Polymer und Vernetzungssubstanz als Modellstudie für den Einfluß von Mischungseffekten auf die Eigenschaften des resultierenden Netzwerkes, Poster auf der DPG-Tagung, Dresden (2003).
11. M. Lang, D. Göritz and S. Kreitmeier, Structural Differences of Cross-linked and End-linked Polymer Networks, Poster auf dem IOP-meeting, Reading (2003).
12. M. Lang, Simulation of Polymer Networks, Vortrag im Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces et Université Haute Alsace, Mulhouse (2003).
13. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, Strukturen polymer Netzwerke im Vergleich, Vortrag auf der DPG-Tagung in Regensburg (2004).
14. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, The effect of spatially inhomogeneous mixing of polymers and cross-links for end-linked polymer networks, Vortrag auf der DPG-Tagung in Regensburg (2004).
15. M. Lang, D. Göritz, S. Kreitmeier, Simulations on swelling and deformation of polymer model networks, Vortrag auf dem APS spring meeting in Montreal (2004).

Ein großes Dankeschön an ...

... Herrn Prof. Dr. Stefan Kreitmeier, für die Betreuung dieser Arbeit, in allen Belangen, sowohl als Physiker, als Computerspezialist und beinahe schon als Mathematiker - als es um die Lösung einiger Gleichungen ging, und in vielen wichtigen Kleinigkeiten, die über die festen Grenzen einer rein fachlichen Betreuung hinausgingen.

... Herrn Prof. Dr. Dietmar Göritz, für das Glück, in ihrer Arbeitsgruppe mitarbeiten zu dürfen. Die Bitte von Juvenal "(orandum est, ut) sit mens sana in corpore sano" - man bitte sie (die Götter) nur um körperliche Gesundheit und gesunden Geist - kann man hier getrost als Tatsache formulieren. Beides wird von Ihnen in einem ausgewogenen Verhältnis gefördert, welches jeder für sich selbst definieren darf. Das Gelingen dieser Arbeit ist ein weiterer Beleg dafür¹.

... Herrn Dr. Wolfgang Michalke, für seine Geduld und kompetente Betreuung während der Zeit meiner Diplomarbeit. Ich habe hier erst die Genauigkeit und Ausdauer gelernt, die nötig war, um die vorliegende Arbeit anzufertigen.

... meine drei Diplomanden Daniel Güntner, Michal Malinowski und Dominic Ortner, auch wenn keiner direkt mit dem Thema dieser Arbeit in Berührung kam. Daniel, dir danke ich für Deine Unbekümmertheit und Fröhlichkeit, die Du leider viel zu kurz verbreiten durftest. Michal, Dir danke ich für Deinen großen Einsatz bei der Programmierung der neuen Simulationsmethode für fraktale Strukturen, und Dominic, Dir bleibt die Zukunft, in der Du diese Simulationsmethode und die Auswertung von Daniel kombinieren darfst. (Viel Spaß dabei ;-)

... die übrigen, allen voran meine Zimmergenossen, Thomas Lanzl, Marcus Wacha, Jörg Ludwig, Andreas Michel, Willibald Hengl und kurzzeitig auch Joachim Fröhlich, Johannes Böhm und Christian Maurer und die übrigen Mitglieder der Arbeitsgruppe, die mich in dieser Zeit begleitet haben, verzeihen mir bitte, wenn ich nicht jeden einzeln in diese Liste mit aufnehme, sondern hier allen gemeinsam meinen Dank ausdrücke. Es war schön hier, hat Spaß gemacht und mir vieles gegeben - Dankeschön.

Mein besonderer Dank geht an meine Eltern, meine Familie und an meine Freunde, ohne deren Unterstützung, Geduld und Nachsicht ich diese Arbeit niemals hätte anfertigen können. Vielen Dank.

Diese Arbeit ist dem Andenken an Josef Lang und Daniel Güntner gewidmet.

¹god24202 - das sind Sie unter Linux.