

University of Groningen

## Molecular dynamics studies of entangled polymer chains

Bulacu, Monica Iulia

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2008

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Bulacu, M. I. (2008). *Molecular dynamics studies of entangled polymer chains*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

---

## Samenvatting

Nadat kunststoffen (synthetische polymeren) zo'n honderd jaar geleden zijn ontdekt, zijn ze nu niet meer weg te denken uit het dagelijks leven. In veel toepassingen hebben kunststoffen andere materialen zoals hout, metaal, glas, leer en papier verdrongen omdat ze goedkoper kunnen worden geproduceerd, lichter en sterker zijn, (soms) corrosiebestendig zijn en/of andere gunstige eigenschappen bezitten.

Polymeren zijn dichte netwerken van zeer lange ketens van moleculen. De beweging van de ketens in het netwerk komt uiteindelijk tot uitdrukking in de thermische, mechanische en reologische eigenschappen, met belangrijke consequenties voor toepassingen. Juist vanwege deze afhankelijkheid is er een grote belangstelling voor polymeerdynamica en de invloed op de materiaaleigenschappen. De dynamica van polymeerketens in een netwerk is een zeer complex meer-deeltjesprobleem: een zinvol polymeersysteem bevat een enorm aantal ketens die op een ingewikkelde manier met elkaar wisselwerken. Dientengevolge is een analytisch oplossing niet mogelijk — numerieke modelering vormt een krachtig alternatief, maar computersimulaties vereisen stellen zeer hoge eisen aan de rekenkracht vanwege de grote lengte- en tijdschalen die noodzakelijk zijn. Het is dankzij de verbetering van rekenfaciliteiten gedurende de laatste decennia dat deze computersimulaties thans ingezet kunnen worden op tal van problemen in de polymeerfysica.

Dit proefschrift beschrijft een uitgebreid pakket moleculaire-dynamicasimulaties (equivalent met meer dan 10 CPU jaren) die inzicht geven in: (a) de dynamica van polymeersmelten beneden de glasovergangstemperatuur; (b) de glasovergang zelf; (c) de adhesie tussen twee polymeren als gevolg van 'stiksel'-ketens.

In de simulaties wordt een molecuulketen voorgesteld als een snoer van kralen (die ieder een groepje atomen of monomeren representeren) die verbonden zijn door 'veren' die de atomaire interacties vertegenwoordigen (een zogenaamd 'grof-korreilig' moleculaire-dynamicamodel). Alle kralen in het systeem stoten elkaar af volgens Lennard-Jones potentiaal, maar naburige kralen in eenzelfde keten ondervinden daarnaast een niet-harmonische aantrekkende kracht die de keten bij elkaar houdt. Deze eenvoudige potentialen geven aanleiding tot een natuurlijk gedrag van polymeersystemen. Het massa-middelpunt van korte ketens diffundeert door de

smelt als ware het een deeltje, terwijl de diffusie van lange ketens gehinderd wordt door de kluwenvorming met naburige ketens. De ketenlengte waarbij deze twee mechanismen (zogenaamde Rouse-diffusie, respectievelijk, reptatie) het van elkaar overnemen, staat bekend als de verknopingslengte  $N_e$ . De dynamica van een polymeer hangt in belangrijke mate af van deze verknopingslengte, en deze bepaalt daarmee fysische eigenschappen zoals fase-overgangen en de glasovergangstemperatuur  $T_g$ .

Een eenvoudig grof-korrelig model zoals hierboven genoemd geeft een intrinsieke stijfheid aan polymeerketens die het gevolg is van het feit dat ze op afstand van elkaar worden gehouden (zgn. 'excluded volume' interactie). In dit proefschrift worden daaraan buig- en torsiestijfheid toegevoegd, die de interacties representeren als gevolg van de zijgroepen van de molecuulketen. De nieuw voorgestelde torsiepotential is niet uitsluitend afhankelijk van de torsiehoek maar neemt ook de naburige buighoeken mee. Dit heeft als voordeel dat het numerieke instabiliteiten voorkomt in situaties waarbij twee naastgelegen bindingen in elkaars verlengde liggen, hetgeen simulaties van grote systemen over lange tijden mogelijk maakt.

Dit proefschrift begint met een korte recapitulatie van belangrijke concepten uit de polymeerfysica (hoofdstuk 2), gevolgd door een beknopte beschrijving van de moleculaire dynamica-methode die wordt gebruikt (hoofdstuk 3).

In hoofdstuk 4 worden de statische en dynamische eigenschappen van een polymere smelt onderzocht bij een vaste temperatuur, als functie van ketenlengte en van ketenstijfheid. Indien ketens uitsluitend een intrinsieke stijfheid hebben (dus geen buig- en torsiestijfheid) komen de resultaten overeen met die van Kremer and Grest (1990), waarin er een duidelijk overgang is van Rouse gedrag naar reptatie bij de verknopingslengte. Als de ketenstijfheid wordt verhoogd, neemt de diffusiecoëfficiënt over de hele range van ketenlengtes af. Het opmerkelijke is echter dat het Rouse-gebied voor diffusiecoëfficiënt versus ketenlengte zodanig verandert dat het onderscheid met het reptatiegebied vervaagt. De ketenlengte waarbij de gebieden elkaar snijden, verschuift met toenemende ketenstijfheid naar grotere waarden, totdat deze waarde niet meer goed gedefinieerd is. Visualisatie van de beweging van ketens bevestigt dat reptatie niet optreedt bij korte ketens, zodat geconcludeerd moet worden dat het (voor stijfheid) gemodificeerde Rouse-gebied groter wordt met toenemende stijfheid. De verklaring hiervoor zou kunnen liggen in de verschillende glasovergangstemperaturen van de systemen met diverse stijfheden, zodat zij in verschillende fasen zouden kunnen zijn geweest tijdens de simulatie bij de gekozen temperatuur.

Dit vormt de aanleiding voor de studie in hoofdstuk 5 naar de invloed van ketenstijfheid op de glasovergangstemperatuur, alsmede de temperatuurafhankelijkheid van diffusie. Om een goede statistiek van de resultaten te verkrijgen (meer ketens per simulatie) moesten deze berekeningen bij kortere ketenlengte worden uitgevoerd. In de bestudeerde range van ketenlengte vertoont de gevoeligheid van relatief stijve ketens voor de ketenlengte weer Rouse-gedrag als de temperatuur toeneemt, zonder overgang naar reptatie. Dit onderstreept nogmaals dat de verknopingslengte niet afneemt met ketenstijfheid zoals in de literatuur is beweerd. De diffusie-resultaten zijn ook gebruikt om de glasovergangstemperatuur te bepalen als zijnde die waarbij diffusie verdwijnt. Deze waarden komen goed overeen met de waarden gevonden uit de re-

laxatietijden van de zelf-correlatie van de torsiehoek en van de eind-tot-eind afstand (dit geeft verder vertrouwen in de veelzijdigheid van het model, speciaal met inbegrip van ketenstijfheid). Zoals verwacht, hebben polymeren met stijvere ketens een hogere glasovergangstemperatuur  $T_g$ .

Nu eenmaal was vastgesteld dat het grof-korrelige model voor polymeerketens in staat was de glasovergang goed te kunnen beschrijven, kon deze aanpak worden toegepast voor de modelering van adhesie tussen twee glas-achtige polymeren. In de simulaties worden de polymeren eerst aan elkaar gelijmd met stiksel-ketens en vervolgens uit elkaar getrokken tot de adhesie is verbroken. De breuk blijkt tot stand te komen doordat de stiksel-ketens uit één van beide blokken polymeer worden getrokken (de mogelijkheid van breuk van de ketens is niet in beschouwing genomen). Als deze ketens voldoende kort zijn, worden ze vrijwel als één geheel uit getrokken om zodoende de opgelegde deformatie te accommoderen; als ze langer zijn en verknoopt met de bulk-ketens wordt de vervorming uitgespreid vanaf interface tot aan het einde van de keten. De ketenlengte waarbij het ene mechanisme overgaat in het andere kan worden opgevat als een verknopingslengte voor 'gedwongen reptatie'. Hoofdstuk 6 beschrijft vervolgens een uitgebreide parameterstudie naar de invloed van stikselarchitectuur (waaronder het aantal steken per keten), vervormingssnelheid en temperatuur. Voor diverse stijfheden van de stiksel-ketens, blijkt de adhesiesterkte af te hangen van het kwadraat van de ketenlengte, lineair afhankelijk van de dichtheid van de stiksels en van de separatiesnelheid volgens een machtwet met exponent die afhangt van de lengte van de stiksel-ketens en van de temperatuur. Opmerkelijk genoeg wordt de adhesiesterkte niet sterk beïnvloed door het aantal steken. Voor een gegeven dichtheid van stiksels met eenzelfde lengte, neemt de sterkte slechts weinig toe wanneer een keten niet één maar meerdere stiksels vormt. Dit is zeer nuttige kennis voor de ontwerpers van polymere lijmen, die in de toekomst kan worden uitgebreid door additionele parameterstudies met hetzelfde model. De evolutie van de arbeid tijdens decohesie bij verschillende temperaturen en snelheden blijkt op één master-curve te vallen als deze op de juiste wijze worden genormaliseerd.

