

Rheology/Chain Structure Relationships in Polymers

Fortsetzung von Seite 1

continued from page 1

M. Kröger,
Berlin,
Germany

T. C. B. McLeish,
Leeds,
UK

Das gesamte DCF Programm wurde von T. McLeish (Leeds), K. Walters (Alberystwyth) und J. Pearson (Schlumberger Cambridge Forschung) organisiert. Im Rahmen dieses Programms wurden circa dreißig Wissenschaftler aus verschiedenen Ländern zu einem Aufenthalt am INI von bis zu sechs Monaten eingeladen. Die wissenschaftliche Arbeit an diesem jungen Institut begann am 4. Juli 1992, dem 350. Geburtstag von Isaac Newton. Das Institut ist zwar formal ein Teil der Universität Cambridge, wird jedoch als nationales Institut geführt, ein Novum in Großbritannien. Das INI versucht, aus den Erfahrungen anderer erfolgreicher mathematisch naturwissenschaftlicher Institute anderer Länder Nutzen zu ziehen, aber seinen eigenen Weg und seine eigenen Ziele zu finden. Besonderen Wert legt es dabei auf Querschnittsforschungsprogramme, welche die traditionellen Grenzen der Fachdisziplinen überwinden und Forscher mit sehr unterschiedlichem Wissen und Erfahrung zusammenbringen. Dazu war diese Konferenz über das Wechselspiel zwischen Rheologie und Kettenstruktur in Polymeren zusammen mit sechs weiteren Konferenzen und Workshops ein bezeichnendes Beispiel.

Viele Flüssigkeiten von industrieller, biologischer und umweltbezogener Bedeutung wie Kunststoffschmelzen, Salatsaucen, Blut, Gelenkflüssigkeiten, fluidisierte Sande, reagieren auf Deformation in komplexer Weise. Das Programm zielte darauf ab, den neuesten Wissensstand eines schnell wachsenden Teilbereichs der statistischen Mechanik darzustellen und aufzuzeigen, daß die Komplexität derartiger Flüssigkeiten auf ihre molekulare Struktur zurückgeführt werden kann. Typischerweise wurden von verschiedenen Forschungsgruppen ähnliche Probleme in einer Anzahl unterschiedlicher Systeme vorgetragen, die nichts von der Bedeutung der anderen parallel laufenden Arbeiten wußten. Das Programm verglich Probleme und Methoden der Kolloide, der Polymeren, der Flüssigkristalle und der oberflächenaktiven Substanzen. Es gab eine ganze Reihe wissenschaftlicher Highlights. Besonders zu vermerken ist die Parallelität zwischen den theoretischen Ansätzen für Polymere einerseits und Kolloide andererseits, gemeinsame und unterschiedliche theoretische Ansätze.

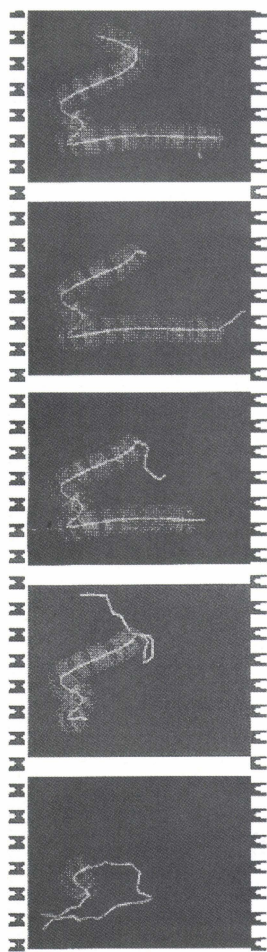
Die Darstellung von Verhakungseffekten in Polymeren war insofern besonders aufschlußreich, als sie die augenblickliche Unwissenheit über die zugrundeliegenden Phänomene und ihre Skalierungseigenschaften aufzeigten und gleichzeitig mögliche alternative Ansätze aufzeigten. Weiterhin war die klare Darstellung über wurmförmige oberflächenaktive Substanzen von Bedeutung, da sie ein Modellsystem für verhakete Polymere

The overall DCF programme was organized by T. McLeish (Leeds), K. Walters (Alberystwyth) and J. Pearson (Schlumberger Cambridge Research). Within this programme about 30 researchers from different countries were invited to stay for up to 6 months at the INI. The scientific work of this young institute was inaugurated on 4 July 1992, in the year of the 350th anniversary of the birth of Isaac Newton. The institute, whilst formally part of Cambridge University, is run as a national institute; the first of its kind in the United Kingdom. Whilst trying to profit from the experience of other successful research institutes in the mathematical sciences in other countries the INI has sought to establish its own character and objective. A major aspect of this is an emphasis on programmes which cut across the traditional boundaries of disciplines to bring together research workers with very different backgrounds and expertise. This conference on the interplay between rheology and chain structure in polymers, beside six other conferences or workshops, has shown to be an illustrative example.

Many fluids of industrial, biological and environmental importance (e. g. molten plastics, salad dressings, whole blood, sinovial fluid, fluidised sediments) respond in a complicated fashion when deformed. The programme was aimed at presenting progress to date in a rapidly-growing branch of statistical mechanics and to trace back the reasons for the complexity of such fluids to their molecular structure. Typical of such fields, similar problems have been addressed in a number of different systems by different research groups, sometimes unaware of the relevance of other, parallel work. The programme compared problems and methods in Colloids, Polymers, Liquid Crystals and Surfactant Fluids. Scientific highlights were many. Especially of note was the interesting juxtaposition of the polymeric and colloid theoretical approaches – where they differ and where run along similar lines. The presentation of entanglement effects in polymers was especially useful in pointing out current uncertainty in the basic underlying phenomenon and its scaling property, outlining the possible alternative assumptions that can be made. Also important was the clear presentation of wormlike surfactants as a true model system for entangled polymers. Throughout the programme the interaction of the microscopic and macroscopic approaches, and their proponents, was a central theme.

The conference brought together experts who seek to relate flow behaviour to structure and those who seek to predict flow fields of such fluids in complex

Abb. 1 / Fig. 1





darstellt. Das zentrale Thema quer durch das gesamte Programm war das Wechselspiel zwischen mikroskopischen und makroskopischen Modellansätzen und ihren geistigen Vätern und Befürwortern.

Die Konferenz führte Fachleute zusammen, die sich bemühen, das Fließverhalten mit der Struktur zu verbinden und auch solche, die sich bemühen, die Strömungsprofile derartiger Flüssigkeiten in komplex geformten Rohrsystemen oder anderen Strömungskanälen vorzuberechnen. Dabei lag die Betonung auf Kunststoffschmelzen, Polymerlösungen und Flüssigkristallen.

Das Prickelnde bei dieser Konferenz war das Wechselspiel zwischen den Zielen und Methoden der Industrie und der Hochschule. Die Revolution in der PE Katalyse kann uns möglicherweise bisher unvorstellbare Kontrollmöglichkeiten über die molekulare Struktur in Massenkunststoffen liefern. Dadurch können das Modell über die verzweigten Polymermaterialien aus dem akademischen Programm und die zugehörigen Theorien plötzlich unmittelbar praktische Bedeutung gewinnen. Das Verhalten neuartiger verzweigter Polymeren, wie es von R. Koopmans (Dow Benelux) vorgestellt wurde, war besonders aufregend. Es konnten sogar einige Beziehungen zu einem neuen rheologischen Modell für eine Klasse verzweigter Polymeren auf Basis des Röhren (tube) Modells hergestellt werden, wie es in den vergangenen sechs Monaten von T. McLeish (Leeds) und von R. Larson (AT&T Bell) im Rahmen unseres Programms bearbeitet worden war. Es beschreibt die klassischen Phänomene der Extensions- und der Scherrheologie verzweigter Polymerer. Der Nobelpreisträger P.G.de Gennes (EPCSI Paris) bereicherte die Konferenz mit einem interessanten Beitrag, indem er in einer Diskussion die Hypothese einbrachte, daß der Fluß durch Nanoporefilter als analytische Methode für die Verzweigung langer Polymerketten dienen könnte. Bereits am Tag nach der Konferenz legte er einen entsprechenden Artikel beim INI vor.

In seiner Grundsatzvorlesung zeigte W. W. Graessley (Universität Princeton), daß molekulare Theorien, die aus Reptations- und Röhrenvorstellungen abgeleitet

geometries, with particular reference to polymer melts, polymer solutions and liquid crystals.

The excitement of the conference was the interaction between the goals and methods of industrial and academic scientists. The revolution in PE catalysis may well afford us undreamed-of control of molecular structure in polymers on a large scale. This suddenly makes the model branched materials of the academic programme and possibly the associated theories more relevant. The behaviour of new branched polymers presented by R. Koopmans (Dow Benelux) was especially exciting. Some connections could be made with a new model for the rheology of a class of branched polymers based on the tube model, which has been the subject of work by T. McLeish (Leeds) and R. Larson (AT&T Bell) during the 6-month programme. It exhibits the classic phenomena of extensional and shear rheology of branched polymers. An interesting contribution was made to the conference by the Nobel Prizewinner P. G. de Gennes (EPCSI Paris). He conjectured during a discussion period that flow through nanopore filters might be an effective analytical tool for long-chain branching. The day following the conference he presented the ensuing paper at the INI.

In his keynote lecture W. W. Graessley from Princeton University showed that molecular theories, evolved from the reptation and tube ideas, now describe model systems convincingly enough to encourage their extension to some of the structural complexities presented by commercial polymers. His talk touched upon three of them – chain length distribution, long chain branching and species mixtures – while also offering some views about the chain and matrix roles and flow-induced changes in the matrix structure. The other keynote lecture was held by H. M. Laun (BASF AG). He opened the discussion on "analytic rheology of polymer melts in industry". Obviously, it is not possible to gain information on the structural parameters from solely rheological measurements if all of the structural parameters are variable. He gave some routes to increase the "quality of understanding" rheological results, how to avoid pitfalls and when to use rheological techniques in reproducing structure. He proposed to pay further attention to the interplay between branching structure, compliance and shape of viscosity function.

In the session "Experimental methods" M. Wagner (Stuttgart) showed that Rheotens-mastercurves allow a direct and quantitative assessment of the drawability of polymer melts under actual processing conditions. His findings were

RHEOMETER

VISKOSIMETER

THERMOANALYSE

Wir setzen Maßstäbe

Seit 25 Jahren modernste Technik und Spitzenqualität

Deformationsgesteuertes Rheometer
Stress Rheometer
Rotationsviskosimeter (Rheomat)
Dynamisch Mechanische Analyse
DSC, TGA, STA und DMTA



Rheometric Scientific™

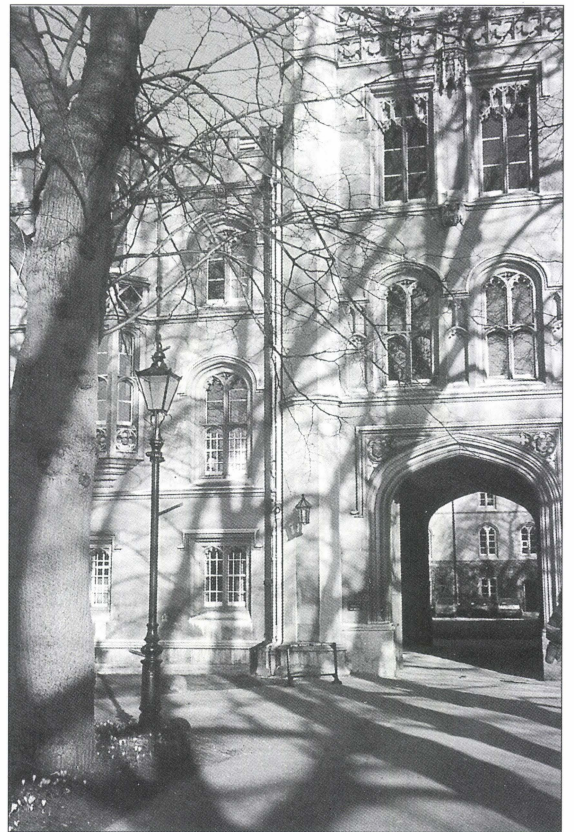
Rheometric Scientific GmbH
Schwanheimer Straße 144a,
64625 Bensheim
Tel. 06251 176 0 Fax. 06251 176 111

wurden, mittlerweile Modellsysteme hinreichend genau beschreiben und somit Mut machen, sie auf einige der strukturellen Komplexitäten, wie sie in kommerziellen Polymeren auftreten, auszudehnen und anzuwenden. Sein Vortrag streifte drei davon: Kettenlängenverteilung, die Verzweigung langer Ketten und Polymermischungen. Dabei gab er auch einen Ausblick auf den Einfluß der Ketten und der Matrices und flußinduzierter Veränderungen in den Matrixstrukturen.

Die zweite Hauptvorlesung wurde von *H. M. Laun* (BASF AG) vorgetragen. Er eröffnete die Diskussion über „Analytische Rheologie von Polymerschmelzen in der Industrie.“ Offensichtlich ist es nicht möglich allein aus rheologischen Messungen Strukturparameter zu gewinnen, wenn alle Strukturparameter variabel sind. Er zeigte einige Wege zur Verbesserung der „Qualität des Verständnisses“, rheologischer Ergebnisse auf, wie man Stolpersteine umgeht und wann man rheologische Messungen benutzt, um die Struktur nachzustellen. Er schlug ferner vor, dem Wechselspiel zwischen Verzweigungsstruktur, Nachgiebigkeit und Form der Viskositätsfunktion weitere Aufmerksamkeit zu widmen.

In der Sitzung „Experimentelle Methoden“ zeigte *M. Wagner*, daß Rheotens-Masterkurven eine direkte und quantitative Untersuchung der Verziehbarkeit von Polymerschmelzen bei praxisgerechten Herstellbedingungen erlauben. Er beruft sich dabei auf die Untersuchung mehrerer Polyethylen (PE) Polymerproben mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden und unterschiedlicher Polydispersität. Ausgehend von einer modifizierten Form der ursprünglichen Formel von *Briedis und Fایتel'son* berechnete *E. Luccelli* (Enichem) drei Parameter: einen, der den Einfluß der Verzweigung unabhängig von der Molekulargewichtsverteilung beschreibt, indem er die experimentellen Ergebnisse der dynamischen Viskosität von PE niedriger Dichte vergleicht. Mit einem sehr ungewöhnlichen Rheometer, dem *Chopin Alveograph*, erzeugte *B. Dobraszczyk* (RHM Technology) Fließbedingungen, wie sie beim Aushärten auftreten. Er beobachtete die Verhärtung der Dehnung, die einen kritischen Einfluß auf die Bestimmung der Grenzblasenausdehnung hat, auch „Teigblasen Fehldehnung“ genannt. *S. Cobiacono* (Eniricerche) quantifizierte den Einfluß der Ölstrukturen auf deren Fließverhalten bei tiefen Temperaturen. *P. Ehrecke* (Stuttgart) verglich die Messungen der Spannungsrelaxation nach einer zweistufigen Scherung für verschiedene Polymere mit den Vorhersagen eines zeitlich veränderlichen Kreuzungsnetzwerkmodells. Das Modell umfaßt auch die Bildung irreversibler Netzwerkstrahlen, die durch Entflechtung während der Deformation entstanden.

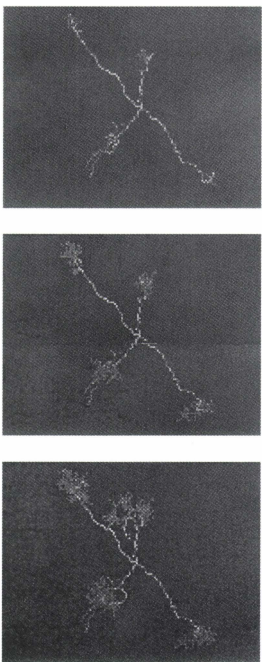
Die Sitzung „Neue Strukturen“ wurde von *R. Koopmanns* eröffnet, der Beispiele über die Komplexität molekularer Mischungen von PE und die Grenze analytischer Methoden aufzeigte. Er demonstrierte die Möglichkeiten der Strukturkontrolle auf Basis der Metallocen Katalysatortechnologie und die Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften. *R. Larson* stellte das „Pompom Modell“ vor, einen neuen Ansatz zur Vorhersage der Dynamik und der Rheologie verzweigter Polymerer. Das Wesentliche seiner Formulierung selbst, die aus molekularen Vorstellungen abgeleitet ist, erklärt die in der früheren klassischen Beschreibung langkettiger verzweigter Polymeren auftretenden rheologischen Anomalien. *P. Dvornik* (Michigan) zeigte,



based on tests of several polyethylenes (PE) with different degrees of long-chain branching and different polydispersity. Starting from a modified version of the original formula of *Briedis and Fایتel'son* *E. Luccelli* (Enichem) obtained three parameters, one of them reflecting the influence of branching separately from those of the molecular-weight distribution, by comparing with experimental values of the dynamic viscosity of low-density PE. With a quite unusual rheometer, the *Chopin Alveograph*, *B. Dobraszczyk* (RHM Technology) realized flow conditions close to those experienced during baking. He observed strain hardening which is critical in determining the limit bubble expansion or the “dough bubble failure strain”. *S. Cobiacono* (Eniricerche) quantified the effect of base oil structures on the rheology at low temperatures. *P. Ehrecke* (Stuttgart) compared measurements of stress relaxation after double-step shear experiments for diverse polymer melts with predictions of a temporary junction network model. That model accounts for irreversibility of network strands due to disentanglement during deformation.

The session “New Structures” was started by *R. Koopmanns* in showing examples on the complexity of the molecular mixtures of PE and the limits of analytical tools. He demonstrated the capabilities of structure control using metallocene catalyst technology and its consequences for the rheological properties. *R. Larson* presented the “pompom model”, an novel approach to predict the dynamics and rheology of branched polymers. The constitutive formulation itself, arising out of molecular ideas, explains past rheological anomalies in the classical description of long chain branched polymers. *P. Dvornik* (Michigan) showed that polyamidoamine dendrimers are high molecular weight Newtonian polymers. *R. Wimberger-Friedl* (Philips Research)

Abb. 2 / Fig. 2



daß Polyamidoamin-Dendrimere als Newtonsche Polymere mit hohem Molekulargewicht zu behandeln sind. R. Wimberger-Friedl (Philips Research) konzentrierte sich auf die Kettensteifigkeit von spiro-Polycarbonaten und M. van Gorp berichtete über die Synthese kontrolliert verzweigter Architekturen. Dabei wurden einige ungewöhnliche rheologische Aspekte gefunden, die möglicherweise durch kleine Anteile extrem langer verzweigter Moleküle verursacht werden.

Die letzte Sitzung „Neue Theorien“ wurde von T. McLeish eröffnet. Er zeigte mit Hilfe einer Computersimulation, daß das lineare Antwortverhalten langkettiger verzweigter Polymerer aus einer Kombination der Reptationsbewegung der linearen Ketten (vgl. Abb. 1) und der Fluktuationsbewegung der verzweigten Ketten (vgl. Abb. 2) resultiert. Er zeigte, daß damit ein Teil der Befunde an sternförmigen Polymeren, wie sie von W. W. Graessley vorgestellt worden waren, erklärt werden können. In seinem Vortrag stellte P. G. de Gennes einige seiner Vorstellungen über künstliche Muskeln und ihre Kontraktionsgeschwindigkeit vor. Er selbst beurteilte mit einem Lächeln diese seine Ausführungen als „nicht industrierelevant“. D. Mead (Michigan) beschrieb einen empirischen Versuch, Mischungsregeln auf der Basis einer eigens entwickelten Mischungsregel abzuleiten. Diese eigene Mischungsregel setzt physikalische Eigenschaften von Polymeren mit ihrer Molekulargewichtsverteilung in Beziehung. Schließlich berichtete M. Kröger (Berlin) über Ergebnisse von Computersimulationen der Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik zum Thema Rheologie und Struktur linearer wurmförmiger Mizellen. Diese Substanzen scheinen vielversprechend zu sein, um als Modellmaterialien molekulare Theorien der Polymerdynamik zu erproben. Er stellte eine Definition von „Verhakungen“ auf der Basis der mikroskopischen Geometrie linearer Polymerketten vor. Eine Postersitzung rundete das Programm ab.

Nach den Einzelvorträgen befaßte sich eine offene Diskussionsrunde mit der Schnittstelle zwischen Polymerrheologie an der Hochschule und in der Industrie. R. Koopmanns (Dow) vermutete, daß es noch eine ganze Reihe wichtiger Aufgaben gibt, die es in der Polymerphysik anzugehen gilt, wie z. B. das Auftreten von Instabilitäten beim Fließen und die Vorgänge an der Grenzfläche Metall/ Polymer oder Polymer/ Polymer. Er rief zu einer engeren Zusammenarbeit zwischen Hochschule und Industrie auf und schlug vor, daß die Betreuer von Doktorarbeiten solche Themen vergeben, die wenigstens zu den Problemen in der industriellen Fertigung in irgendeiner Beziehung stehen. Dadurch steigen die Fähigkeit des Studenten und auch seine Chancen, später dort einen Arbeitsplatz zu erhalten. Andererseits hob M. Wagner die Zuständigkeit der Universitäten für die universelle Ausbildung hervor.

Während dieser zweitägigen Konferenz gab es Raum für weitere Diskussion. Die Teilnehmer genossen offensichtlich die hübsche Umgebung des Newton Instituts in der altherwürdigen Universitätsstadt Cambridge.

concentrated on the chain stiffness of spiro-copoly-carbonates and M. van Gorp reported the synthesis of controlled branched architectures. Some unusual rheological features were encountered, possibly caused by small amounts of extremely long branched molecules.

The last session on “New Theories” was opened by T. McLeish. In particular, illustrated by computer simulations he showed that the linear response of long chain branched polymers is a combination of the reptation of linear chains (see Figure 1) and the fluctuation of branched chains (see Figure 2) and showed how this could explain some of the results on star-polymers presented by W. W. Graessley. In his talk P. G. de Gennes introduced some ideas about artificial muscles and their contraction speed but, with a smile, he characterized his investigations as of “no industrial relevance”. D. Mead (Michigan) outlined an empirical approach to derive mixing rules based on generic structure of a mixing rule. The mixing rule relates physical properties of polymers to their underlying molecular weight distribution. Finally M. Kröger (Berlin) reported results from nonequilibrium molecular dynamics computer simulations on the rheology and structure of linear wormlike micelles. These show great promise as model materials for testing molecular theories of polymer dynamics. He presented a definition of entanglements based on the microscopic geometry of linear polymer chains. A poster session completed the program.

Following the presentations an open discussion focused on the interface between academic and industrial polymer rheology. R. Koopmanns (Dow) believed that there are a number of very important issues in physics of polymers which still need to be addressed, such as instabilities during flow and the processes at the interface between polymers and metals or polymer/polymer. He called for a closer collaboration between universities and industry and proposed the supervisors of PhD students to select topics which are at least related to problems which occur in industrial processes to increase the students ability – or chance – to change to industry later. On the opposite side M. Wagner pointed out the role of universities for the education in a broad range of fields.

During the two day conference time for more discussions was left. It seemed that all enjoyed the pleasant surroundings of Newton Institute in the ancient university town of Cambridge.

Rh

Rh