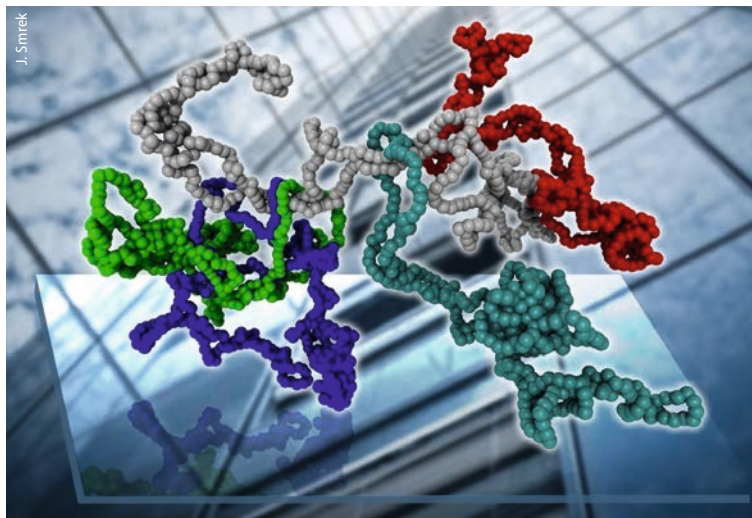


Polymere – viel mehr als nur Plastik

Polymere haben zahlreiche Anwendungen, sind aber auch ein vielseitiges Modellsystem für die Theoretische Physik.

Kurt Kremer



Mehrere verschiedene Ringpolymere sind hier zur Illustration der Konformationen in einer nichtverknöteten Schmelze farbig markiert.

Die Öffentlichkeit nimmt Polymere meist als Plastik für Verpackungen und einfache Gebrauchsgegenstände wahr. Sie haben den Ruf eines Billigmaterials mit vielen Vor- aber auch gravierenden Nachteilen. Das ist jedoch nur ein sehr kleiner Teil der Wahrheit. Aufgrund ihrer vielen technischen und medizinischen Anwendungen ist unser modernes Leben ohne Polymere nicht vorstellbar. Zudem sind viele wichtige Biomoleküle Polymere. Zusätzlich – und das soll hier im Fokus stehen – sind Polymere interessante Modellsysteme für die Physik.

Fangen wir mit einfachen Verpackungen und Gebrauchsgegenständen – also Plastik – an. Diese Materialien sind leicht, widerstandsfähig, wasserfest, haltbar, in guter Näherung gasdicht und preiswert herstellbar. Diese Kombination ermöglicht in vielen Fällen überhaupt erst den Transport verderblicher Güter über große Distanzen. Konventionelles Glas wäre zu empfindlich und schwer, was die Energiekosten des Transports erheblich erhöhen würde. Komplizierte Gehäuse einfacher Geräte oder Formen von Gebrauchsgegenständen sind einfach und kostengünstig herzustellen. Diese Vorteile und die daraus resultierende Haltbarkeit haben allerdings einen hohen Preis: Plastik – oder besser Kunststoff – verrottet praktisch nicht, und Abrieb oder Reste als mikroskopisch kleine Partikel

stehen im begründeten Verdacht, sehr gesundheitsschädlich zu sein. Daher sind eine Reduktion auf wesentliche Anwendungen sowie Forschung zum besseren Recycling dringend notwendig. Letzteres ist aber eher das Feld der Chemie und Verfahrenstechnik, weniger der Theoretischen Physik.

Auch in der Medizin spielen Polymere eine große Rolle – unter anderem für Schläuche, Implantate, Filter etc. Die Halbleiterindustrie nutzt Polymere in vielfältiger Weise, etwa als Trägermaterial. Ein alltäglicher, technisch anspruchsvoller Einsatz ist zum Beispiel der von Polycarbonat (PC) für optische Anwendungen, seien es die Gehäuse von Fahrzeugscheinwerfern oder Brillengläser. PC lässt sich optisch klar herstellen, bleibt bis rund 420 Kelvin im Glaszustand, bevor es sich verflüssigt, und ist ausgesprochen schlagzäh, d. h. nicht spröde. Zudem steigt die Bedeutung von Polymeren mit einer aktiven Funktion (funktionale Polymere) für Anwendungen in biopharmazeutischen Produkten und der (organischen) Elektronik.

Das sind nur einige Beispiele synthetischer Polymere, die unser Leben angenehmer machen. Die Materialforschung beschäftigt sich daher schon sehr lange mit Polymeren. Darüber hinaus bestehen alle Lebewesen neben Wasser zum großen Teil aus Polymeren. Seien es Cellulose, Seide, Proteine oder DNA und RNA – in allen Fällen haben wir es mit Polymeren zu tun. Daher verwundert es nicht, dass Polymere ein wichtiges Thema moderner Biophysik sind. Allerdings ist die Vielfalt riesig, sodass man vonseiten der Theorie keine echte Chance hätte, systematisch beizutragen, wenn für jedes Molekül einzelne theoretische Konzepte nötig wären. Erschwerend kommt hinzu, dass experimentelle Systeme meist amorph und nicht so gut charakterisiert sind wie klassische Kristalle. Es handelt sich also um „schmutzige“ Systeme, die es der Physik erschweren, sich mit ihren Methoden und Denkweisen dem Thema zu nähern.

Polymere und Physik

Was sind Polymere genau, und warum sind sie für die Physik so interessant? Im einfachsten Fall handelt es sich um lange Kettenmoleküle aus identischen Bausteinen. Hermann Staudinger zeigte 1920, dass die damals schon Polymerisation genannte Reaktion wirklich zu Kettenmolekülen führt [1]. Das Molekül besteht aus N Wiederholungseinheiten, den Monomeren, die meist durch chemisch sehr stabile Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen miteinander ver-

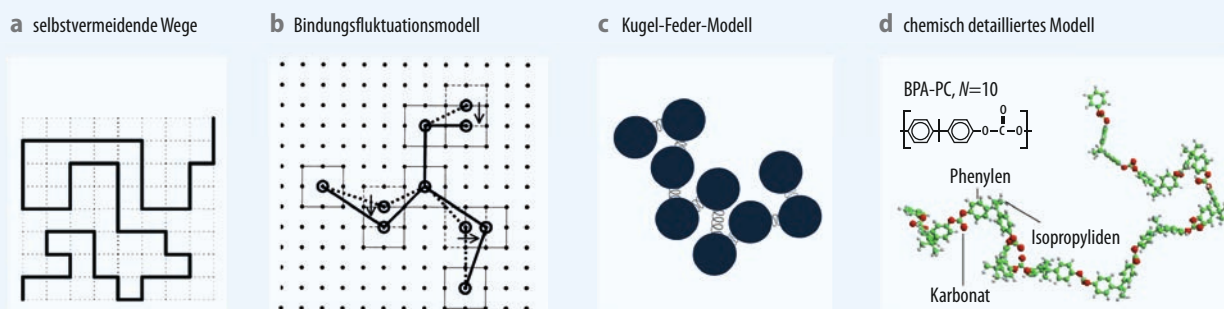


Abb. 1b nach I. Carmesin und K. Kremer, *Macromolecules* 21, 2819 (1988), verwendet mit Genehmigung der American Chemical Society über Copyright Clearance Center

Abb. 1 Die typischen Simulationsmodelle für Polymere reichen von einfachen Gittermodellen bis zu Modellen mit detaillierter Chemie: (a) zeigt selbstvermeidende Wege auf einem Quadratgitter ($d=2$, bzw. kubisches Gitter $d=3$), (b) das Bindungsfuktuationsmodell [16] mit variabler Bindungslänge (auf einem Quadratgitter oder kubischen Gitter), (c) ein Kugel-Feder Modell [17] im Kontinuum und (d) das Bild eines chemisch detaillierten Modells von Polykarbonat. Bei gegebener Dimension d ergibt sich in allen Fällen der gleiche Exponent ν .

knüpft sind. Damit hat die Kette eine Konturlänge von $L = Nl$, wobei l ein Maß für die Größe der Monomere ist. Durch Rotationsfreiheitsgrade der Bindungen kann die Kette sehr viele Konformationen annehmen.

In diesem ersten Bild addiert sich die Kettenentropie S wie die Wechselwirkungsenergie E mit der Umgebung entlang der Kette zu $S \propto E \propto N$ auf. Bei diesen Makromolekülen sind intramolekulare Entropie und intermolekulare Wechselwirkungsenergie gleichbedeutend, während die Bindungsenergie entlang der Kette die Stabilität der Polymere gewährleistet. Die thermische Energie $k_B T$, die bei 300 Kelvin nur $\approx 4,1 \times 10^{-21}$ J beträgt, definiert die ent-

scheidende Energieskala. Dadurch können sehr kleine Änderungen in den Wechselwirkungen dramatische Folgen haben, wie wir später sehen werden.

Aber hat diese einfache Sichtweise Relevanz für reale Polymersysteme? Zwar gab es schon Ansätze der generischen statistischen Beschreibung von Polymeren [2], aber zur Begründung müssen wir in die 1970er- und 1980er-Jahre zurückgehen. Damals war die Statistische Physik im Umbruch: Es ging um die Theorie der Phasenübergänge und kritischen Phänomene (Fisher, Widom, Kadanoff, Wilson und weitere). Feldtheorien entwickelten sich rasant, und Scaling-Konzepte sowie Universalität wurden diskutiert.

$n \rightarrow 0$ -Theorem

Das $n \rightarrow 0$ -Theorem von Pierre-Gilles de Gennes [3] verbindet die Statistik von Polymerkonfigurationen mit kritischen Phänomenen. Wir gehen von einem magnetischen Spin-System mit Hamiltonian $H = -\sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i h s_i$ aus, wobei J die Kopplungskonstante zwischen Nachbarspins s_i, s_j ist und h das magnetische Feld. Jeder Spin hat n Komponenten, also $n = 1$ für das Ising-Modell, $n = 2$ für das xy-Modell usw., mit der Normierung $s^2 = n$. Im Rahmen einer Hochtemperatur-Entwicklung gilt für die Korrelationsfunktion $\Gamma(1, r)$ zwischen zwei Spins am Ort (1) und (r): $\Gamma(1, r) \propto \sum_{N=0}^{\infty} J^N$. Zwei solcher Pfade mit $N = 12$ sind in **Abb. i** gezeigt.

Für dieses Modell bewies de Gennes, dass für den formalen Grenzwert $n \rightarrow 0$ nur selbstvermeidende Wege einen von 0 verschiedenen Beitrag leisten. Kurz gesagt: Kein Weg darf sich kreuzen, d. h. alle Pfade mit Selbstüberschneidungen bekommen das Gewicht 0. In der Nähe des kritischen Punkts des magnetischen n -Vektor-Modells entspricht die verschwindende Magnetisierung der verschwindenden Polymerkonzentration (stark verdünnte Lösung), und die divergierende Suszeptibilität wird durch divergierend lange Korrelationspfade (Self Avoiding Walks) bestimmt. De Gennes zeigte weiter, dass man die inverse Kettenlänge $1/N$ als Abstand vom kritischen Punkt $t = (J - J_c) / J_c$ interpretieren kann; bei $1/N$ und $t = (J - J_c) / J_c$ handelt es sich um konjugierte Variable. D. h. die Statistische Physik einer einzelnen sehr langen Kette entspricht der Statistik entsprechend langer Korrelationspfade im n -Vektor-Modell für $n \rightarrow 0$ nahe J_c .

Die für die Polymerphysik einfachste Größe ist die typische räumliche Ausdehnung der Ketten, also der mittlere quadratische Ende-zu-Ende-Abstand $\langle R^2(N) \rangle$. Dazu existiert eine einfache Mean-Field-Theorie (Flory-Theorie) [2, 4] für die einzelne isolierte Kette, die hervorragende Ergebnisse liefert. In dieser Theorie wird die Balance

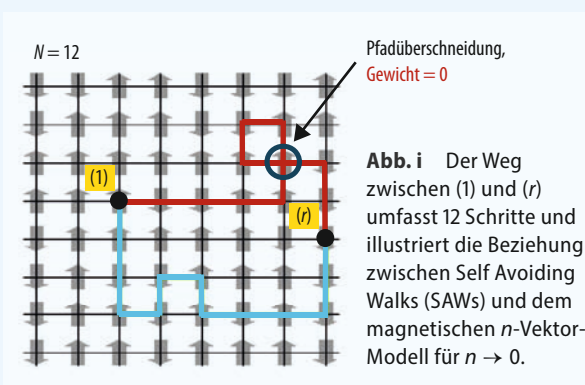


Abb. i Der Weg zwischen (1) und (r) umfasst 12 Schritte und illustriert die Beziehung zwischen Self Avoiding Walks (SAWs) und dem magnetischen n -Vektor-Modell für $n \rightarrow 0$.

zwischen der Entropie der Kette, die sich aus der mittleren Zahl der unterschiedlichen Konfigurationen ergibt, und der mittleren Volumenausschlussenergie, die mit $k_B T$ pro Überlapp angesetzt wird, abgeschätzt. Flory setzte die Kette als Random Walk an. Das führt zu einer Gauß-Verteilung der Kettenenden-Abstände mit mittlerem quadratischen Abstand $\langle R^2(N) \rangle \propto N$. Daraus resultiert ein Entropiebeitrag $S(R)$ in der freien Energie $F(R)$ als Funktion von R von $S = -R^2/N$ (bis auf Konstanten). Die Volumenausschluss-Wechselwirkung $E(R)$ der gesamten Kette kann man aus der mittleren Eigendichte $\Phi = N/R^d$ multipliziert mit der Zahl N der Kettenglieder abschätzen, also $E = N/\Phi = N^2/R^d$ bis auf Konstanten. Minimiert man $F(R) = E - TS$, folgt die Flory-Formel $\nu = 3/(2+d)$. Für $d = 3$ ergibt sich $\nu = 0,6$ im Vergleich zum besten verfügbaren Ergebnis $\nu = 0,58759700(40)$ [6]. Für $d = 2$ ist $\nu = 0,75$ sogar das exakte Ergebnis.

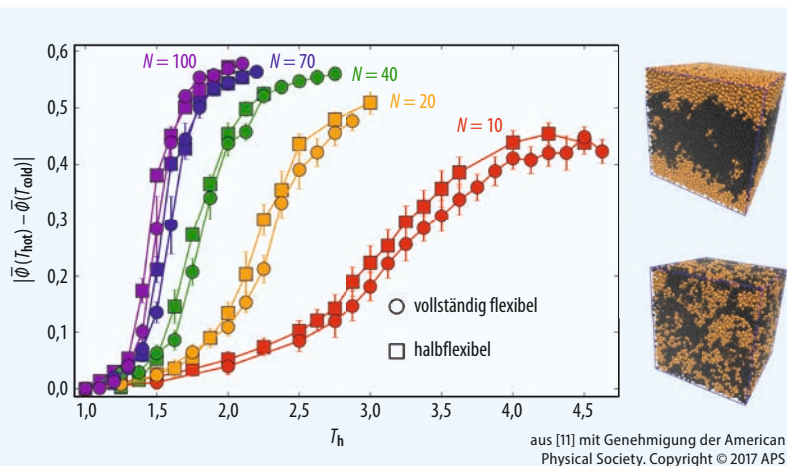


Abb. 2 Der Ordnungsparameter $|\bar{\phi}(T_{\text{hot}}) - \bar{\phi}(T_{\text{cold}})|$ ist gezeigt für Mischungen von Polymeren mit unterschiedlicher Mobilität bzw. Temperaturen [11]. $T_c = 1$ ist in dimensionslosen Größen angegeben. Rechts sind Schnappschüsse einer Komponente in der Simulationsbox in der phasenseparierten (oben) und gemischten (unten) Phase zu sehen. Für die Simulationen wurden periodische Randbedingungen gewählt.

Wilson erhielt für die Theorie der kritischen Phänomene bei Phasenumwandlungen 1982 den Physik-Nobelpreis. Parallel entwickelten Anderson, Edwards und andere die Theorie ungeordneter Systeme (z. B. Spingläser) weiter und verbanden diese mit Polymergelen als ungeordnetes vernetztes System. Genau in dieser Zeit erlebte die Monte-Carlo-Simulation in der Statistischen Physik entscheidenden Aufschwung, insbesondere durch Kurt Binder (Max-Planck-Medaille 1980). Erste Großrechner waren verfügbar (z. B. an der damaligen KFA Jülich), und Monte-Carlo-Simulationen von Spinsystemen waren zentral, um die Theorie kritischer Phänomene zu testen. Der Autor hatte das Glück, in dieser aufregenden Zeit bei Kurt Binder als erster Doktorand an Polymersimulationen arbeiten zu können.

Auch experimentell gab es entscheidende Fortschritte: Die Neutronenstreuung an organischen Materialien (Fischer, Springer, Benoit, Stein, ...) wurde immer wichtiger. Zudem gelang es mittels selektiver Deuterierung, Kontrast zwischen einzelnen Ketten und der Umgebung (z. B. in einer Polymerschmelze) zu erzeugen und so Konforma-

tionen von Ketten zu untersuchen. Trotz all dieser Fortschritte blieb die Bedeutung von Polymeren für die Physik zunächst noch unklar. Das änderte sich 1972 dank einer genialen Idee von Pierre-Gilles de Gennes (Physik-Nobelpreis 1991). Er betrachtete in einem nur anderthalbseitigen Artikel ein magnetisches n -Vektor-Spin-Modell (**Info-kasten** „ $n \rightarrow 0$ -Theorem“) und untersuchte dieses Modell im formalen Grenzwert $n \rightarrow 0$ [3]. Hierbei zeigte er, dass für Korrelationsfunktionen zwischen Spins, die in ihrer Summe bis auf konstante Vorfaktoren die Suszeptibilität ausmachen, nur Pfade beitragen, die keinen Punkt im Gitter doppelt aufsuchen, also selbstvermeidende Wege (self avoiding walks, SAW). Nahe des kritischen Punkts trägt hauptsächlich die Summe langer Korrelationspfade bei, deren Eigenschaften (räumliche Ausdehnung) durch den kritischen Exponenten ν bestimmt sind.

Weiter zeigte er, dass das Inverse der charakteristischen Länge N der Korrelationspfade, also der betrachteten Polymerketten, die am kritischen Punkt divergiert, dem normierten Abstand vom kritischen Punkt $t = (J - J_c)/J_c$ im Magnetanalog entspricht. Dieses Resultat hat grundlegende Konsequenzen für die Polymerphysik und für die Statistische Physik allgemein. Eigenschaften von Polymeren lassen sich wie kritische Phänomene beschreiben. Im Umkehrschluss kann die Statistische Physik von Polymeren zum Studium allgemeiner Fragen kritischer Phänomene dienen. Polymere wurden damit für physikalische Grundlagenforschung interessant. Am einfachsten zu erklären ist das an der Ausdehnung einer Kette $\langle R^2(N) \rangle = AN^{2\nu}$, wobei R der Vektor zwischen dem ersten und letzten Monomer ist. Dieses Gesetz gilt allgemein, und der Exponent ν , der für einfache Random Walks $1/2$ beträgt, hängt nur von der Dimension ab. Er ist der gleiche für einfache Walks auf einem Gitter, für Kugel-Feder-Modelle oder Modelle mit detaillierter chemischer Struktur entlang des Kettenrückgrats (**Abb. 1**).

Das ist aus Sicht der Polymerwissenschaft allerdings nur die halbe Lösung des Problems. Die andere „Hälfte“ steckt im Vorfaktor A , hinter dem sich die „gesamte Chemie“ verbirgt. Je größer der Volumenausschluss der Monomere oder je steifer die Kette, umso größer ist A . Ähnliches gilt nicht nur für die Kettenausdehnung, sondern auch für viele relevante statische und dynamische Größen. Die beiden Möglichkeiten, Polymereigenschaften zu beeinflussen, nämlich über die Kettenlänge oder über den Vorfaktor A , sind vergleichbar wichtig und machen die Vielfalt polymerer Materialien aus. Daher ist es oft notwendig, Multiscaling-Ansätze zu verfolgen, nämlich durch systematische Verbindung lokaler, insbesondere energiedominierter Größen mit den großskaligen Konformationsfluktuationen. Diesen Ansatz, der z. B. für die Polymerelektronik und Biophysik gleich wichtig ist, verfolgen wir in Mainz seit vielen Jahren.

Aktuelle Beispiele

Im Folgenden möchte ich an zwei Beispielen erläutern, wie Computersimulationen einfacher Modelle auch heute noch dazu dienen, interessante Fragen der Statistischen Physik zu untersuchen. Dass das möglich ist, geht auf die oben er-

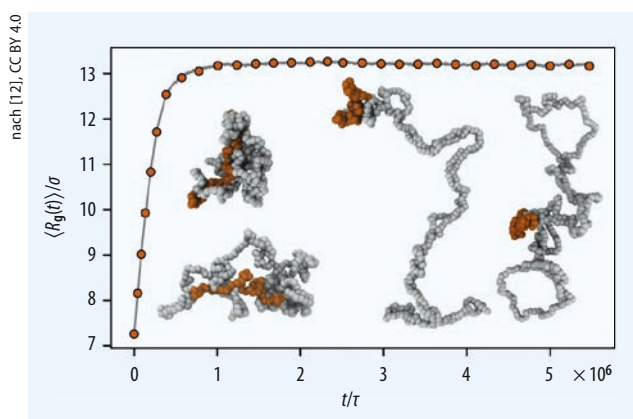


Abb. 3 Das Bild illustriert die zeitliche Veränderung der Konfiguration von zwei Ringen, nachdem der Temperaturunterschied in der Simulation eingeschaltet wurde.

läuterten Konzepte zurück. Insbesondere in der Biophysik spielen aktive, durch Energiezufuhr und Dissipation getriebene Systeme eine wichtige Rolle. Große Biomoleküle „konsumieren“ ATP und führen eine Funktion aus, etwa eine Bewegung. Das sind sehr komplexe Vorgänge, sodass es naheliegt, einfache Modelle zu konstruieren und zu untersuchen. Ein Beispiel wäre, Aktivität durch verstärkte thermische Anregung im Vergleich zur Umgebung darzustellen. Bezogen auf das passive Umfeld kann man das auf eine höhere Temperatur T_{hot} und über die Relation $D \propto k_B T$ auf unterschiedliche Diffusionskonstanten abbilden. Ein solches Problem haben Alexander Y. Grosberg und Jean-François Joanny 2015 für einfache Partikel untersucht [8]. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass es bei einem effektiven Temperaturunterschied $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} > 17 + 12\sqrt{2} \approx 34$ zu einer Entmischung von heißen und kalten Teilchen kommen sollte. Erwin Frey und Mitarbeiter testeten das erfolgreich mit einer Simulation für $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} = 1000$ [9]. So schön das Ergebnis ist, der Mindestfaktor 34 macht es experimentell z. B. im Bereich der Biophysik, die sich nahe der Raumtemperatur abspielt, irrelevant. Doch für Polymere ist diese Frage ganz anders zu beantworten.

Wie der **Infokasten** „Mischung“ zeigt, sind chemisch nur leicht unterschiedliche Polymere notorisch sehr schwer mischbar. Was technologisch ein großes Problem ist, hat hier entscheidende Vorteile, wie das Beispiel einer Polymerschmelze der Dichte Φ eines einfachen Kugel-Feder-Modells mittels Molekulardynamik-Simulationen zeigt. Dabei hat die eine Hälfte der Ketten eine hohe Temperatur T_{hot} und die andere Hälfte die kältere Temperatur T_{cold} . Der einzige Unterschied zwischen den beiden Komponenten im System besteht in der unterschiedlichen thermischen Bewegung der Kugeln, deren mittlere quadratische Geschwindig-

keit nach dem Gleichverteilungssatz durch $k_B T$ bestimmt ist. Die Temperaturen werden über einen Langevin-Thermostat eingestellt. Als lokaler Ordnungsparameter dient der lokale Dichteunterschied $|\Phi_{\text{hot}} - \Phi_{\text{cold}}|$. Die Kettenlängen variieren zwischen $N = 10$ und $N = 200$, mit jeweils insgesamt $M = 1000$ Ketten in der Simulation. In einer solchen Nichtgleichgewichtssituation sind die etablierten Monte-Carlo-Verfahren aus den Gleichgewichtssimulationen nicht anwendbar. Die kleine Systemgröße ist somit dadurch bedingt, dass man der dynamischen Veränderung der Konformationen folgen muss. Schon bei $N = 100$ liegt der kritische Faktor $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}}$ nur noch bei etwa 1,4 (**Abb. 2**) [11].

Detaillierte Analysen unterstreichen, dass die Phasenseparation der oft untersuchten Entmischung konventioneller synthetischer Polymere sehr ähnlich ist. Vergleicht man die dabei untersuchten Kettenlängen mit typischen Biopolymeren, erscheint es möglich, dass ähnliche Effekte auch bei der Liquid-Liquid-Phasenseparation, die in der Zellbiophysik intensiv diskutiert wird, eine Rolle spielen.

Zudem stellt sich die Frage nach der Bedeutung für die Dynamik. In ihrer thermischen Bewegung sind Polymere eingeschränkt, da sich die Ketten nicht gegenseitig durchschneiden können. Lange Ketten bewegen sich nur entlang ihrer vergrößerten Kontur (Reptationsmodell [10]). Liegen Ketten kollabiert in einer Schmelze vor, ist dieser Zustand langlebig und kann nur sehr schwer relaxieren. Bei Homopolymeren sind im vorliegenden Fall keine signifikanten Effekte für die Dynamik zu erwarten, während das bei Block-Copolymeren anders ist. Ein Diblock-Copolymer besteht aus zwei Blöcken unterschiedlicher Monomere – hier also ein Block mit hoher und einer mit niedriger Mobilität. Interessant ist das für Ringpolymere, deren nichtverknottete Schmelzen im Zusammenhang mit DNA-Territorien im

Mischungen

Im Rahmen der Flory-Huggins-Mean-Field-Theorie kann man die freie Energie einer Polymermischung der Gesamtdichte $\Phi_A + \Phi_B = 1$ aus Ketten der Sorten A und B, die der Einfachheit halber die gleiche Länge N haben sollen, schreiben [4, 5]: $F/k_B T = \Phi_A \ln \Phi_A / N + (1 - \Phi_A) \ln(1 - \Phi_A) / N + \Phi_A (1 - \Phi_A) \chi_{\text{eff}}$. Die ersten beiden Terme sind die Translationsentropie der Ketten und der letzte beschreibt die Wechselwirkungsenergie. Der einzige prinzipielle Unterschied zur oft beschriebenen spinodalen Entmischung von Legierungen besteht in dem Vorfaktor $1/N$ der Entropien. Die Grundannahme ist, dass die möglichen Konfigurationen der Ketten in der gemischten und der separierten Phase in erster Näherung gleich sind (**Abb. ii**), d. h. mögliche Änderungen der Intrakettenentropie spielen keine Rolle.

Für die Phasenseparation gilt es, die Translationsentropie ($O(k_B T)$) der Kette zu überwinden. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung benachbarter Kontakte gleicher Ketten $\chi_{AA} = \chi_{BB} = \chi$ ist, folgt für die effektive Mean-Field-Wechselwirkung $\chi_{\text{eff}} = \chi_{AB} - \chi$. Der Term χ_{AB} ist im Normalfall (Van-der-Waals-Abstoßung) positiv. Damit ergibt sich für den kritischen Punkt der Phasenseparation ($\partial^2 F / \partial \Phi_A^2 = \partial^3 F / \partial \Phi_A^3 = 0$) ein Wert $\chi_{\text{eff, crit}} = 2/N$. Dieses Gesetz wurde in aufwändigen Computersimulationen und Neutronenstreuung an protoniertem und partiell deuteriertem Polystyrol bestätigt. Langkettige Polymere unterschiedlicher Chemie sind fast nicht mischbar – es sei denn, es gibt spezifische Wechselwirkungen wie ionische Bindungen, die das Vorzeichen von χ_{AB} ändern [5].

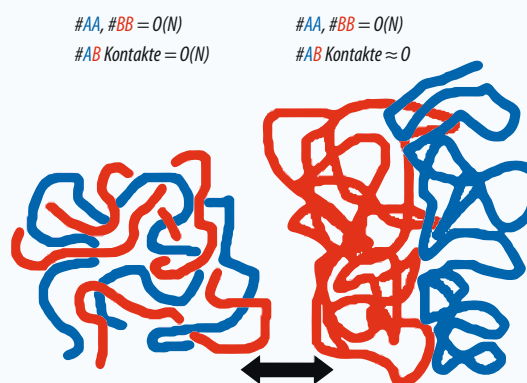


Abb. ii Die Grundannahme bei der Phasentrennung in Mischungen ist, dass die Kettenkonfigurationen in den gemischten und getrennten Phasen gleich sind. Da bei langen Ketten komplizierte Verknäuelungen auftreten, kann die (Ent-) Mischung im Experiment oder in der praktischen Anwendung sehr lange dauern.

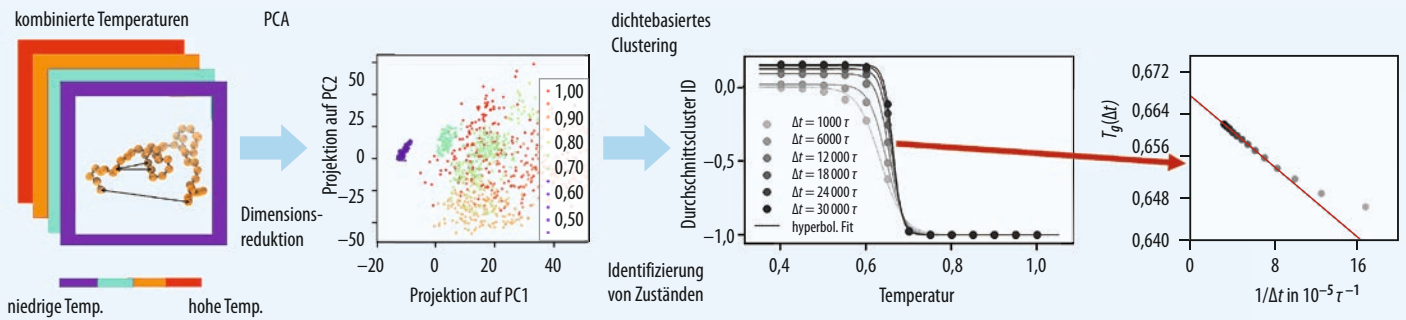


Abb. 4 Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) dient dazu, die Glasübergangstemperatur zu identifizieren. Die Kettenkonfigurationen für die PCA stammen aus der simulierten dichten Schmelze. Die Extrapolation zur Glasübergangstemperatur ist exzellent (vgl. Haupttext).

Zellkern als einfachstes Modellsystem diskutiert wurden [15]. Nichtverknötet bedeutet hier, dass man die Ringe mittels Konfigurationsänderungen separieren kann, ohne sie zu durchschneiden. Sie sind also nicht topologisch verlinkt. In Schmelzen nichtverknöteter Ringpolymere kollabieren diese, d. h. $\langle R^2(N) \rangle \propto N^{2/d}$, und bilden Territorien aus.

Was passiert, wenn eine solche Schmelze aus Diblock-Copolymeren besteht, bei denen ein Block durch Energiezufuhr eine viel höhere Diffusivität aufweist? Diese Frage wird durch die Untersuchung einer äquilibrierten Schmelze nichtverknöteter Ringpolymere der Kettenlänge $N = 400$, bei denen ein Block von 50 Monomeren eine höhere Temperatur von $T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} = 3$ besitzt, näher beleuchtet. Nach Einschalten des Temperaturunterschieds friert das gesamte System nach anfänglicher Diffusion der Ketten ein [12]. Die schnelleren Blöcke ziehen die Ringe als mehr oder weniger ausgestreckten Doppelstrang regelrecht hinter sich her und erzeugen eine Mikrophasenseparation. Hierbei können sie sich allerdings so verhaken (ohne Ketten zu durchschneiden!), dass das gesamte System festgezurr wird und sich ein aktives topologisches Glas bildet (**Abb. 3**). Trennt man den kälteren Block in der Mitte durch, lösen sich diese Verknötungen auf. Der heißere „Kopf“ zieht die beiden Kettenenden durch die Schmelze. Neben weiteren systematischen Rechnungen zu solchen Systemen gibt es Versuche, diese Situationen experimentell zu realisieren.

Polymere können sowohl kristallin als auch amorph vorliegen. Jeder kennt die knisternde Polyethylenfolie, die einen hohen Anteil kristalliner Bereiche hat. Die meisten Polymere sind allerdings amorph und existieren bei Raumtemperatur als Glas. Die Natur des Glasübergangs ist trotz sehr intensiver Forschung immer noch nicht abschließend geklärt. Im Zentrum des Interesses stehen dabei sogenannte fragile Glasformer, bei denen die Relaxationszeiten τ oder die Viskosität η dem Vogel-Fulcher-Tamann-Gesetz folgen: $\eta = A_0 \exp[B_0/(T - T_0)]$. Technisch ist der Glasübergang oft als der Punkt definiert, bei dem die Viskosität 10^{11} Poise erreicht. Physikalisch gibt es andere Methoden der Bestimmung (Änderung der Dichte als Funktion der Temperatur, Stufe in der spezifischen Wärme, Spektroskopie ...), die aber nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen führen. T_0 beschreibt die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten, das sich im sogenannten Angell-Plot [13] deutlich zeigt. Bei fragilen Glasbildnern, zu denen die meisten Poly-

mere gehören, reduziert sich die Viskosität oberhalb der Glasübergangstemperatur besonders schnell. Diese Veränderung liegt im Fokus aktueller Forschung, ist aber auch technologisch extrem wichtig. Im Experiment und in der Simulation ist dabei zu beachten, dass die gefundene Glasübergangstemperatur von der Kühlrate abhängt.

Polymere sind auch interessante Modellsysteme zum Studium des Glasübergangs, da z. B. die lokale Packung anders ist als bei kolloidalen Gläsern. Um den Glasübergang in Polymerschmelzen zu untersuchen, kam ein angepasstes Kugel-Feder-Modell zum Einsatz, bei dem die Kettenausdehnung wie im Experiment praktisch nicht von der Temperatur abhängt. Um Effekte der Kühlrate zu vermeiden, fanden alle Simulationen mit der gleichen Kühlrate statt. Das resultiert in einer kettenlängenunabhängigen ($N \geq 50$) Glasübergangstemperatur von etwa $T_g \approx 0,66\epsilon$ [14], wobei ϵ die Energieskala des Modells darstellt.

Lässt sich der Glasübergang auch mittels maschinellem Lernen identifizieren, vielleicht gar mit neuen Erkenntnissen? Während des Abkühlens erfolgten parallel immer wieder Simulationen bei fester Temperatur, deren Ergebnisse für eine PCA (Principal Component Analysis) genutzt wurden. Deskriptoren für diese Analyse waren die zeitliche Entwicklung interner Abstände der Polymere. Die beiden größten Eigenwerte der aus den Deskriptoren gebildeten Korrelationsmatrix streuen oberhalb T_g breit, im Glaszustand liegen sie aber eng beieinander. Das ist vielleicht nicht überraschend, da sich im Glaszustand nicht mehr viel verändert und eher eine Bestätigung, dass die PCA sinnvolle Ergebnisse erzielt. Interessant ist dies für moderne Clusteranalysen der Eigenwerte im höherdimensionalen Raum (hier $d = 4$) zur Klassifizierung der Eigenwertcluster, die zwischen glasartig und nicht glasartig unterscheiden. Wenn man die so gefundene Übergangstemperatur gegen $1/\delta t$ aufträgt, wobei δt die Länge der kurzen Simulationsläufe bei fester Temperatur ist, ergibt sich eine Gerade mit exzellenter Extrapolation zur vorher gefundenen Glasübergangstemperatur (**Abb. 4**). Ein solches Verhalten erinnert an Phasenübergänge, ist aber noch kein Beweis dafür. Bei den Deskriptoren zeigt sich, dass einzelne, räumlich nicht korrelierte Ausreißer das Signal dominieren. Hier entwickeln sich gerade neue Ansätze, um den Glasübergang zu studieren.

Nachdem sich die klassische Polymerforschung aufgrund der großen Vielfalt der unterschiedlichen synthe-

tischen Polymere und der breiten Anwendungen in den letzten Jahren stark Richtung Technologie entwickelt hat, nimmt die Bedeutung funktionaler Systeme und biologischer Polymere bzw. daraus abgeleiteter Polymere auch für die physikalische Forschung weiter zu. Das reicht von der Polymerelektronik bis zu künstlichem Peptidsequenzen. Experimentell sind fast alle vorhandenen Systeme nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern in einem lokalen Minimum der freien Energie oder sie werden permanent angetrieben wie in der Biologie. Zusätzlich liegen oft intra- und intermolekular betrachtet Vielkomponentensysteme vor, die es fraglich erscheinen lassen, ob und wie bekannte theoretische Konzepte tragen. Schon diese wenigen Beispiele aus der „Soft Matter Physics“ zeigen, dass wir vor vielen grundsätzlichen und spannenden Herausforderungen stehen – gerade auch für die Theoretische Physik.

*

Ich bedanke mich bei B. Dünweg und H.-P. Hsu für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

- [1] H. Staudinger, Berichte der deutschen Chem. Ges. **53**, 1073 (1920)
- [2] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press 1953
- [3] P. G. de Gennes, Phys. Lett. **38A**, 339 (1972)
- [4] P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press 1979
- [5] M. Rubinstein und R. H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press 2003
- [6] N. Clisby und B. Dünweg, Phys. Rev. E **94**, 052102 (2016)
- [7] K. Kremer und K. Binder, Comp. Phys. Rep. **7**, 259 (1988)
- [8] A. Y. Grosberg und J. F. Joanny, Phys. Rev. E **92**, 032118 (2015)
- [9] S. N. Weber, C. A. Weber und E. Frey, Phys. Rev. Lett. **116**, 058301 (2016)
- [10] M. Doi, S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press 1986
- [11] J. Smrek und K. Kremer, Phys. Rev. Lett. **118**, 098002 (2017)
- [12] J. Smrek et al., Nat. Comm. **11**, 26 (2020)
- [13] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids **131**, 13 (1991)
- [14] A. Banerjee et al., ACS Macro Lett. **12**, 679 (2023)
- [15] J. D. Halverson et al., Rep. Prog. Phys. **77**, 022601 (2014)
- [16] I. Carmesin und K. Kremer, Macromolecules **21**, 2819 (1988)
- [17] K. Kremer und G. S. Grest, Phys. Rev. A **33**, 362812 (1986)

Der Autor

DPG / Simon Geiger



Kurt Kremer promovierte an der Universität zu Köln. Nach Postdoc-Jahren an der KFA Jülich und bei Exxon Research habilitierte er sich 1988 an der Universität Mainz. Seit 1995 ist er wissenschaftliches Mitglied und Direktor am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Neben weiteren Auszeichnungen erhielt er 2011 den American Physical Society Polymer Physics Prize, 2022 den International Award of the Society of Polymer Science

Japan, 2024 den Bernie Alder CECAM Prize sowie 2024 den Hermann-Staudinger-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Prof. Dr. Kurt Kremer, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz

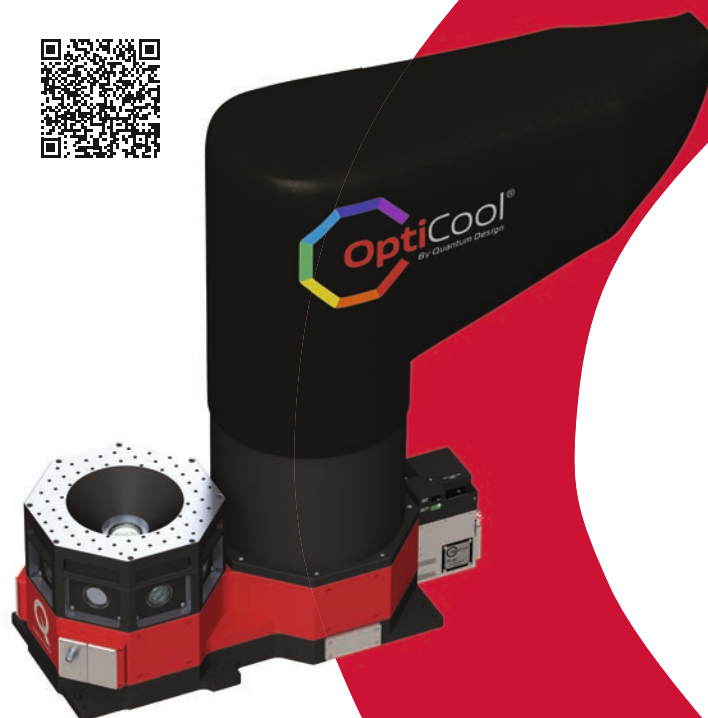


OptiCool®

7 Tesla and Vector Magnet Optical Cryostat

We put the sample volume into the heart of your optical environment

- 1.7 K cryostat
- Superconducting split-coil or vector magnet
- Nanometer vibrations
- Large-sample volume
- Mountable on optical table
- Cryogen-free



qd-europe.com