

# Untersuchung des mikromechanischen Verhaltens von Polyethylen mittels vergrößerter Molekulardynamik Simulationen

von

Dirk Grommes

aus Bonn

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften  
Universität Koblenz

Gutachter:

Prof. Dr. Dirk Reith  
Prof. Dr. Wolfgang Imhof

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Dirk Reith  
Prof. Dr. Wolfgang Imhof  
Prof. Dr. Christian Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 29. August 2024



Für Thilo.

*„Die Erde ist ein Irrenhaus. Dabei könnte das bis heute erreichte  
Wissen der Menschheit aus ihr ein Paradies machen.“*

Joseph Weizenbaum



# Auflistung der Fachbeiträge in dieser Dissertation

Diese Dissertation basiert auf vier Beiträgen (Kapitel 2 bis 5), die in wissenschaftlichen Fachzeitschriften mit Peer-Review-System veröffentlicht worden sind. Die Beiträge wurden von Co-Autoren mitverfasst. Mein Eigenanteil zu jedem Artikel ist zu Anfang des jeweiligen Kapitels aufgeführt. Die bibliographischen Details der Fachbeiträge inklusive aller Autoren sind wie folgt:

## Kapitel 2

D. Grommes, D. Reith. „Determination of Relevant Mechanical Properties for the Production Process of Polyethylene by Using Mesoscale Molecular Simulation Techniques“. In: *Soft Materials* 18 (2020), S. 242–261.

## Kapitel 3

D. Grommes, M. R. Schenk, O. Bruch, D. Reith. „Investigation of Crystallization and Relaxation Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems After Uniaxial Stretching“. In: *Polymers* 13 (2021), 4466.

## Kapitel 4

D. Grommes, M. R. Schenk, O. Bruch, D. Reith. „Initial Crystallization Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems After Uni- and Biaxial Stretching in Blow-Molding Cooling Scenarios“. In: *Polymers* 14 (2022), 5144.

## Kapitel 5

D. Grommes, O. Bruch, D. Reith. „Mimicking Polymer Processing Conditions on the Meso-Scale: Relaxation and Crystallization in Polyethylene Systems After Uni- and Biaxial Stretching“. In: *Molecules* 29 (2024), 3391.

## Weitere relevante Veröffentlichungen

### Eigene Vorträge

D. Grommes, O. Bruch, J. Geilen. „Investigation of the Influencing Factors on the Process Dependent Elasticity Modulus in Extrusion Blow Molded Plastic Containers for Material Modelling in the Finite Element Simulation“. Regional Conference 2015 of the Polymer Processing Society PPS, Graz, Österreich, 21.–25.9.2015.

D. Grommes, D. Reith. „Bestimmung der dehnraten- und temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften von Polyethylen durch Computersimulationen auf mesoskopischer Ebene“. Thermodynamik-Kolloquium, Duisburg, 30.9.–2.10.2019.

D. Grommes, M. R. Schenk, O. Bruch, D. Reith. „Microstructure in Highly Stretched Polyethylene Systems“. International Workshop on Molecular Modeling and Simulation, Frankfurt am Main, 2.–3.3.2023.

### Co-Autorenschaften in Beiträgen in Fachzeitschriften mit Peer-Review-System

P. Michels, D. Grommes, A. Oeckerath, D. Reith, O. Bruch. „An Integrative Simulation Concept for Extrusion Blow Molded Plastic Bottles“. In: *Finite Elements in Analysis and Design* 165 (2019), S. 69–78.

P. Michels, B. Evers-Dietze, D. Grommes, E. Ramakers van Dorp, C. Dresbach, D. Reith, O. Bruch. „Anisotropic Process Dependent Shrinkage and Thermal Expansion of Extrusion Blow Molded Parts“. Manuskript in Vorbereitung.

### Posterbeiträge auf wissenschaftlichen Veranstaltungen

D. Grommes, O. Bruch, J. Geilen, D. Reith. „Ressourceneffiziente Optimierung von Hohlkörpern aus Kunststoff mittels Multiskalensimulation“. Vortragsveranstaltung der Fachgruppe Ressourcen des Graduierteninstitutes NRW, Bochum, 16.3.2017.

D. Grommes. „Molekulardynamik Simulation des Kristallisationsverhaltens von Polyethylen“. Tag der Forschung der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, 10.12.2021.

D. Grommes, D. Reith. „Molekulardynamik Simulation von biaxial verstrecktem Polyethylen“. Tag der Forschung der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, 21.6.2023.

# Zusammenfassung

Bei der Entwicklung von Kunststoffbauteilen kommen in kontinuierlich zunehmendem Maße Simulationen zum Einsatz. Vor dem Hintergrund von steigenden Produktanforderungen als auch dem unausweichlichen Zwang zur Schonung von Ressourcen ist der erweiterte Einsatz von Simulationswerkzeugen wichtiger Teil des Lösungsweges. Zu den nutzbaren, aber in Bezug zu Realprozessen bisher wenig eingesetzten Methoden gehört die Molekulardynamik Simulation. Auf Grundlage dieser Methode können auf mikroskopischer Ebene die tatsächlichen physikalischen Abläufe, die bei der Verarbeitung von Kunststoffen im Prozess auftreten, sichtbar gemacht werden. In dieser Arbeit wird beleuchtet, wie Randbedingungen in Anlehnung an den Extrusionsblasformprozess den Werkstoff Polyethylen auf mikroskopischer Ebene beeinflussen. Hierzu wird ein mesoskopisches Modell (Coarse-Graining) zur Beschreibung des Polymers genutzt. Dieses Modell wird durch die Bestimmung von Materialkennwerten verifiziert. Es wird der uniaxiale Zugversuch auf der Mikroskala modelliert, um Größen wie beispielsweise Elastizitätsmodul, Streckspannung oder Querkontraktionszahl zu ermitteln. Ebenso werden thermische Kenngrößen, insbesondere zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens, bestimmt. Ziel dieser Untersuchungen ist, Effekte, die bei dynamisch ablaufenden Dehnungs- bzw. Kristallisationsvorgängen stattfinden, mikroskopisch zu beobachten und zu quantifizieren. Die ermittelten Kennwerte liegen insbesondere für die thermischen Größen in dichter Nähe zu experimentellen Daten. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wird qualitativ mit guter Übereinstimmung mit dem realen Verhalten wiedergegeben. Die kurze Zeitskala, auf der sich die Simulationsmodelle befinden, hat jedoch mikromechanisch extremeres Verhalten zur Folge, als makroskopisch beobachtet wird. Durch Erweiterung der Modelle werden biaxiale Verstreckvorgänge, wie sie im Extrusionsblasformprozess beispielsweise während des Aufblasens des Vorformlings auftreten, nachgebildet. Die Betrachtung verschiedener Abkühlbedingungen, insbesondere unter Formzwang, ist in Anlehnung an den Realprozess weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen. Die Analyse der biaxial verstreckten Modelle offenbart, dass Entschlaufungsvorgänge während des Verstreckens die weitere Entwicklung der Polymersysteme dominieren. Es gelingt, die Dynamik von Kristallisationsvorgängen in Abhängigkeit von Verstreckgrad und Abkühlbedingungen durch unterschiedliche Größen (Verteilung von Verschlaufungspunkten, lokale Orientierungen) zu quantifizieren. Die erzielten Resultate zeigen auf, dass es mittels vergrößerten Molekulardynamik Simulationen möglich ist, das mikromechanische Verständnis von Vorgängen, die bei der Verarbeitung von Kunststoffen auftreten, signifikant zu erweitern.

## Summary

During the development phase of plastic components, simulations are being used to an increasing extent. Against the background of product requirements and the inevitable necessity of conserving resources, the expanded use of simulation tools is an essential part of the solution. Among available methods, but so far underutilized with respect to real-life processes, is the molecular dynamics simulation. By the use of this method it is possible to visualize the physical processes occurring on the microscopic level, as e.g. those that arise during plastics processing. This thesis examines how boundary conditions, which mimic the extrusion blow molding process, affect the behavior of polyethylene on the microscopic level. A mesoscopic model (coarse-graining) is applied to describe the polymer. Initially, this model is verified by determining material properties. The uniaxial tensile test is modeled on the micro-scale to identify parameters such as the elastic modulus, yield stress, and Poisson's ratio. Additionally, thermal properties, particularly those characterizing the crystallization behavior, are identified. The objective of these investigations is the microscopic observation and quantification of effects that occur during dynamic stretching and crystallization processes. The calculated properties show good agreement with the experimental data, especially regarding the thermal parameters. Qualitatively, the stress-strain behavior is reproduced in alignment with experimentally observed results. However, the short time scale of the simulation models leads to micromechanical behavior that is more extreme than what is monitored on a macroscopic level. By extending the simulation models, biaxial stretching processes are simulated. These stretching processes resemble the situation during the inflation of the parison in the extrusion blow molding process. The examination of various cooling conditions, particularly by the use of mold constraints, is another focus of the investigations. The analysis of the biaxially stretched simulations reveals that disentanglement processes during stretching dominate the further development of polymer systems. It is possible to quantify the dynamics of crystallization processes depending on the degree of stretching and cooling conditions through various parameters (distribution of entanglement points, local orientations). The results indicate that coarse-grained molecular dynamics simulations are able to significantly enhance the micromechanical understanding of local events occurring during plastic processing.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Verfahrensspezifische Hintergründe .....	2
1.2	Problemstellung .....	5
1.3	Methoden .....	8
1.3.1	Von der Mikro- zur Makroskala .....	9
1.3.2	Molekulardynamik Simulation .....	13
1.3.3	Coarse-Graining .....	17
1.3.4	Vergrößertes Polyethylen Modell .....	20
1.3.5	Equilibrierung von Polymersystemen .....	23
1.3.6	Eingesetzte Simulationssoftware .....	24
1.4	Zielsetzung .....	25
1.5	Aufbau der Arbeit .....	26
<b>2</b>	<b>Publikation 1</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>Publikation 2</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>Publikation 3</b>	<b>71</b>
<b>5</b>	<b>Publikation 4</b>	<b>86</b>
<b>6</b>	<b>Gesamtdiskussion der Resultate</b>	<b>101</b>
6.1	Equilibrierungsprozedur .....	102
6.2	Ermittlung mechanischer und thermischer Kennwerte .....	108
6.3	Effekte von Verstreckvorgängen in der Schmelze auf die Mikrostruktur	120
6.3.1	Uniaxiale Verstreckvorgänge .....	121
6.3.2	Biaxiale Verstreckvorgänge .....	126
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>152</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>154</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>160</b>

Anhang	161
I Details zur Equilibrierungsprozedur	162
II Ergänzende Resultate zum Kristallschmelzvorgang	166
III Posterbeitrag 1	169
IV Posterbeitrag 2	170
V Posterbeitrag 3	171
Danksagung	172
Eigenständigkeitserklärung	174

# 1 Einleitung

Kunststoffe sind als Verpackungsmaterial im Konsumer- wie auch im industriellen Einsatzbereich unverzichtbar. Ihre einfache und kostengünstige Verarbeitbarkeit macht sie zum vielseitigen Einsatzprodukt, das einer großen Bandbreite von Anforderungen genügt [1]. So sind extrem dünnwandige Produkte zum Schutz respektive der Haltbarkeitssteigerung von Lebensmitteln in extrem hohen Stückzahlen im täglichen Umlauf. Andere, industrielle Verpackungsartikel schützen neben dem Verpackungsinhalt zusätzlich die Umwelt, wenn beispielsweise standardisierte Intermediate Bulk Container (IBC) zum Transport von Chemikalien verschiedenster Art eingesetzt werden.

Für das Jahr 2022 wurde die weltweit produzierte Menge an Kunststoffen auf 400,3 Millionen Tonnen geschätzt, wovon 58,7 Millionen Tonnen in Europa erzeugt worden sind [2]. In der europäischen Union fällt der überwiegende Kunststoffverbrauch mit 39 % (2022) im Verpackungssektor an [2]. In Deutschland zeigt sich mit 29,9 % (2023) ein geringerer Anteil dieses Bereiches [3]. Aus dem dennoch hohen Anteil des Verpackungssektors am Gesamtverbrauch folgt für die Situation in Deutschland, dass zu 44,6 % typische Verpackungskunststoffe wie Polyethylen (PE) (27,7 %) und Polypropylen (PP) (16,9 %) 2021 verarbeitet worden sind [4].

Trotz aller Vorteile, die Kunststoffe beim Einsatz als Verpackungsmaterial besitzen, ist die Materialklasse der Kunststoffe vor dem Hintergrund der verursachten Umweltprobleme zunehmend in die Kritik geraten. Sowohl in der allgemeinen Medienlandschaft [5, 6] wie auch im wissenschaftlichen Umfeld [7–9] findet hierzu ausgiebiger Diskurs statt. Dennoch werden Kunststoffe auf absehbare Zeit unseren Alltag durchgängig begleiten. Seitens der Europäischen Kommission („Kunststoffstrategie 2018“ [10]) wird für die Zukunft ein stärker kreislauforientiertes Wirtschaftssystem angestrebt. Der recyclingfähigen Auslegung von Kunststoffverpackungen kommt hierbei große Bedeutung zu. Darüber hinaus steht die Entwicklung biobasierter Kunststoffe im allgemeinen Fokus der Betrachtung [11, 12]. Abseits dieser beiden Entwicklungen gilt, dass bereits das Produkt selbst so ressourcenschonend wie möglich herzustellen ist. Im Kern bedeutet dies (a) einen möglichst energie-sparenden Herstellungsprozess anzustreben, (b) das Produkt so leicht wie möglich auszulegen.

Aus den dargelegten Entwicklungen folgt, dass die Auslegung von Kunststoffbauteilen Ingenieure vor kontinuierlich schwieriger werdende Herausforderungen stellt.

Sowohl der Herstellprozess als auch das Produkt sind simultan zu optimieren [13, 14]. Um diesen Herausforderungen gerecht zu werden, ist der Einsatz rechnergestützter Entwicklungstools, beispielsweise auf Basis der Finite-Elemente-Methode (FEM), längst Stand der Technik [14–17]. Trends hinsichtlich der Anwendung von Ansätzen aus den Bereichen des Machine Learning und der künstlichen Intelligenz zeichnen sich in vielfältiger Weise ab [18–21]. Zusätzlich bieten multiskalige Simulationsansätze hoch attraktive Möglichkeiten das Produkt vom Molekül bis zum tatsächlichen Bauteil auszulegen [22–25].

### 1.1 Verfahrensspezifische Hintergründe

Aus der Vielzahl an etablierten Kunststoffverarbeitungsverfahren hat die vorliegende Arbeit das Extrusionsblasformen als praxisbezogenen Hintergrund. Dieses Verfahren ist dazu geeignet, Kunststoffhohlkörper in einer großen Bandbreite an Variationen zu produzieren (Abbildung 1.1). So bedient das Extrusionsblasformen neben dem Themenfeld der Verpackungsartikel auch den Bereich sogenannter technischer Teile wie beispielsweise Luftführungen für die Verwendung im Automotive Sektor [26–29].

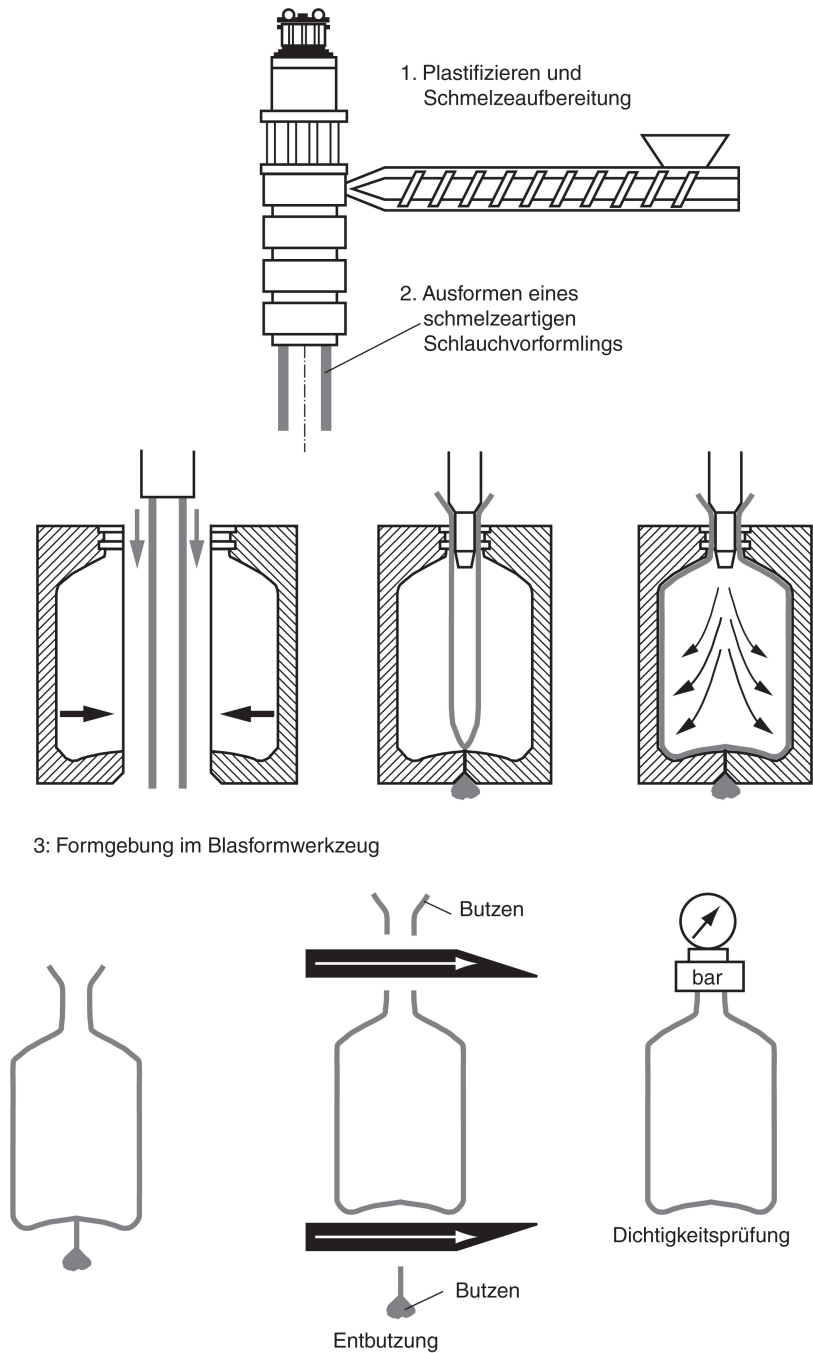


**Abbildung 1.1** Zusammenstellung typischer Blasformartikel: (a) Konsumerartikel (Flaschen verschiedenster Gestalt und Funktion), (b) Kanister, (c) Industrieverpackungen (L-Ring Fässer, Palette, IBC etc.) [30]

Das Extrusionsblasformen zeichnet sich durch seine große geometrische Gestaltungsfreiheit hinsichtlich fertiger Produkte aus. Zusätzlich wird ein breiter Bereich an herstellbaren Volumina (von Millilitern bis über 10.000 Liter) abgedeckt. Die Kombination dieser Eigenschaften verleiht dem Verfahren eine hohe wirtschaftliche Relevanz am Markt [27]. Zu unterscheiden ist das Extrusionsblasformen von verwandten Verfahren wie dem Streckblasformen, welches typischerweise zur Produktion von Getränkeflaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) genutzt wird [16, 26].

Der Verfahrensablauf beim Extrusionsblasformen gestaltet sich in seiner Grundausführung wie folgt dargestellt: Der zu verarbeitende Kunststoff, in der Regel in Granulatform, wird über einen Extruder in Richtung Schlauchkopf gefördert. Unter Zuführung von Wärme über Heizbänder sowie der Einwirkungen der Extruderschnecke, die mit verschiedenen Schmelz-, Misch- und Scherzonen ausgestattet ist, wird das Material aufgeschmolzen und möglichst homogen durchmischt [26, 27]. Da der Extruder in der Regel horizontal montiert ist, muss der Massestrom dem vertikal angebrachten Schlauchkopf über einen Krümmer zugeführt werden. An der Düsenaustrittsöffnung entsteht der für das Extrusionsblasformen charakteristische Vorformling. Das Urformen des Vorformlings stellt den ersten wesentlichen Prozessschritt im Extrusionsblasformen dar (Abbildung 1.2, Schritt 1 und 2) [27].

Der durchgehend geformte Vorformling wird zwischen den offen stehenden Werkzeughälften positioniert. Die Werkzeughälften, die über die Außenkontur des zu blasenden Formteils verfügen, werden bevorzugt aus Aluminium hergestellt, das aufgrund seiner niedrigen Dichte bei guter Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit geeigneter Konstruktionswerkstoff ist [26, 27]. Im nächsten Schritt werden die Werkzeughälften um den Vorformling geschlossen. Bei diesem Vorgang wird der Vorformling an seinen Enden abgequetscht, wodurch die für Blasformteile typische Quetschnaht entsteht (Abbildung 1.2, Schritt 3) [27]. Beim Blasformen mit kontinuierlicher Extrusion muss vor dem Aufblasprozess der in die Werkzeughälften eingebettete Schlauch vom fortlaufend weiter extrudierten Schlauch abgetrennt werden. Durch Einblasen von Druckluft mittels eines in die Werkzeughälften eingeführten Blasdorns wird der plastische Vorformling aufgeblasen, bis er sich der Kontur der Blasform vollständig angepasst hat [27–29]. Anschließend ist eine bestimmte Kühlzeit notwendig, bis die Schmelze soweit erstarrt ist, dass der ausgeformte Artikel nach dem Öffnen des Werkzeuges seine Gestalt behält. Sind die Werkzeughälften geöffnet, kann das Blasteil entformt werden. Der durch die Abquetschungen an den Artikelrändern entstandene Materialrest, der sogenannte Butzen, ist abschließend von Hand oder durch maschinelle Einrichtungen zu entfernen [26, 27].



**Abbildung 1.2** Schematischer Verfahrensablauf beim Extrusionsblasformen [27]. Dargestellt ist der einfachste Fall zur Produktion eines Behälters inklusive Entbutzung und nachgelagerter Produktprüfung.

Der dargelegte Ablauf stellt die einfachste Ausführung des Extrusionsblasformprozesses dar. In der industriellen Praxis existieren zahlreiche Varianten und Erweiterungen des Verfahrens. Beginnend mit der Erzeugung des Vorformlings ist zunächst zwischen Blasformverfahren mit kontinuierlicher und diskontinuierlicher Extrusion (Speicherkopfverfahren) zu unterscheiden [26, 27]. Ersteres Verfahren eignet

sich insbesondere für die Verarbeitung von Kunststoffen mit hoher Schmelzestabilität (z. B. Polyolefine) sowie kurze, leichte Vorformlinge [27]. Diskontinuierlicher Betrieb wird entsprechend bei der Anwendung von Kunststoffen mit geringerer Schmelzesteifigkeit, wie beispielsweise Polyamid (PA) oder Polycarbonat (PC), eingesetzt. Darüber hinaus ist der diskontinuierliche Betrieb aufgrund der hohen möglichen Ausstoßgeschwindigkeit für lange, schwere Vorformlinge und damit große Behälter geeignet [27]. Die lokale Anpassung der Vorformlingswanddicke durch Wanddickensteuerungssysteme ist eine weitere, wesentliche Erweiterung des Verfahrens [26, 27]. Häufig eingesetzt werden Systeme wie die axiale Wanddickensteuerung (AWDS) und der statisch-flexible Düsenring (SFDR). Insbesondere für größere Artikel (Kanister, Fässer, IBCs etc.) wird die partielle Wanddickensteuerung (PWDS) ergänzend genutzt [27]. Die genannten Systeme ermöglichen eine gezielte Einstellung der Wandstärke im Vorformling bzw. resultierend im ausgeformten Endprodukt. Ziel ist, bei möglichst geringem Materialeinsatz gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften im Produkt zu erreichen [26–29]. Neben den hier aufgeführten Systemen existieren weitere, durch verschiedene Hersteller vertriebene Technologien zur Regulierung der Vorformlingswanddicke. Untervarianten des Blasformverfahrens wie 3D-Saugblasen, Mehrschichtextrusion („Coex-Verfahren“) oder Möglichkeiten der Schlauchmanipulation (Spreizdorne, Schieber und ähnliches) seien an dieser Stelle lediglich erwähnt [26–29].

Mit Blick auf die im Extrusionsblasformen verarbeitbaren Materialien sind Thermoplaste mit ausreichend hoher Dehnviskosität und guter Verschweißbarkeit zu nennen [27, 31]. Die Dehnviskosität bestimmt die Stabilität des Vorformlings während des Extrusionsvorgangs, wohingegen die Verschweißbarkeit ein sauberes Verschließen beim Abquetschvorgang gewährleistet. Zu den meistverarbeiteten Materialien gehören hoch- und niedrigdichtes Polyethylen (HDPE und LDPE) sowie Polypropylen. Hierbei ist HDPE der am häufigsten eingesetzte Kunststoff [27, 32]. Auch technische Kunststoffe wie Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polycarbonat Blends oder Polyphenylsulfid (PPS) finden Verwendung [1, 27].

## 1.2 Problemstellung

Unter Berücksichtigung der Herausforderung, Produkte in Zukunft so ressourcenschonend wie möglich auszulegen, ist die Reduktion des Kunststoffeinsatzes durch gewichts- und recyclingoptimiertes Produktdesign sowie entsprechend ausgerichteter Produktionsprozesse zu forcieren. Dies gelingt im Entwicklungsprozess von Kunststoffhohlkörpern mit guter Genauigkeit durch den Einsatz von Simulationen auf

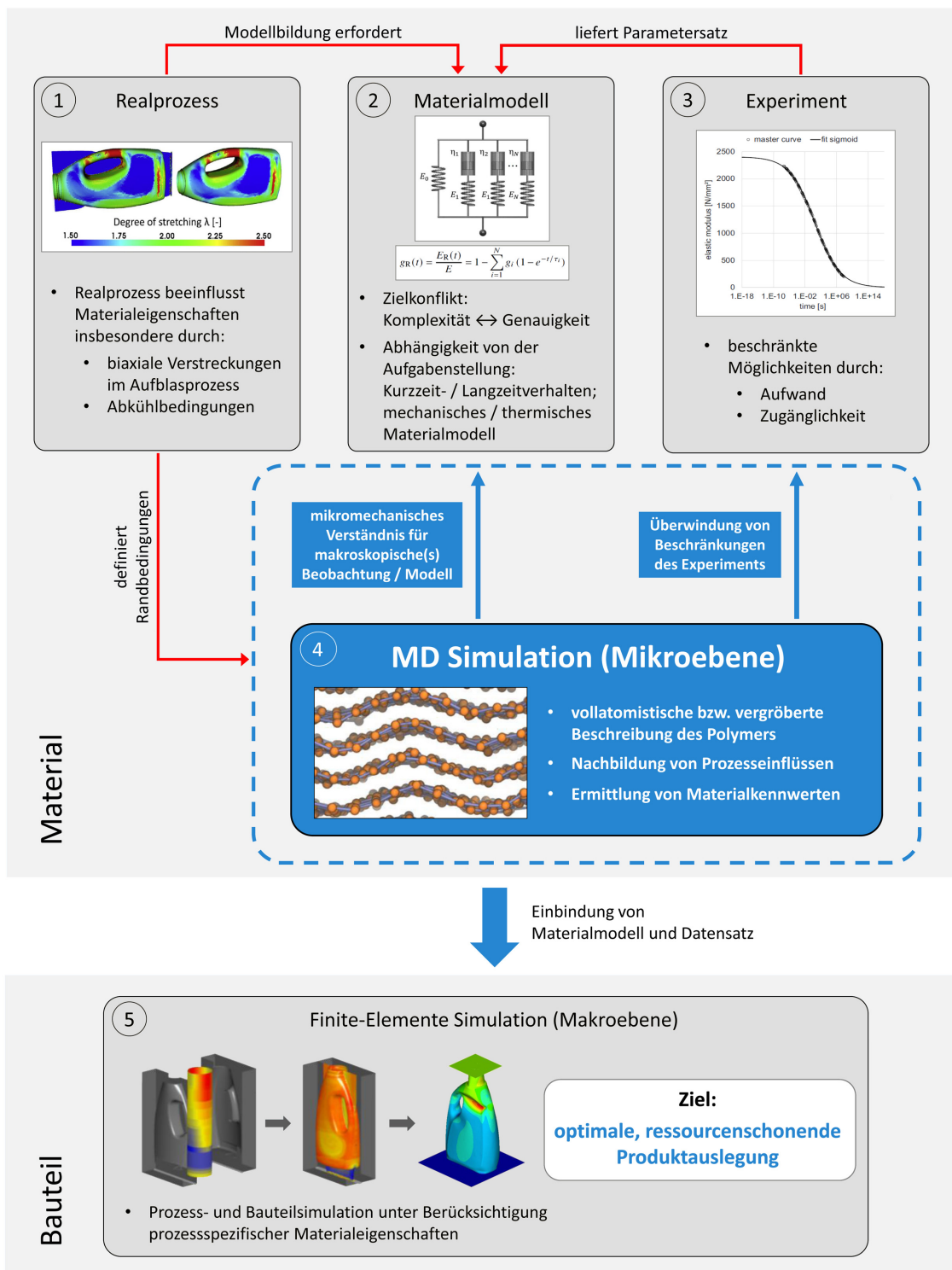
Grundlage der Finite-Elemente-Methode. Entsprechende Vorgehensweisen sind im Entwicklungsprozess etabliert [14–17]. Die den Modellen zugrunde liegenden kontinuumsmechanischen Ansätze sind im Wesentlichen von der Genauigkeit der Materialparameter abhängig.

Hierbei steigt mit der Komplexität des gewählten Ansatzes zur Materialbeschreibung in der Regel auch die Anzahl der notwendigerweise zu bestimmenden Materialkennwerte [32–35]. Darüber hinaus gilt für blasgeformte Hohlkörper, dass Materialeigenschaften durch den Blasformprozess signifikant verändert werden. Sowohl Extrusions- und Aufblasvorgang als auch der anschließende Abkühlprozess beeinflussen die Materialeigenschaften im Endprodukt und folglich die Bauteileigenschaften [36–38]. Wie in eigenen Vorarbeiten dargestellt, zeigen beispielsweise Elastizitätsmodul (E-Modul) und thermischer Ausdehnungskoeffizient sowohl Abhängigkeiten vom Verstreckgrad als auch eine deutliche Richtungsabhängigkeit (Orthotropie) [14, 39]. Dies sind direkte Folgen der sich einstellenden lokalen Morphologie, gekennzeichnet durch Kristallisationsgrade sowie Orientierungen amorpher und kristalliner Bereiche.

In Summe ist der notwendige experimentelle Aufwand, der zu einer vollständigen Charakterisierung allein einer Materialtype notwendig ist, in einer nicht durchführbaren Größenordnung. Des Weiteren beziehen sich die jeweiligen Modelle zur Materialbeschreibung auf empirische Beobachtungen, die die tatsächlich darunterliegenden physikalischen Zusammenhänge vernachlässigen. Als Alternative zum Realexperiment bietet sich der Einsatz von molekulardynamischen (MD) Simulationen an [40, 41]. Durch (voll-)atomistische Auflösung dieser Modelle ist es möglich, auf der Mikroskala wesentliche Effekte, die aufgrund von variierenden Bedingungen beim Verarbeitungsprozess auftreten, abzubilden. Zusätzlich können makroskopisch beobachtete Effekte mikromechanisch bzw. physikalisch begründet erklärt werden [41].

Abbildung 1.3 liefert hierzu einen Überblick, wie die in dieser Arbeit behandelten MD Simulationen in einen übergeordneten Kontext eingebunden sind. Die durch den Realprozess (1) beeinflussten Materialeigenschaften haben zur Folge, dass ein Materialmodell (2) gewählt werden muss, welches die entsprechenden Eigenschaften prozessabhängig abbildet. Die notwendigen Experimente zur Bestimmung des passenden Satzes an Materialparametern (3) sind durchzuführen. Aufgrund des erforderlichen experimentellen Aufwandes bzw. der ggf. eingeschränkten experimentellen Zugänglichkeit bei der Kennwertbestimmung bietet sich der Einsatz der MD Simulation (4) ergänzend an. Zukünftiges Ziel ist die Nutzung sowohl von experimentellen als auch via MD Simulation ermittelter Daten in Simulationen auf Makroebene (5). Diese dienen zur Bestimmung bzw. Optimierung von Bauteileigenschaften.





**Abbildung 1.3** Schaubild zum übergeordneten Kontext: Im Zentrum der hier vorliegenden Arbeit steht die Molekulardynamik Simulation, mit dem Ziel eines erweiterten mikromechanischen Verständnisses zum Verhalten von Polyethylen unter Randbedingungen, wie sie durch das Extrusionsblasformen vorgegeben werden. Grundlagen, die in dieser Arbeit geschaffen werden, sollen in Zukunft dazu dienen, experimentelle Aufwände zu reduzieren sowie Ergebnisse aus Simulationen auf Mikroebene in Simulationen auf Makroebene zu berücksichtigen.

Bei der angestrebten Verwendung von MD Simulationen stehen Auflösung der Modelle und notwendige Rechenzeiten in Konflikt zueinander. Wird jedes Atom der zu untersuchenden Polymerkette in der Simulation abgebildet, übersteigen Rechenzeiten in erheblichem Maße einen durchführbaren Zeitrahmen. Aus diesem Grunde ist zu prüfen, inwieweit ein möglichst einfach gehaltenes, vergrößertes Molekülmodell (Coarse-Graining (CG)) [42–44] genutzt werden kann, um Effekte auf der mikro- bzw. mesoskopischen Skala abzubilden. Hierzu werden Atomgruppen oder wahlweise ganze Monomereinheiten zu einem Superatom zusammengefasst. Trotz eines vergrößerten Ansatzes ist die mit derartigen Simulationsmodellen zugängliche Zeitskala im Allgemeinen auf wenige 100 ns bis in den beginnenden Mikrosekundenbereich beschränkt [45, 46]. Dies bedeutet zusätzliche Herausforderungen bei der Interpretation der Ergebnisse mit Blick auf die erheblich längeren Zeitskalen auf makroskopischer Ebene bzw. im Realprozess. Neben der Wahl des Molekülmodells müssen Randbedingungen in den Mikrosimulationen derart modelliert werden, dass diese – in guter Näherung – Bedingungen während der Verarbeitung im Extrusionsblasformen abbilden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit existierende Simulationstools zu erweitern und in einen passenden Workflow einzubinden.

Mit der Eingrenzung des verfahrensbezogenen Hintergrundes auf das Extrusionsblasformen findet in der vorliegenden Arbeit eine Beschränkung auf den Werkstoff Polyethylen, insbesondere in seiner chemischen Form eines hochdichten Polyethylens statt. HDPE ist, wie in Kapitel 1.1 dargestellt, der am häufigsten verwendete Werkstoff im Extrusionsblasformverfahren. Auf Seiten des Simulationsmodells ist die Beschränkung auf HDPE in mehrerer Hinsicht von Vorteil. Grundsätzlich kann Polyethylen aufgrund seiner chemisch einfachen Struktur leicht auch als vergrößertes Modell nachgebildet werden. Darüber hinaus ist charakteristisches Merkmal von HDPE die geringe Anzahl an Verzweigungen sowie deren kurze Länge. Typische Werte liegen bei 1 bis 10 Kurzkettenverzweigungen (mit 4 bis 8  $\text{CH}_n$  Einheiten) pro 1000 Kohlenstoffatomen [47].

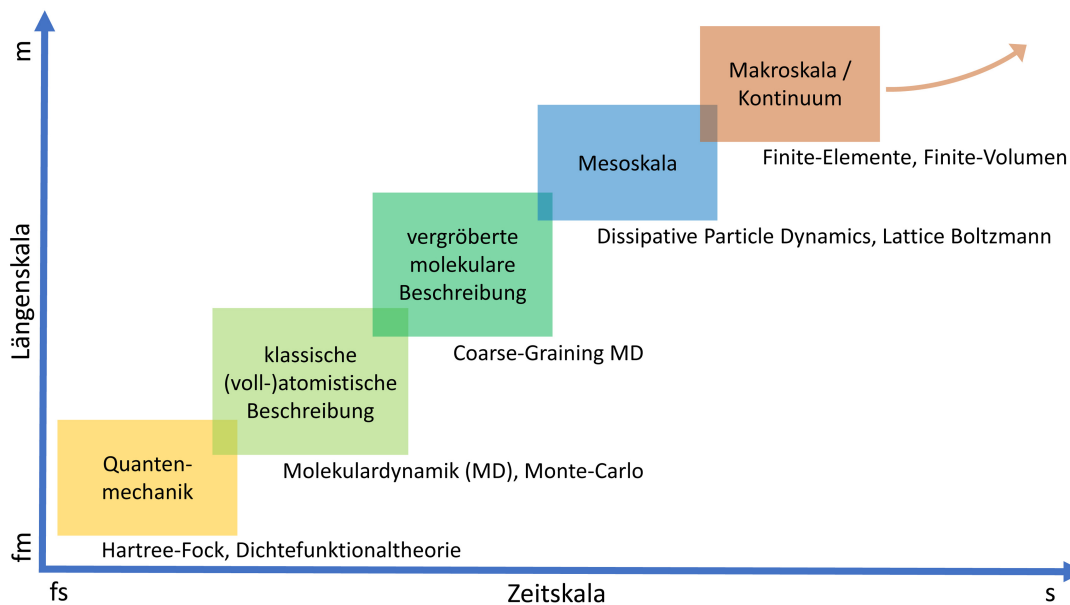
### 1.3 Methoden

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Grundlagen, auf denen diese Arbeit beruht, erläutert werden. Zunächst wird verdeutlicht, auf welcher zeitlichen und räumlichen Skala die Molekulardynamik Simulation einzuordnen ist. Es wird ein Überblick über die Breite an Anwendungsfeldern dargestellt. Anschließend werden die Grundzüge der Molekulardynamik Simulation einschließlich zugehöriger Algorithmen skizziert. Zusätzlich wird auf Besonderheiten sowohl bzgl. vergrößerter Modelle (Coarse-Graining) als auch beim Umgang mit Polymersystemen eingegangen.

Das verwendete Polyethylenkraftfeld und die eingesetzte Simulationssoftware werden eingeführt.

### 1.3.1 Von der Mikro- zur Makroskala

Eine grundsätzliche Einordnung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden gelingt sehr gut durch eine Verdeutlichung der Skalen, auf denen physikalische Effekte auftreten sowie zugehörige Modelle aufgestellt werden. Abbildung 1.4 führt hierzu von der Quantenmechanik bis zur Makroebene verschiedenskalige Betrachtungsweisen mit beispielhafter Aufführung korrespondierender (Lösungs-)Methoden ein.



**Abbildung 1.4** Darstellung von Modellbeschreibungen auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen. Exemplarisch sind für die unterschiedlichen Modellbeschreibungen Lösungs- bzw. Simulationsmethoden angegeben.

Die auf kleinster Ebene befindlichen Methoden zur Quantenmechanik berücksichtigen explizit ein Zusammenspiel der Elektronen bzw. der hiermit verbundenen Quanteneffekte im betrachteten Atom bzw. Molekül [48]. Typische Zeitskalen im Falle dieser Betrachtungsweise liegen im Femto- bis Picosekundenbereich, wenn etwa molekulare Vibrationen, Elektronenübergänge oder Reaktionen beobachtet werden sollen [48, 49]. Auf der Längenskala gehört die Beobachtung der räumlichen Struktur von Atomen und Molekülen bis in den Nanometerbereich hinein zum erfassbaren Spektrum [49, 50]. Typischer Ansatz ist, die Schrödingergleichung über die Born-Oppenheimer Näherung zu lösen [40, 48]. Hierzu stehen verschiedenste Verfahren wie beispielsweise Dichtefunktionaltheorie, Hartree-Fock oder Coupled Cluster Me-

thoden zur Verfügung [48]. Auf diese Weise kann unter anderem die Potentialhyperfläche des betrachteten Systems berechnet werden [48, 51]. Durch die Abbildung der ermittelten Potentialhyperfläche auf die klassische potentielle Energie bzw. deren Beschreibung mittels empirischer Funktionen ergibt sich ein (Skalen-)Übergang zur klassischen Newton'schen Mechanik bzw. zur Molekulardynamik [51]. Besonderheit auf quantenmechanischer Ebene sind sogenannte *ab initio* Methoden, die keine empirischen oder semi-empirischen Parameter beinhalten [48, 52].

Bei der Anwendung quantenmechanischer Methoden ist der hohe Berechnungsaufwand zu beachten, der für die Beobachtung der extrem kleinen Zeit- und Längenskalen notwendig ist [48]. Sofern keine quantenmechanischen Phänomene, wie Tunneln oder chemische Reaktionen mit bedeutenden Bindungsbrüchen/-bildungen, beobachtet werden sollen, können Methoden der klassischen Molekulardynamik untersuchbare Skalen deutlich erweitern [41]. So ist die Molekulardynamik Simulation auf der Nanoskala etabliertes Tool in verschiedensten Bereichen von Wissenschaft und Technik. Die MD Simulation ermöglicht die Untersuchung von Molekülen im Hinblick auf deren Interaktionen und daraus folgend des sich einstellenden Systemverhaltens [41]. Durch die Möglichkeit in regelmäßigen Zeitintervallen Orts- und Geschwindigkeitsdaten der Partikel – die sogenannte Trajektorie – aufzuzeichnen, kann die Dynamik des Systems sichtbar gemacht und zeitabhängiges, wie beispielsweise rheologisches Verhalten, erfasst werden [53]. Simulationsmodelle fungieren als Bindeglied zwischen Theorie und Experiment bzw. ergänzen diese. Experimentell nicht zugängliche Bereiche, z. B. aufgrund extremer Temperatur, Druck oder Dynamik, können mittels MD Simulation dargestellt werden [41, 53].

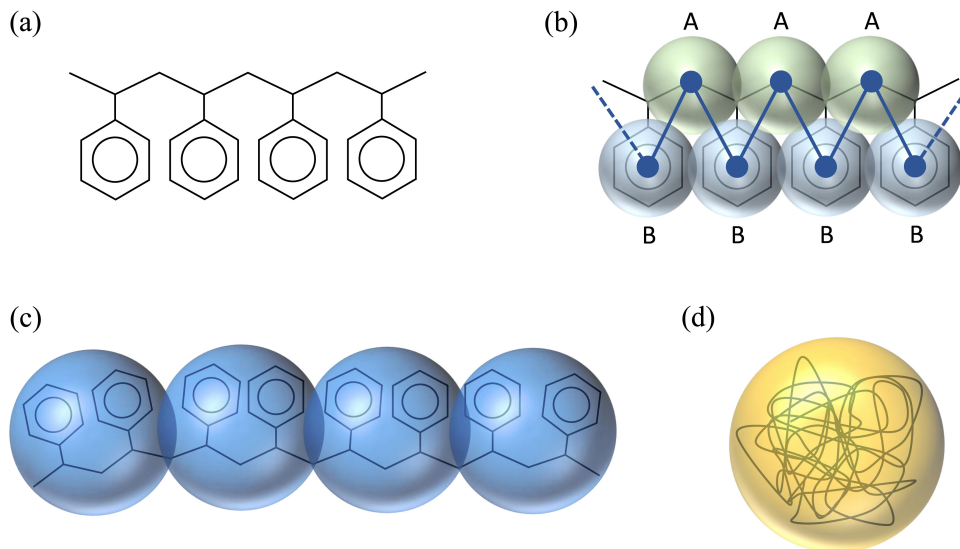
Anwendungsbereiche für molekulardynamische Methoden ziehen sich durch verschiedenste Themenfelder. In der Biochemie werden Einblicke in die Struktur und Dynamik von Biomolekülen wie Proteinen, Nukleinsäuren und Lipiden ermöglicht [54–57]. Hier wird speziell ein Beitrag zur Entwicklung von Arzneimitteln sowie zur Aufklärung biologischer Prozesse geleistet [58, 59]. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Nanotechnologie, um das Verhalten und die Eigenschaften von Nanomaterialien wie Nanopartikeln, -röhrchen oder -drähten zu untersuchen [60, 61]. In der Nanomedizin ermöglichen MD Simulationen die Entwicklung nanopartikelbasierter Therapeutika, einschließlich der Untersuchung von Wechselwirkungen mit biologischen Systemen [62]. In den Materialwissenschaften können Strukturen bzw. deren Ausbildung oder beispielsweise mechanische Eigenschaften studiert werden [63, 64]. Die Vorhersage von Materialverhalten unter verschiedenen Bedingungen oder die Entwicklung neuer, maßgeschneiderter Materialien ist möglich [65, 66]. In dieses Umfeld fällt ebenfalls der Einsatz der MD Simulation mit Blick auf Polymere. Auf atomarer

Ebene können Analysen von Konformationen oder dynamischer Vorgänge erfolgen [67]. Die Entstehung von (teil-)kristallinen Strukturen ist beobachtbar [68, 69]. Sich aus der Struktur ergebende mechanische, thermische und weitere physikalische Eigenschaften sind analysierbar [70, 71]. All diese Untersuchungen lassen sich unter anderem durch den Einbezug von Temperatur-, Spannungs- oder Lösungsmiteleinflüssen erweitern [72, 73]. Die dargestellte Zusammenfassung hat keinesfalls einen Anspruch auf Vollständigkeit. Sie dient lediglich dazu, einen Einblick in die vielfältigen Möglichkeiten der mittels MD Simulation bearbeitbaren Themenfelder zu erlangen.

Ist das angestrebte Ziel, Effekte, die auf höheren Längen- und/oder Zeitskalen stattfinden, zu erfassen, so ist dies trotz stetig zunehmender Rechenleistung unter Verwendung vollatomistischer Repräsentationen nicht effektiv oder gar unmöglich. Als Alternative hat sich der Einsatz mesoskaliger Ansätze etabliert [74–76]. Anwendung finden solche Modelle insbesondere dann, wenn der Schwerpunkt von Untersuchungen weniger auf der exakten molekularen Struktur bzw. von chemischen Interaktionen liegt, sondern Effekte auf mesoskopischen Skalen auftreten, beispielsweise bei der Erklärung von mechanischem Verhalten [77]. Abbildung 1.5 gibt einen Einblick in Möglichkeiten, die Systeme unterschiedlich vergrößert auf der Mesoskala zu betrachten. Simpelste Art der Vergrößerung stellt der United Atom (UA) Ansatz dar (Abbildung 1.5(a)), bei dem auf die explizite Modellierung von Wasserstoffatomen verzichtet wird [78]. Dieser Strategie folgend werden bei der Anwendung von vergrößerten MD Methoden (Coarse-Graining MD (CG MD)) ganze Atomgruppen zu Superatomen („Beads“) zusammengefasst (Abbildung 1.5(b)) [76]. Hierdurch findet zum einen eine erhebliche Reduktion der Freiheitsgrade im Modell statt. Darüber hinaus entfallen die höchsten Vibrationsfrequenzen der Atombindungen, so dass die Zeitschrittweite gegenüber vollatomistischen Modellen um ein Vielfaches höher gewählt werden kann [40]. Die Anwendungsfelder von vergrößerten MD Modellen schließt insbesondere die Betrachtung komplexer Biomoleküle (Proteine [79], Lipidmembranen [80]) ein, wenn Effekte auf Skalen stattfinden, die vollatomistischen MD Methoden nicht zugänglich sind. Analog dazu gestalten sich Untersuchungen von Polymeren [46, 81–83]. Weitere Anwendungsfelder und detailliertere Erläuterungen zum prinzipiellen Vorgehen bei der Nutzung von vergrößerten MD Methoden werden in Abschnitt 1.3.3 dargelegt.

Eine Abgrenzung zu noch höheren Skalen hin stellen Verfahren wie Dissipative Particle Dynamics (DPD) [84], Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) [85] oder die Lattice Boltzmann Methode (LBM) [86] dar. Insbesondere der DPD Ansatz

hat sich im wissenschaftlichen Umfeld als flexibel einsetzbare und weit verbreitete Methode etabliert [41, 75, 87].



**Abbildung 1.5** Verschiedene Ansätze zur vergrößerten Modellbeschreibung von Polystyrol: Darstellung (a) kann als einfachste Art der Vergrößerung im Sinne eines United Atom Ansatzes angesehen werden. Wasserstoffatome werden nicht mehr explizit berücksichtigt. (b) veranschaulicht eine mögliche Vergrößerung, wie sie bei Anwendung von Coarse-Graining MD Methoden üblich ist. Die Superatome des Typs A repräsentieren  $\text{CH}_2$  Einheiten mit jeweils einer halben benachbarten CH Einheit. Typ B beschreibt den Phenylring. Darstellung (c) entspricht einer denkbaren Vergrößerung nach DPD Methode. (d) fasst eine ganze Kette zu einem Partikel zusammen.

Wie in vielfältiger Weise aufgezeigt werden konnte, ist die DPD Methode geeignet, atomistische Skala und Kontinuumskala miteinander zu verbinden [75, 88]. Die numerische Effizienz des Verfahrens ist gegenüber MD Simulationen enorm gesteigert. Die Zusammenfassung einer Gruppe von Atomen, ganzer Moleküle oder von Monomeren (Abbildung 1.5(c)) zu DPD Partikeln sowie die Nutzung extrem weicher Potentiale sind Kernmerkmale der Methode. Hierdurch wird die Verwendung hoher Zeitschrittweiten ermöglicht [75, 89]. Die DPD Methode eignet sich, um verschiedenste Aufgabenstellungen, wie etwa aus den Bereichen kolloidaler Lösungen, biophysikalischer Systeme oder Phasenseparation, zu bearbeiten [75, 90]. Auch Polymere werden mittels DPD untersucht. So ist die Vorhersage von rheologischem oder mechanischem Verhalten über DPD Simulationen effizient möglich [75, 87]. Bei der Untersuchung von Polymeren müssen explizite Erweiterungen der Methode einbezogen werden, um Verschlaufungen von Ketten modellieren zu können. Dies ist aufgrund der weichen Potentiale zwischen DPD Partikeln nötig, da sonst Ketten-durchdringungen auftreten [91–93].

Abschließend zu erwähnen sind Ansätze, die ganze Polymerketten zu einem Partikel, der sodann als weiches Kolloid betrachtet werden kann, zusammenfassen (Abbildung 1.5(d)). Hierbei wird ebenfalls auf die DPD Methode zurückgegriffen [94] oder Ultra-Coarse-Graining [95] angewandt. Auf diese Weise kann Polymerverhalten, beispielsweise in Lösungen [95, 96] oder hinsichtlich des Fließverhaltens, untersucht werden [97].

### 1.3.2 Molekulardynamik Simulation

Die Basis der MD Simulation bildet die klassische Newton'sche Mechanik. Bewegungen von Teilchen eines atomistischen Systems können wie folgt beschrieben werden [40]:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad \mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U \quad (1.1)$$

Die zu berechnenden Kräfte  $\mathbf{F}_i$  auf die Partikel ergeben sich durch zu definierende Potentiale bzw. aus der potentiellen Energie  $U(\mathbf{r}^N)$ . Hierbei repräsentiert  $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  den vollständigen Satz von  $3N$  Koordinaten der Partikel im System.

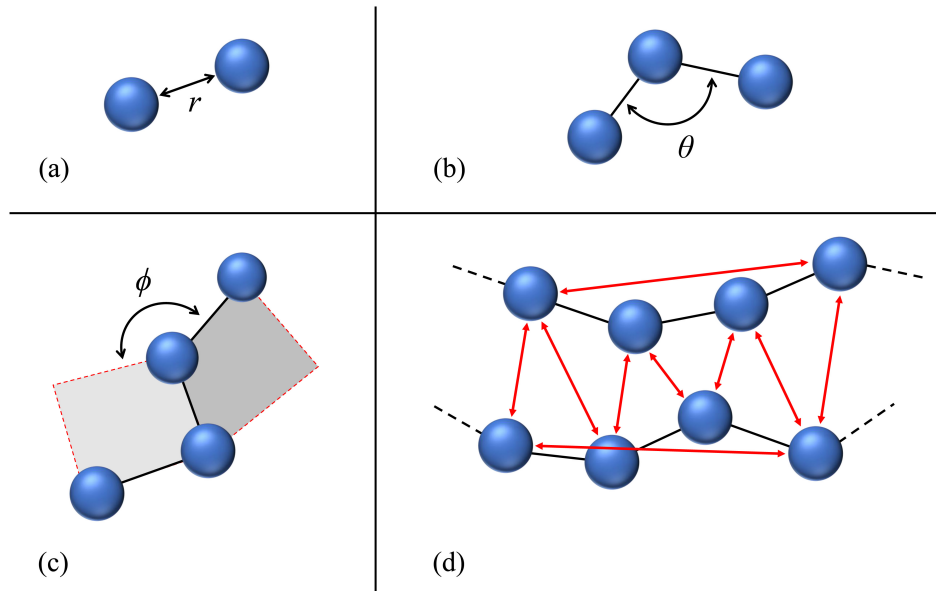
Potentiale können im idealen Fall aus der Quantenchemie *ab initio* abgeleitet werden. Dies ist aufgrund des notwendigen Rechenaufwands jedoch nur für kleine Systeme möglich [51, 98]. Daraus folgt, dass man im allgemeinen Fall auf eine empirische Parametrisierung der Modelle angewiesen ist [98]. Im Themenfeld der MD Simulation wird statt von Potential auch von Kraftfeld gesprochen. Das individuelle Kraftfeld besteht aus der Angabe der exakten mathematischen Form der den Stoff beschreibenden Potentialfunktionen sowie des notwendigen Satzes an Parametern [41].

Im Bereich der Polymere wird das atomistische System aus zwei Anteilen beschrieben. Dies sind zum einen die intramolekularen Potentiale, die die Interaktionen der chemisch gebundenen Partikel repräsentieren. Zum anderen beschreibt das intermolekulare Potential die Kräfte zwischen chemisch nicht gebundenen Teilchen. In einer allgemeinen Form entsteht das folgende, häufig angewendete Kraftfeld zur Beschreibung von Polymeren [98–100]:

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} = (U_{\text{bond}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{tors}}) + (U_{\text{vdw}} + U_{\text{coulomb}}) \quad (1.2)$$

Abbildung 1.6 veranschaulicht die Bedeutung der einzelnen Potentialterme.  $U_{\text{bond}}$  repräsentiert das Potential, welches Streckungen (Stauchungen) zwischen zwei Partikeln beschreibt. Biegungen, die zwischen drei Partikeln bestehen, werden über  $U_{\text{bend}}$  dargestellt. Zwischen vier Partikeln auftretende Torsionen werden durch  $U_{\text{tors}}$

wiedergegeben. Die Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen chemisch nicht gebundener Teilchen erfolgt über  $U_{\text{vdw}}$ . Möglich ist auch die Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen durch das klassische Coulomb-Potential  $U_{\text{coulomb}}$  [101].



**Abbildung 1.6** Intra- ((a) Bindung, (b) Bindungswinkel, (c) Torsionswinkel) und intermolekulare Wechselwirkungen (d) zwischen Partikeln.

Die angegebene Gleichung 1.2, die von der Annahme ausgeht, dass die potentielle Gesamtenergie in die jeweiligen Terme separierbar ist, stellt streng genommen eine Vereinfachung dar. Aus quantenmechanischen Berechnungen kann abgeleitet werden, dass beispielsweise Kreuzterme zwischen Streckungen und Biegungen existieren, die idealerweise im Kraftfeld berücksichtigt werden sollten [101]. Die Beschreibung der intramolekularen Potentiale  $U_{\text{intra}}$  erfolgt in vielfältiger mathematischer Form. Häufig werden harmonische Potentiale genutzt [40, 101]. Auch das intermolekulare Potential  $U_{\text{vdw}}$  ist auf verschiedene Weise formulierbar. Anwendung findet oftmals das Lennard-Jones (LJ) Potential gemäß Gleichung 1.3, nachfolgend in seiner „12-6“ Form dargestellt [40]:

$$U_{\text{LJ12-6}}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

Hierbei beschreibt  $\varepsilon$  die Tiefe des Potentialminimums,  $\sigma$  definiert den Teilchenabstand, bei dem das Potential eine Nullstelle besitzt,  $r$  ist der Abstand der interagierenden Teilchen. Das LJ Potential ist zusammengesetzt aus einem attraktiven Anteil (Van-der-Waals-/London-Wechselwirkung) sowie einem repulsiven Part (Pauli-Repulsion) [40]. Die Wahl, den attraktiven Teil über einen Exponenten von 6 zu



beschreiben, ist über die Definition der London'schen-Dispersionskraft physikalisch begründet. Der Zusammenhang ist quantenmechanischen Ursprungs und basiert auf korrelierten Bewegungen von Elektronen [101]. In Folge stellt sich eine anziehende Kraft zwischen Molekülen ein, auch wenn diese unpolar sind. Den repulsiven Anteil über einen Exponenten von 12 abzubilden, folgt keinen theoretischen Argumenten, sondern ist rein numerisch begründet. Es kann gezeigt werden, dass eine Wahl von 9 oder 10 zu besseren Resultaten führt [101]. Verbreitete Alternative zum LJ Potential stellt das Buckingham Potential dar, welches auch als Hill Potential bekannt ist [101]. Seine Form in „exponentieller  $r^{-6}$ “ Darstellung lautet [101, 102]:

$$U_{\text{Buckingham,exp}}(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6} \quad (1.4)$$

$A$ ,  $B$  und  $C$  sind Konstanten, die für den jeweiligen Anwendungsfall zu bestimmen sind. Das Buckingham Potential ermöglicht eine flexiblere und realistischere Modellierung des abstoßenden Anteils auf Kosten der numerischen Effizienz [103]. Darüber hinaus ist bei Verwendung des Buckingham Potentials zu beachten, dass dieses für sehr kleine Teilchenabstände aufgrund des auftretenden Hochpunktes im Potentialverlauf gegen  $-\infty$  läuft. In speziellen Situationen, beispielsweise bei extremen Temperaturen, kann dies das System in einen unphysikalischen Zustand bringen („Fusion von Partikeln“) [101].

Hinzuweisen ist auch auf den Anwendungsfall einer gänzlich anderen Beschreibung von  $U_{\text{vdw}}$  über abschnittsweise definierte analytische Funktionen. Möglich ist auch ein rein numerisches Potential. Vorteil ist die hohe Flexibilität der Gestaltung des Potentials. Insbesondere bei der Entwicklung bzw. Anwendung von vergrößerten Kraftfeldern haben sich letztere Varianten als vorteilhaft erwiesen [98, 104].

### Lösungsverfahren

Wie bereits erläutert, ist die MD Simulation dazu geeignet, die Trajektorie eines Systems abzubilden. Basierend auf den initialen Partikelpositionen und -geschwindigkeiten in Verbindung mit den angenommenen Interaktionspotentialen (Kraftfeld) muss ein passender numerischer Algorithmus zur Lösung des Problems aufgestellt werden. Hierzu hat sich der sogenannte Velocity Verlet Algorithmus etabliert, der mathematisch wie folgt umrissen werden kann [40, 105, 106]:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (1.5)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t) \quad (1.6)$$

$$\mathbf{a}(t + \delta t) \quad \text{über Auswertung des Kraftfeldes } U \quad (1.7)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (1.8)$$

Die Variablen  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{a}$  repräsentieren die Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen der Partikel. Letztere ergeben sich für die Partikel der Massen  $m_i$  aus den Kräften  $\mathbf{F}_i$  bzw. äquivalent dem Kraftfeld  $U$  (Gleichung 1.7 bzw. 1.1). Unter der Annahme, dass Interaktionen für eine kleine Zeitschrittweite  $\delta t$  annähernd konstant sind, ist der Algorithmus in der Lage die Dynamik eines Systems abzubilden. Die Zeitschrittweite ist hierbei so zu wählen, dass die schnellsten Bewegungen von Partikeln im System aufgelöst werden können. In vollatomistischen Modellen sind dies die Vibrationen von Bindungen mit Wasserstoffatomen aufgrund deren geringer Masse [40]. Vorteile des dargestellten Velocity Verlet Algorithmus sind Rundungsfehler in einer Größenordnung von lediglich  $\delta t^4$ , die leichte Implementierbarkeit, numerische Stabilität sowie die geringen Speicheranforderungen [40, 107].

Verbreitete Alternative zum Velocity Verlet Algorithmus ist der Leap-Frog Algorithmus [40, 103]. Orte und Beschleunigungen der Partikel werden für einen Zeitpunkt  $t$  berechnet, Geschwindigkeiten jedoch für den Zeitpunkt  $t - \frac{1}{2}\delta t$ . Folglich „überspringen“ sich die Zeitpunkte der Berechnungen der jeweiligen Größen gegenseitig. Bei im Vergleich zum Velocity Verlet Algorithmus sonst gleichen Eigenschaften ist die Ungleichzeitigkeit der Verfügbarkeit von Orts- und Geschwindigkeitsdaten der größte Nachteil des Leap-Frog Algorithmus [40].

### Möglichkeiten und Grenzen

Zunächst gilt es, sich klar zu machen, dass klassische molekulardynamische Modelle stets eine erhebliche Vereinfachung der Realität respektive der zugrunde liegenden quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten darstellen. Durch die Anwendung der Methoden der klassischen Mechanik können quantenmechanische Effekte, wie beispielsweise Tunneleffekte oder die Bildung bzw. das Brechen chemischer Verbindungen, grundsätzlich nicht abgebildet werden [51]. Kraftfelder besitzen ausschließlich innerhalb eines definierten Bereiches (insbesondere der Temperatur) Gültigkeit [40]. Es existiert für einen bestimmten Stoff kein universelles Kraftfeld, das in der Lage ist, alle physikalischen Zustände unter allen denkbaren Randbedingungen korrekt wiederzugeben [40]. Infolgedessen findet sich in der Literatur für ein und denselben Stoff eine Vielzahl von Kraftfeldern. Aufgrund des Ansatzes, den jeweiligen Stoff über vereinfachende Potentiale zu beschreiben, besitzen die einzelnen Kraftfeldparameter in der Regel keine physikalische Bedeutung [98]. Die endgültige Verifikation

des gewählten Kraftfeldes sowie der damit erzeugten Ergebnisse muss stets an ausgewählten, experimentell bestimmbaren Größen erfolgen [108].

Trotz all dieser Einschränkungen hat die Molekulardynamik Simulation gewichtige Vorteile. Gegenüber dem Realexperiment können Stoffe ohne jedwede Verunreinigung untersucht werden. Durch Kenntnis aller atomistischen Details kann die direkte Berechnung beliebiger Observablen erfolgen. Auch sonst messtechnisch nicht erfassbare Bereiche sind der MD Simulation zugänglich [51].

### 1.3.3 Coarse-Graining

Innerhalb dieses Abschnittes soll die systematische Entwicklung vergrößerter Kraftfelder auf Basis von zuvor durchgeführten vollatomistischen Simulationen vorgestellt werden. Dieses Vorgehen wird in der Literatur als Bottom-Up Ansatz bezeichnet [77, 109]. Verschiedenartige Methoden zur Konstruktion vergrößerter Kraftfelder sind in der Literatur beschrieben [42–44, 74, 104, 110, 111]. Eine Auswahl an etablierten Vorgehensweisen wird im Folgenden in ihrer Grundidee skizziert. Unabhängig von der angewendeten Methode ist zunächst zu bestimmen, welche Gruppe von Atomen zu einem Superatom zusammengefasst werden soll. Zusätzlich ist festzulegen, an welcher Position das Superatom mit Bezug zu den zu repräsentierenden Atomen liegt (Massenschwerpunkt, charakteristisches Atom etc.). Bereits diese, zunächst einfach erscheinenden Entscheidungen haben signifikante Auswirkungen auf die mit dem Modell erzielbaren Simulationsergebnisse [81, 112]. In einem zweiten Schritt ist für das vergrößerte Modell eine geeignete Parametrisierung in Form eines Kraftfeldes zu finden.

Eine Möglichkeit, eine passende Parametrisierung zu erhalten, ist das sogenannte Structure Matching [74, 104]. Die Auslegung des CG Kraftfeldes erfolgt mit dem Ziel, strukturelle Eigenschaften des vollatomistischen Systems direkt auf das vergrößerte System zu übertragen. Zur Charakterisierung der jeweiligen Struktur bieten sich die Verteilungen von Bindungslängen ( $P(r)$ ), Bindungswinkeln ( $P(\theta)$ ), Torsionswinkeln ( $P(\phi)$ ) sowie Paarverteilungsfunktionen ( $g(r)$ ) an. Diese Methode benötigt lediglich Positionen der betrachteten Teilchen als Eingangsgröße [43, 104]. Bei der Bestimmung der Verteilungsfunktionen ist die Länge der Trajektorien so zu wählen, dass eine hohe statistische Genauigkeit der Verteilungen sichergestellt ist [104, 112]. Auf die Verteilungsfunktionen kann so dann die Boltzmann Inversion angewendet

werden, die auf der Idee basiert, dass im kanonischen Ensemble<sup>1</sup> die unabhängigen Freiheitsgrade der Boltzmann-Verteilung folgen [113]:

$$P(q) = Z^{-1} \exp[-\beta U(q)] \quad (1.9)$$

Hierbei sind  $Z = \int \exp[-\beta U(q)] dq$  (Zustandssumme),  $\beta = 1/k_B T$  sowie  $P(q)$  die betrachtete Verteilungsfunktion. Durch Invertierung der jeweiligen Verteilungsfunktion gelangt man zu den benötigten Potentialen  $U(q)$ , die das vergrößerte System beschreiben:

$$U(q) = -k_B T \ln P(q) \quad (1.10)$$

Der Normalisierungsfaktor  $Z$  kann entfallen, da dieser lediglich in Form einer zu addierenden Konstanten im vergrößerten Potential erscheint [104]. Das resultierende effektive Potential  $U(q)$  ist zu glätten, um durch Ableitung kontinuierliche Kräfte zu erhalten. Die Anwendung von Splines bietet sich als eine Möglichkeit an [104, 112]. Vorteil des erläuterten Vorgehens ist die Einfachheit des Ansatzes. Zur Ermittlung von intramolekularen Potentialen (Bindung, Biegung, Torsion) wird die Boltzmann Inversion erfolgreich eingesetzt [104, 113]. Die Qualität der gewonnenen Potentiale ist jedoch nur für Systeme von geringer Dichte zuverlässig hoch. Für Systeme hoher Dichte ist die Boltzmann Inversion oftmals nicht in der Lage strukturelle Größen mit hoher Genauigkeit zu reproduzieren [43, 114]. Dies liegt darin begründet, dass die Boltzmann Inversion der Paarverteilungsfunktion nur unter speziellen Voraussetzungen eindeutig ist, nämlich ausschließlich dann, wenn alle Kräfte des Systems über Paarwechselwirkungen ausgetauscht werden [98]. Diese Erkenntnis ergibt sich aus dem Theorem von Henderson [115].

Um diesen Einschränkungen zu begegnen, stellt die iterative Boltzmann Inversion (IBI) eine geeignete Erweiterung des Vorgehens dar [43]. Hierbei wird das gesuchte effektive Potential schrittweise ermittelt, indem die Differenz der Korrelationsfunktion von atomistischem Referenzmodell ( $P_{\text{ref}}$ ) und vergrößertem Modell ( $P$ ) in jedem Iterationsschritt  $n$  verglichen wird:

$$\begin{aligned} U^{(n+1)} &= U^{(n)} + \lambda \Delta U^{(n)} \\ \Delta U^{(n)} &= k_B T \ln \frac{P^{(n)}}{P_{\text{ref}}} = U_{\text{PMF}}^{\text{ref}} - U_{\text{PMF}}^{(n)} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Der Faktor  $\lambda \in (0,1]$  dient der numerischen Stabilisierung des Schemas. Abhängig

---

<sup>1</sup>Als Ensemble wird in der statistischen Physik eine Menge an mikroskopisch verschiedenen Systemen bezeichnet, die unter makroskopisch gleichen, fixen Randbedingungen stehen. So sind im kanonischen Ensemble Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  vorgegebene Randbedingungen. [40].

von der Zahl der durchgeführten Iterationen, können mit dieser Methode effektive Potentiale mit sehr hoher Genauigkeit erzielt werden, unabhängig von der Dichte des Systems [77]. Nachteilig ist, dass bei jedem Iterationsschritt eine Simulation des vergrößerten Systems durchgeführt werden muss, um die Paarverteilungsfunktion  $P^{(n)}$  als Eingangsgröße für den nächsten Iterationsschritt zu ermitteln [104]. Ist ein vergrößertes Modell bestimmt, so ist zu beachten, dass dieses nicht alle thermodynamischen Größen des Referenzsystems wiedergeben kann. So können etwa Druck, Kompressibilität oder Viskosität von Werten des vollatomistischen Referenzsystems abweichen [104, 116]. Korrekturmaßnahmen sind in der Lage diese Abweichungen teilweise auszugleichen. Beispielsweise durch Anpassung von Thermostatparametern kann die Viskosität im vergrößerten Modell korrigiert werden [104, 117]. Der Druck kann durch Hinzufügen eines linearen Terms im nicht-bindenden Potential ebenfalls verbessert werden, ohne die zuvor optimierte Übereinstimmung der radialen Verteilungsfunktionen zu verschlechtern [43]. Anwendungsfelder der IBI Methode sind unter anderem Polymersysteme [43, 81, 110, 118], ionische Flüssigkeiten [119], Proteine [79] oder Lipidmembranen [80].

Zu den strukturbasierten Methoden gehört des Weiteren die inverse Monte-Carlo Methode (IMC), die ebenfalls auf einem iterativen Schema zur Findung eines vergrößerten Potentials beruht [120]. Analog zur Anwendung der iterativen Boltzmann Inversion soll bei Nutzung der IMC Methode ein Potential so angepasst werden, dass eine Verteilungsfunktion durch das vergrößerte Modell möglichst exakt wiedergegeben wird. Der Unterschied besteht darin, dass die IMC Methode die iterativen Anpassungen des Potentials streng aus den Gesetzmäßigkeiten der statistischen Mechanik ableitet [104, 121]. Aufgrund dieses Vorgehens hat die IMC Methode den Vorteil, dass gegenüber der iterativen Boltzmann Inversion schnellere Konvergenz zu erwarten ist [104]. Jedoch hat eine Iteration einen erheblich höheren numerischen Aufwand zur Folge. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die IMC Methode Kreuzkorrelationen berücksichtigt, beispielsweise für die Potentiale  $U_{AA}$ ,  $U_{AB}$ , und  $U_{BB}$ , wobei A und B unterschiedliche Partikeltypen beschreiben. Infolgedessen müssen für ein Potentialupdate wesentlich mehr Daten gesammelt werden, als es bei gleicher Genauigkeit bei der iterativen Boltzmann Inversion der Fall ist [104].

Neben den bisher diskutierten Methoden auf Basis des Structure Matching existiert das sogenannte Force Matching, welches zunächst durch Ercolessi und Adams [122] eingeführt wurde und später von Izvekov und Voth [123] unter der Bezeichnung Multiscale Coarse-Graining weiterentwickelt worden ist. Ziel hierbei ist nicht, verschiedene die Struktur beschreibenden Verteilungsfunktionen direkt abzubilden, sondern die auf viele Teilchen wirkenden Kräfte (respektive Potentiale) auf ein Supe-

ratom zu übertragen. Bei der Durchführung einer vollatomistischen Simulation des zu vergrößernden Systems werden die auf das Superatom  $i$  wirkenden Referenzkräfte  $f_i^{\text{ref}}$  als Summe der auf die zugehörigen Einzelatome wirkenden Kräfte berechnet. Das vergrößerte Potential, daraus folgend die Kräfte, werden über  $S$  Parameter  $g_1, \dots, g_S$  bestimmt [104, 122]. Diese Parameter können beispielsweise Vorfaktoren von analytischen Funktionen oder Koeffizienten von Splines sein, die den Potentialverlauf beschreiben [104]. Werden nun für  $R$  Abbildungen der Trajektorie die Referenzkräfte berechnet, können  $T \times R$  Gleichungen wie folgt formuliert werden:

$$f_{ir}^{\text{cg}}(g_1, \dots, g_S) = f_{ir}^{\text{ref}}, \quad i = 1, \dots, T, \quad r = 1, \dots, R \quad (1.12)$$

Dabei ist  $f_{ir}^{\text{ref}}$  die auf Superatom  $i$  wirkende Referenzkraft.  $f_{ir}^{\text{cg}}$  ist die zugehörige Abbildung im vergrößerten Modell. Der Index  $r$  nummeriert die Abbildungen der Trajektorie. Das entstehende Gleichungssystem kann sodann beispielsweise über die Methode der kleinsten Quadrate gelöst werden, um die Koeffizienten  $g$  zu bestimmen. Voraussetzung ist, dass die erfasste Trajektorie des atomistischen Systems so lang ist, dass  $S < T \times R$  gilt. Dies stellt sicher, dass das Gleichungssystem überbestimmt ist [104, 122].

Über die hier verkürzt dargestellten Inhalte hinaus existieren in der Literatur weitere Untervarianten bzw. gänzlich andere Verfahren zur Erzeugung eines vergrößerten Kraftfeldes. So ist die Technik der Relative Entropy Minimization, welche den Vorteil bietet auch 3-Körper- und höhere Potentiale zu optimieren, etabliert [124–126]. Erweiterung des Force Matching Ansatzes ist das Ultra-Coarse-Graining [109, 127]. Zur Untersuchung großer Biomoleküle existieren speziell angepasste Ansätze wie das Essential Dynamics Coarse-Graining [128] oder Heterogeneous Elastic Network Modeling [121]. Die in diesem Abschnitt erwähnten Methoden sind in Softwarepaketen wie VOTCA [104] oder OpenMSCG [129] implementiert.

### 1.3.4 Vergrößertes Polyethylen Modell

Das in dieser Arbeit verwendete vergrößerte Polyethylen Modell bedarf einer kurzen gesonderten Einführung. Es basiert auf den Molekulardynamik Modellen, die von Eichenberger in [130] für Alkane von Propan bis einschließlich Eicosan entwickelt worden sind. Hierbei werden 2, 3 oder 4  $\text{CH}_n$  Einheiten zu einem Superatom vergrößert. Die Besonderheit des Modellansatzes von Eichenberger ist die Verwendung einer analytischen Beschreibung der einzelnen Potentialfunktionen (Bindungs-, Biegungs-, Torsionspotential sowie LJ Interaktionen).

Zur Ermittlung der Parameter für das vergrößerte Potential werden einerseits

atomistische Simulationen genutzt, um strukturelle Größen zu bestimmen. Andererseits wird das vergrößerte Potential an experimentelle Größen angepasst. Dies sind die Dichte und als energetische Größe die Verdampfungsenthalpie. Zunächst wird die atomistische Simulation auf Basis eines UA Modells für 18 n-Alkane bei Raumtemperatur (298,15 K bei 1 bar) durchgeführt. Das Modell basiert auf dem GROMOS 45A3 Kraftfeld, welches auch zur Beschreibung von Polymeren verwendet werden kann [131]. Die durchgeführten Referenzsimulationen zeigen für alle Alkane eine sehr gute Übereinstimmung von Dichte und Verdampfungsenthalpie mit experimentellen Werten. Sie werden daher als gute Basis für ein vergrößertes Modell eingestuft.

Die einzelnen Potentialterme im vergrößerten Kraftfeld gestalten sich wie folgt:

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{4}K_b(r^2 - r_0^2)^2 \quad (1.13)$$

$$U_{\text{bend}}(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (1.14)$$

$$U_{\text{tors}}(\phi) = K_\phi(1 - \cos(m\phi)) \quad (1.15)$$

$$U_{\text{vdw}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_c \quad (1.16)$$

Die Bestimmung der intramolekularen Kraftfeldparameter  $K_q$  mit  $q = b, \theta, \phi$  geschieht laut Eichenberger [130] zunächst, indem die Verteilungsfunktionen  $P(q)$  auf Basis der Referenzsimulationen bestimmt werden. Hieraus werden die Gleichgewichtsparameter  $q_0$  als Mittelwerte der jeweiligen Verteilung ermittelt. Die Kraftfeldparameter  $K_q$  werden bestimmt, indem die zugehörigen Verteilungsfunktionen Boltzmann invertiert werden. Auf die erhaltenen Potentialverläufe wird über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein bestmöglicher Parameter  $K_q$  festgelegt.

Die intermolekularen Wechselwirkungen werden durch ein klassisches LJ 12-6 Potential (Gleichung 1.16) beschrieben. Hierbei wird differenziert, ob sich Supertome an den Kettenenden oder an einer inneren Position im betrachteten Molekül befinden. Ein jeweils eigenständiger Parametersatz wird festgelegt. Auf die zusätzlich definierten 1-4 Interaktionen wird die gleiche Vorgehensweise angewendet. Initial werden die unterschiedlichen LJ Parameter über die gemappte Energie des LJ Potentials gemäß Gleichung 1.17 abgeschätzt.

$$U_{\text{vdw}}^{IJ}(r^{IJ}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{\text{vdw}}^{ij}(r^{ij}) \right\rangle \quad (1.17)$$

Hierbei ist  $N$  die Anzahl der Atome pro Superatom und  $U_{\text{vdw}}^{ij}$  das LJ Potential in der Referenzsimulation. Die eckigen Klammern repräsentieren den Mittelwert über alle Superatom-Paarungen. Die Potentiale werden anschließend so angepasst, dass die experimentell ermittelte Dichte bei Raumtemperatur sowie die Verdampfungsenthalpie gut reproduziert werden. Abschließend verifiziert wird das Kraftfeld durch Ermittlung und Vergleich des Selbstdiffusionskoeffizient (Einstein Relation [40]), der in guter Nähe zum Experiment wiedergegeben wird.

Das hier zusammengefasste Vorgehen hinsichtlich der Vergrößerung von Alkanen ist im Grundsatz plausibel und zulässig. Der Aufbau auf einem atomistischen Kraftfeld, das über alle betrachteten Kettenlängen hinweg gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Größen zeigt, ist eine gute Basis für ein vergrößertes Modell. Die Verwendung struktureller Größen aus atomistischen Simulationen gepaart mit Anpassungen des Kraftfeldes an makroskopische bzw. experimentelle Kennwerte ist ebenfalls ein Ansatz, der zur Findung eines physikalisch guten vergrößerten Kraftfeldes geeignet ist. Wesentliche Einschränkungen ergeben sich aufgrund der Tatsache, dass auch im vergrößerten Kraftfeld bewusst mit klassischen analytischen Potentialen gearbeitet worden ist, wie sie sonst in vollatomistischen Kraftfeldern Anwendung finden. Daraus resultiert, dass das ermittelte vergrößerte Kraftfeld strukturelle Größen naturgemäß nur mit mäßiger Genauigkeiten wiedergeben kann. Resultate in der Arbeit von Eichenberger [130] zeigen, dass jenes Kraftfeld, welches 4  $\text{CH}_n$  Einheiten in ein Superatom (4:1) vergrößert, signifikante Spitzen und damit übermäßig stark strukturierte Eigenschaften bzgl. verschiedener radialer Verteilungsfunktionen aufweist. Hiervon sind die beiden niedrigeren Vergrößerungsgrade (2:1, 3:1) weit weniger betroffen. Solche Effekte können durch die in Abschnitt 1.3.3 beschriebenen Methoden in erheblichem Maße verringert oder völlig vermieden werden. Letzteres kann durch konsequente Anwendung der iterativen Boltzmann Inversion erreicht werden. Kosten sind an dieser Stelle selbstverständlich ein höherer Aufwand bei der Ermittlung des vergrößerten Kraftfeldes wie auch der Wegfall der Möglichkeit die Modellbeschreibung über analytische Potentiale zu gewährleisten. Letzteres hat gerade in seiner Einfachheit einen besonderen Anreiz, da sowohl die Implementierung in Programmpakete als auch die Anwendung auf einfache und sichere Weise möglich ist. Hinzu kommt, dass das hier diskutierte Kraftfeld auch mit Blick auf den Selbstdiffusionskoeffizienten gute Übereinstimmung mit experimentellen Kennwerten gezeigt hat [130]. Auch dies ist ein Argument dafür, dass das Kraftfeld für die angestrebten Untersuchungen dynamischer Abläufe geeignet ist. Dass diese Annahmen gerechtfertigt sind, soll im Verlauf dieser Arbeit dargestellt werden, indem eigene Untersuchungen zur Bestimmung ausgewählter mechanischer



und thermischer Größen durchgeführt werden. Durch Vergleich mit experimentellen Kennwerten wird die Tauglichkeit des Kraftfelds für die Anwendung an langkettigen Polyethylensystemen nachgewiesen.

### 1.3.5 Equilibrierung von Polymersystemen

Bei der MD Simulation von Polymersystemen ist zunächst sicherzustellen, dass die Systeme in einen physikalisch begründeten Ausgangszustand überführt werden. Dies ist aufgrund der Eigenschaften von langkettigen Polymeren keine triviale Aufgabe. Die Ursache dieses Problems liegt in den langsamen Kriechbewegungen verschlaufener Polymerketten, wie sie de Gennes in seinem Reptationsmodell beschreibt [132]. So folgt unter anderem, dass die längste Relaxationszeit einer verschlaufenen Polymerschmelze der Kettenlänge  $N$  mindestens mit  $N^3$  skaliert [133]. Anhand dieser Überlegung wird deutlich, dass bei der Betrachtung langkettiger Polymere, wie es in dieser Arbeit angestrebt ist, eine Brute-Force Equilibrierung höchst ineffizient bzw. mit Blick auf Rechenzeiten unmöglich ist.

Angesichts der Wichtigkeit der Equilibrierungsprozedur sind in der Vergangenheit zahlreiche Methoden für Polymersysteme entwickelt worden [134–137]. Zu den fortgeschritteneren Varianten gehört beispielsweise das Vorgehen von Zhang et al. [138], das auf einem Modell basiert, welches Ketten zunächst in stark vergrößerter Form mittels weniger weicher Partikel beschreibt. Anschließend werden mikroskopische Details über einen als Back-Mapping beschriebenen Prozess schrittweise zurückgewonnen. Nachteilig ist, dass zuerst eine zum betrachteten Polymer passende stark vergrößerte Parametrisierung gefunden werden muss. Um hierauf verzichten zu können, bietet sich die direkte Equilibrierung nach Moreira et al. [139] auf Basis der Entwicklungen von Auhl et al. [140] an. Entscheidendes Merkmal dieser Methode ist die einfache Anwendbarkeit bei gleichzeitig vertretbaren Rechenzeiten durch lediglich lokal notwendige Relaxation von Kettensegmenten. Dies wird erreicht, indem Ketten bereits zu Beginn des Vorgehens mittels Irrflugs-Modell (Non-Reversal Random Walk (NRRW)) mit den im equilibrierten Zustand zu erwartenden mittleren quadratischen inneren Abständen (Mean Square Internal Distances (MSID)) erzeugt werden. Über eine anschließende Minimierung von Dichteunterschieden („Prepacking“) sowie einer behutsamen Einführung des nicht-bindenden Potentials („Warm-Up“) gelingt eine störungsfreie Equilibrierung [139, 140]. Die Effizienz dieses Verfahrens wurde für monodisperse Systeme bis zu einer Größe von  $1000 \times 2000$  (Kettenanzahl  $M \times$  Kettenlänge  $N$ ) nachgewiesen [139].

Um finale Resultate der Equilibrierungsprozedur zu überprüfen, ist die Mikrostruktur der Polymersysteme anhand von Größen, die über Experimente be-

stimmbar oder aus Theorien bekannt sind, zu validieren. Bewährt haben sich hierzu die bereits genannten mittleren quadratischen inneren Abstände sowie der statische Strukturfaktor [138–140]. Beide Größen charakterisieren den Zustand des equilibrierten Polymersystems auf unterschiedliche Weise. Die inneren Abstände reagieren sensitiv auf Deformationen von Ketten, der statische Strukturfaktor ist ein Maß für Dichteunterschiede auf allen Längenskalen [140]. Beide Größen lassen sich auf einfache Weise durch die Auswertung von Simulationsergebnissen bestimmen. Sie dienen daher ideal als Messgrößen zur Überprüfung der Equilibrierungsprozedur.

Die aufgeführten Eigenschaften der Methode nach Auhl bzw. Moreira et al. sprechen für eine gute Anwendbarkeit auf die hier zu untersuchenden Systeme. Da – wie in Abschnitt 6.1 noch diskutiert wird – eigene Systeme lediglich halb so groß sind wie jene, die in [139] zur Validierung genutzt wurden, sind auch hinsichtlich der Systemgröße keine Einschränkungen zu erwarten. Dennoch sind Anpassungen der Methode nötig, da diese für generische Systeme (Bead-Spring Modell mit zusätzlichem Winkelpotential [140]) entwickelt worden ist. Die eigenen Entwicklungen werden in den Ergebniskapiteln dieser Arbeit (Abschnitt 6) vorgestellt und diskutiert. Eine genauere Darstellung der einzelnen Schritte der Equilibrierungsmethode nach Moreira et al. ist in Anhang I aufgeführt.

### 1.3.6 Eingesetzte Simulationssoftware

Die in dieser Arbeit verwendete Simulationssoftware ist das Paket ESPResSo++ („Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems“) [141, 142]. ESPResSo++ ist ein quelloffenes Simulationspaket, das für die Durchführung von Mehrteilchen-Simulationen entwickelt wurde. Es konzentriert sich hauptsächlich auf molekulardynamische und Monte-Carlo Simulationen von kondensierten Systemen der weichen Materie. Insbesondere auch vergrößerte Simulationsmodelle liegen im Fokus des Programmpakets. Darüber hinaus wurde die Software mit einem Schwerpunkt auf Erweiterbarkeit entwickelt. Sie verfügt über einen in der Programmiersprache C++ geschriebenen Kern, der mit einer auf Python basierten Schnittstelle für den Benutzer verbunden ist. Durch diese Kombination ist es Nutzern technisch unkompliziert möglich, neue Algorithmen hinzuzufügen und Simulationsabläufe zu modellieren [141]. In der Vergangenheit wurden die Fähigkeiten von ESPResSo++ in verschiedensten wissenschaftlichen Veröffentlichungen, gerade auch im Bereich der Polymere, genutzt [138, 143–145].

Für die Anwendung in dieser Arbeit ist das ESPResSo++ Paket ideal geeignet, da geplante komplexere Simulationsabläufe auf einfache Weise und gleichzeitig zuverlässig über Python Skripte steuerbar sind. Die leichte Erweiterbarkeit auf Ebene

des C++ basierten Quellcodes ist ebenfalls von großem Vorteil. Für den Einsatz auf dem zur Verfügung stehenden Rechencluster kommt hinzu, dass ESPResSo++ insbesondere bei einer größeren Anzahl an nutzbaren Prozessoren sehr gutes Skalierungsverhalten aufweist [141]. Somit bietet der Einsatz der genannten Software eine sichere Basis zur Durchführung von Simulationen großer Polymersysteme.

## 1.4 Zielsetzung

Zu den Zielen der vorliegenden Arbeit gehört zunächst die Wahl einer geeigneten Parametrisierung zur Beschreibung von Polyethylen mittels eines vergrößerten molekulardynamischen Modells. Hierbei soll das Modell so einfach wie möglich gehalten werden (vgl. Abschnitt 1.3.4). Sich dieser Linie anschließend findet eine Beschränkung auf die Betrachtung von rein monodispersen Polymersystemen statt. Auch wird auf die Einbeziehung des Einflusses von Seitenketten verzichtet. Da sehr gering verzweigtes HDPE im Fokus des Interesses steht, stellt diese Vereinfachung keine grundsätzliche Einschränkung dar.

Innerhalb der gewählten Softwareumgebung sind Methoden zu entwickeln, die die Möglichkeit bieten, ingenieurwissenschaftliche Größen in Anlehnung an standardisierte Prüfverfahren zu bestimmen. Im Zentrum steht der Zugversuch nach DIN EN ISO 527 Norm, der mikroskopisch nachzubilden ist. Größen wie Elastizitätsmodul, Streckspannung und Querkontraktionszahl sollen ermittelt werden. Hieran anknüpfend ist die Bestimmung thermischer Kennwerte von besonderer Relevanz. Einfach bestimmbar sind in einem ersten Schritt Wärmeausdehnungskoeffizient und Glasübergangstemperatur. Aufgrund des erwartbaren Auftretens von temperaturabhängigen Kristallisationseffekten sind diesbezüglich ebenfalls Kennwerte zu ermitteln. Da sowohl die Bildung als auch das Auflösen von Kristallen dynamisch ablaufende Effekte sind, sind Vorgehensweisen zu erarbeiten, die innerhalb vertretbarer Rechenzeiten beispielsweise die Bestimmung der Kristallschmelztemperatur erlauben. Bei der Ermittlung der genannten Parameter ist weiteres Ziel, das Verhalten der Polymerketten mikroskopisch zu quantifizieren und zu bewerten. Dies ist vor dem Hintergrund von Umlagerungsvorgängen von Molekülketten während der stark dynamisch ablaufenden Zugversuche, bei der Kristallisation oder auch beim Kristallschmelzen von hoher Wichtigkeit.

Auf Basis der bei diesen Untersuchungen ermittelten Parameter kann die grundsätzliche Eignung des verwendeten Modellansatzes zur Beschreibung von Polyethylen geprüft werden. Die einzelnen Kennwerte werden mit im makroskopischen Ex-

periment bestimmten Werten verglichen. Es kann abgeschätzt werden, wie sich die extrem kurze Zeitskala im mesoskopischen Modell gegenüber der makroskopischen Ebene verhält.

Zweiter Schwerpunkt der Arbeit ist, aus den Zuständen, die im Extrusionsblasformen auftreten, Randbedingungen abzuleiten, die in Simulationsmodellen auf mikroskopischer Ebene umgesetzt werden können. Dies betrifft in der Hauptsache (a) biaxiale Verstreckvorgänge, die beim Aufblasen des Vorformlings auftreten, sowie (b) die mechanischen wie auch thermischen Bedingungen beim anschließenden Abkühlvorgang. Auf der Mikroskala sind entsprechende Zustände nachzustellen. Von großer Wichtigkeit ist hierbei, analog zu den Zuständen im Realprozess, eine große Bandbreite an uni- wie auch biaxialen Verstreckgraden zu untersuchen. Hierbei ist explizit zu beachten, dass Effekte insbesondere von der Kettenlänge abhängig sind. Es ist die Frage zu beantworten, inwieweit Systeme bestimmter Kettenlänge geeignet sind, nach starken Verstreckvorgängen noch häufig genug verschlauft zu sein, um das Verhalten einer dicht verschlauften Polymerschmelze zu repräsentieren.

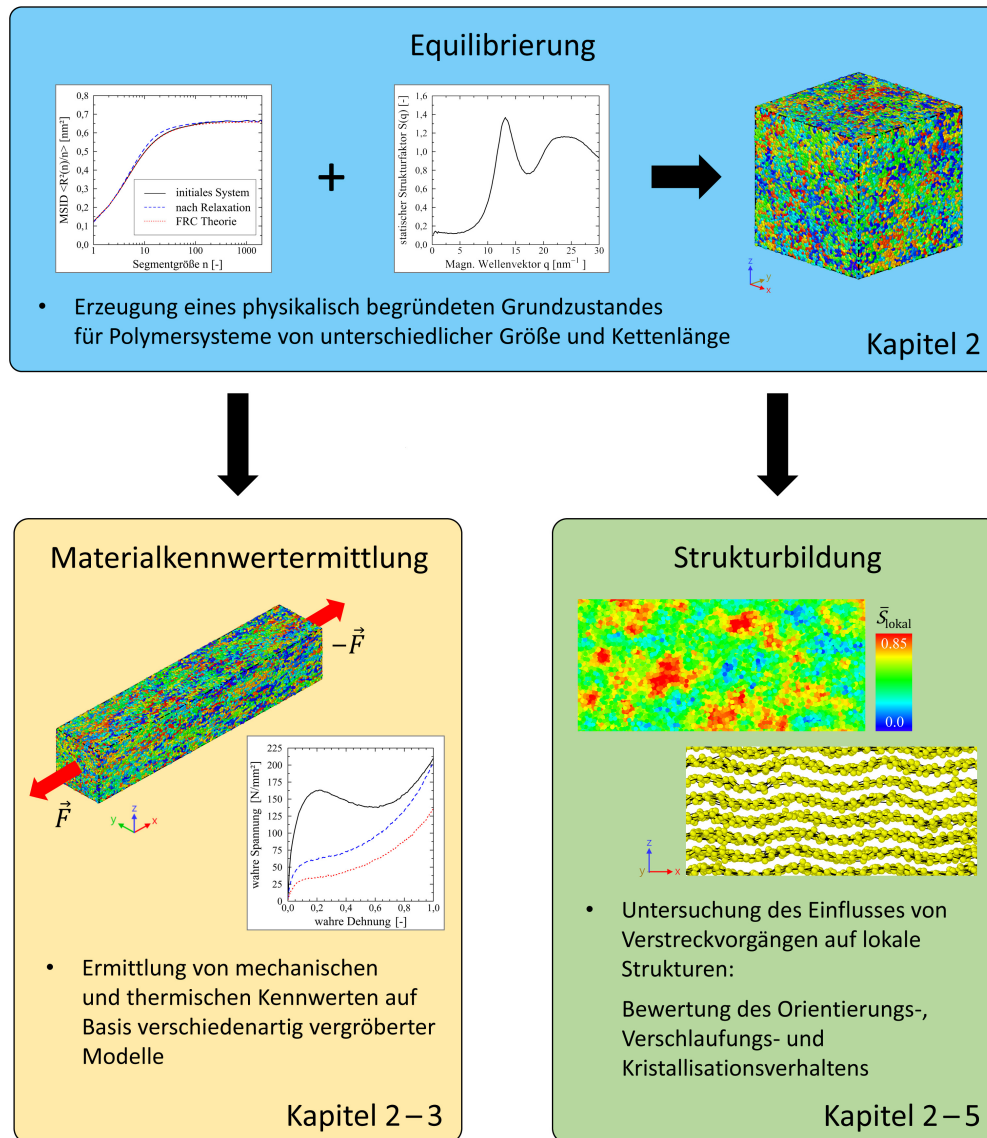
Mit Blick auf den Prozess steht die Betrachtung von Auswirkungen der einzelnen Prozessschritte (Verstrecken, Abkühlen, Relaxieren) auf das mikromechanische Verhalten von Polyethylen im Mittelpunkt. Dieses lässt sich im Wesentlichen durch Orientierungen von Kettensegmenten bzw. End-zu-End Vektoren sowie durch das Verschlaufungsverhalten charakterisieren. Weitergehend wird untersucht, welche Auswirkungen die unterschiedlichen Mikrozustände auf das Relaxations- und Kristallisationsverhalten haben. Die gewonnenen Daten sollen einen Beitrag zum Verständnis des sonst nicht experimentell beobachtbaren Verhaltens geben.

## 1.5 Aufbau der Arbeit

Nachdem zu Beginn der vorliegenden Arbeit die verfahrensspezifischen Hintergründe mit Bezug zum Extrusionsblasformen erläutert worden sind, konnte daraus die Problematik der signifikant prozessabhängigen Material- und damit Bauteileigenschaften abgeleitet werden. Es wurde erläutert, wie aktuell der Einsatz von Finite-Elemente Simulationen den Auslegungsprozess erleichtert, jedoch erhebliche Lücken bei der Materialkennwertermittlung bestehen. In Ergänzung zu den notwendigerweise durchzuführenden Realexperimenten ist die Molekulardynamik Simulation eingeführt worden. Die Möglichkeiten zur Erstellung vergrößerter Molekülmodelle wurde dargelegt.

Mit Blick auf die Zielsetzung wird im kumulativen Teil der Arbeit unter Ver-

wendung eines mesoskaligen Modells für Polyethylen aufgezeigt, wie sich (a) Materialkennwerte ermitteln lassen sowie (b) die Ausbildung von mikroskopischen Strukturen beobachtet werden kann. Basis ist die Nutzung von molekulardynamischen Simulationen mit ESPResSo++. Abbildung 1.7 gibt hierzu einen Überblick, wie die genannten Kernthemen, ausgehend von einer geeigneten Equilibrierungsprozedur, verknüpft sind. Zusammenfassend dargestellt ist ebenfalls die Zuordnung der Themen zu den jeweiligen Kapiteln der Arbeit.



**Abbildung 1.7** Übersicht der einzelnen behandelten Kernthemen im kumulativen Teil dieser Arbeit. Basis ist die Anpassung von etablierten Equilibrierungsmethoden auf das hier genutzte Kraftfeld für Polyethylen. Gelingt die Equilibrierung, so können mit Systemen unterschiedlicher Größe sowohl Materialkennwerte ermittelt als auch mikromechanische Vorgänge bei der Ausbildung von Strukturen, insbesondere hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens, untersucht werden.

Der kumulative Teil beginnt mit Kapitel 2 und der Darstellung, wie langkettige Polymersysteme aufzubauen und in einen equilibrierten Anfangszustand zu bringen sind. Hierzu werden Methoden, die Stand der Technik sind, hinsichtlich des vorliegenden Anwendungsfalls angepasst. Zusätzlich wird die verwendete Simulationssoftware mit einem ersten, vereinfachten Ansatz so erweitert, dass Zugversuche auf mesoskopischer Ebene abgebildet werden können. Die erzielten Ergebnisse werden für verschiedenartig vergrößerte Polyethylenmodelle ausgewertet und diskutiert.

Kapitel 3 nutzt gegenüber Kapitel 2 eine veränderte Methodik zur Durchführung der Zugversuche. Durch Adaptierung des Quellcodes der genutzten Simulationssoftware wird der Zugversuch durch eine direkte Verformung der Simulationsbox ermöglicht. Dies stellt eine deutliche Verbesserung der Vorgehensweise dar. Unter Verwendung dieses neuen Algorithmus werden Systeme uniaxial im Schmelzezustand verstreckt und abgekühlt, um das anschließende Kristallisations- und Relaxationsverhalten zu untersuchen. Dieser Abschnitt gibt erste Hinweise darauf, wie sich Polyethylen nach starken Verstreckvorgängen mikromechanisch verhält.

In Kapitel 4 werden die Methodiken auf biaxiale Verstreckversuche erweitert. Unter Verwendung verschiedener uni- und biaxialer Verstreckgrade wird vorgestellt, welche initialen Zustände nach Verstreckung und anschließendem Abkühlen in den jeweiligen Systemen herrschen. Hierbei wird insbesondere das Wechselspiel aus Verschlaufungs- und lokalem Orientierungsverhalten mit dem sich einstellenden Kristallisationsgrad in Verbindung gesetzt.

Im sich anschließenden Kapitel 5 werden die Untersuchungen aus Kapitel 4 auf längerer Zeitskala fortgeführt. Die uni- bzw. biaxial verstreckten Systeme werden über einen Zeitraum von bis zu 200 ns beobachtet. Es wird bewertet, wie die im vorherigen Kapitel ermittelten Effekte das weitere Orientierungs-, Relaxations- und Kristallisationsverhalten beeinflussen. Besonderheiten, die ausschließlich in equibiaxial verstreckten Systemen auftreten, werden herausgestellt. Darüber hinaus wird die signifikante Wechselwirkung aus Kühlzeit und mechanischen Randbedingungen beim Abkühlvorgang diskutiert.

In Kapitel 6 werden die in dieser Arbeit erzielten Resultate einer kritischen Bewertung unterzogen. Es wird zunächst die Anpassung der Equilibrierungsmethode für den Anwendungsfall in dieser Arbeit evaluiert. Die Darstellung ergänzender Resultate stützt das gewählte Vorgehen. Anschließend werden die berechneten mechanischen und thermischen Kennwerte in einen vergleichenden Gesamtkontext mit experimentellen Werten gestellt. Hierbei wird deutlich herausgearbeitet, welche Kennwerte mit dem hier verwendeten Modell in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ermittelbar sind. Genauso wird begründet, welche Grenzen bei der

Kennwertermittlung gesetzt sind. Schlussendlich wird die Bildung von Mikrostrukturen sowohl unter dem Einfluss von uni- als auch biaxialen Verstreckprozessen betrachtet. Dargestellt werden die signifikant vom Verstreckgrad abhängigen Auswirkungen auf die Polymersysteme. Es wird diskutiert, wie die einzelnen Resultate mit Blick auf die Nachbildung der Bedingungen beim Extrusionsblasformen zu bewerten sind.

Kapitel 7 fasst wesentlich Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsfragen.

## 2 Publikation 1

Diese Publikation befasst sich mit der grundsätzlichen Wahl eines geeigneten vergrößerten Kraftfeldes für Polyethylen, das zudem möglichst einfach formalisiert sein soll. Es wird aus der Literatur ein Kraftfeld ausgewählt, auf dessen Basis Polyethylen unterschiedlich stark vergrößert wird (2, 3 bzw. 4 CH<sub>n</sub> Einheiten je Superatom). Wesentlicher Schritt ist die exakte Equilibrierung der auf Grundlage dieses Kraftfeldes erzeugten Polymersysteme. Der Erfolg des Vorgehens wird anhand verschiedener mikroskopischer Größen überprüft. Zweiter Schwerpunkt ist die Bestimmung von thermischen und mechanischen Kennwerten, wie sie in der Ingenieursanwendung benötigt werden. Zur Ermittlung mechanischer Kennwerte wird ein Algorithmus entwickelt, der es ermöglicht, Zugversuche auf Mikroebene durchzuführen. Über den Vergleich mit experimentell ermittelten Kennwerten wird die Qualität der unterschiedlich vergrößerten Kraftfelder beurteilt.

Dieser Abschnitt basiert auf der folgenden Veröffentlichung, welche durch meinen Doktorvater mitverfasst wurde. Die bibliografischen Details einschließlich aller Autoren sind:

D. Grommes, D. Reith. „Determination of Relevant Mechanical Properties for the Production Process of Polyethylene by Using Mesoscale Molecular Simulation Techniques“. In: *Soft Materials* 18 (2020), S. 242–261.

Mein Beitrag zu diesem Artikel beinhaltet die Konzeptionierung und Durchführung der Simulationen. Die Methodenentwicklung zur Abbildung der Zugversuche auf Mikroebene erfolgte vollständig eigenständig. Selbstständig durchgeführt wurden des Weiteren die Literaturrecherche, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse, Erstellung des Manuskripts sowie der Tabellen und Abbildungen. Eine vollständige Kopie des Fachartikels ist diesem Kapitel beigelegt. Der Eigenanteil beträgt ca. 95 %.

Der Abdruck des Artikels erfolgt unter folgendem Urheberrecht:

© copyright 2020, reprinted by permission of Informa UK Limited, trading as Taylor & Taylor & Francis Group, <http://www.tandfonline.com>





## Determination of relevant mechanical properties for the production process of polyethylene by using mesoscale molecular simulation techniques

Dirk Grommes<sup>a,b</sup> and Dirk Reith<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Technology, Resource and Energy-Efficient Engineering (TREE), Bonn-Rhein-Sieg University of Applied Sciences, Sankt Augustin, Germany; <sup>b</sup>Dr. Reinold Hagen Stiftung, Bonn, Germany; <sup>c</sup>Fraunhofer Institute for Algorithms and Scientific Computing (SCAI), Sankt Augustin, Germany

### ABSTRACT

In this study, we determine the strain rate and temperature-dependent mechanical material behavior as well as the glass transition temperature and coefficient of thermal expansion of polyethylene melts using molecular dynamics simulation. In order to achieve realistic chain lengths polyethylene was simulated by three different coarse-grained models of various bead sizes. All simulations are performed by using the simulation package ESPResSo++, which we extended with a regulation procedure for the simulation of tensile tests on the micro-scale. The process-relevant observables, such as the elastic modulus, yield stress, and Poisson's ratio are investigated at the meso-level. The chain orientation and entanglement behavior show effects that precisely illuminate the experimental stress strain response, giving important hints for production process control. Summarized, we are able to successfully reproduce the characteristic stress strain response for polyethylene as observed in experiments. Thus, we establish a closer link between microscopic and macroscopic system descriptions in order to provide a deeper understanding of material properties in their production process, i.e. for changing external conditions.

### ARTICLE HISTORY

Received 31 October 2019  
Accepted 23 January 2020

### KEYWORDS

Meso-scale simulation; polyethylene; tensile test; thermo-mechanical properties; orientation behavior

## Introduction

Polymers play an important role in industrial and consumer related applications. Low material costs, easy to process, and good performance characteristics give polymers an advantage to other groups of materials such as metals or ceramics. For this reason components made of polymers are, consciously or unconsciously, part of everyone's daily life.

The mechanical and thermal behavior of polymers is highly complex. Their individual component design is a difficult procedure and in many cases characterized by strong compromises due to their distinctive time, temperature, and load-dependent behavior. For the development of an optimized product at minimum material usage, the use of computer-aided engineering (CAE) has become increasingly important over the past several years. Simulation-based product tests using the method of finite elements (FE) are already state of the art. Several properties of the final part such as the deformation behavior are predictable.<sup>[1–5]</sup> Nevertheless, the simulation results strongly depend on the input data for the analysis procedure.<sup>[1,5]</sup> Most clearly the material description, consisting of the choice of the material model and the related material properties, influences the results. In many cases

the specific material properties, which are generally determined by experiments, are not available. Furthermore performing the experiments needed is associated with high costs, especially if different types of experiments are necessary to fully characterize the material behavior.<sup>[1,3]</sup>

An alternative way to overcome that limitation is the use of molecular dynamics (MD) simulation methods.<sup>[6,7]</sup> By modeling a specific polymer on the micro-scale the user is free to perform nearly any testing procedure under completely different conditions (temperature, loading etc.).<sup>[8,9]</sup> Output from these simulations are the material parameters needed for the simulations on the macroscopic scale. The use of molecular dynamics simulations for the determination of material properties and transfer of the results to the finite element analysis leads to a multiscale approach and a closed simulation loop.<sup>[10]</sup>

Most crucial material properties for a prediction of the component behavior of plastic parts are e.g. the elastic modulus, Poisson's ratio, and yield stress. In practice all of these parameters are determined by performing tensile tests. In this work, we therefore model tensile tests on the microscopic scale. Concerning which material to investigate the choice was made for

polyethylene (PE) as it is widely spread in industrial and consumer application. Because of its simple structure it can be easily modeled on the microscopic scale.

In the past, some MD studies have been performed to investigate the mechanical behavior of amorphous polyethylene under uniaxial tension. Hossain et al.<sup>[8]</sup> studied the general stress strain response of different polyethylene systems consisting of 20,000–200,000 united atoms (UA) at different strain rates ( $10^8$ – $10^{11}$  s<sup>-1</sup>) and temperatures. On this basis, Tschopp et al.<sup>[11]</sup> evaluated the influence of different ensembles. They show that the choice of a specific ensemble leads to different stress conditions (uniaxial, triaxial) and therefore to significantly different stress strain behavior. Note, that the stated strain rates in simulations do not represent the most typical experimental setups. Slow quasi-static experiments according to standard DIN EN ISO 527 are typically in the range between  $10^{-4}$  and  $10^{-1}$  s<sup>-1</sup>, whereas higher strain rates belong to the dynamic ( $<10^4$  s<sup>-1</sup>) and impact regimes ( $>10^4$  s<sup>-1</sup>).<sup>[12]</sup> Sahuptra and Echtermeyer<sup>[13]</sup> investigated the elastic modulus and Poisson's ratio at different temperatures and strain rates ( $10^8$ – $10^{11}$  s<sup>-1</sup>). They did not focus on the plastic behavior as their UA systems show significantly inconsistent behavior at higher strains. Vu-Bac et al.<sup>[14]</sup> investigated not only the mechanical behavior at constant strain rate ( $10^{10}$  s<sup>-1</sup>) but also the glass transition temperature for a polyethylene UA system. In contrast to other studies they perform the tensile test in an alternating fashion by pulling and relaxing steps. Yashiro et al.<sup>[15]</sup> studied a UA polyethylene system which does not use periodic boundary conditions (PBCs). Instead, they create a system that resembles a standard (macroscopic) test specimen. Due to the omission of PBCs their system size must be very large: They use a polydisperse system (chain length 500–1500) with two million united atoms in total, which is tested at a strain rate of  $5 \cdot 10^{11}$  s<sup>-1</sup>.

On the mesoscale, Zhao et al.<sup>[16]</sup> investigated coarse-grained polyethylene system, where three monomers are mapped into one bead. Under variation of the chain length (6–900) at constant system size (90,000 beads) they investigate several thermo-mechanical properties at high-strain rates from  $10^{10}$  s<sup>-1</sup> to  $10^{11}$  s<sup>-1</sup> only. Lavine et al.<sup>[17]</sup> perform tensile tests with systems of polyethylene (chain length 25–400 united atoms). They focus on the orientation behavior of single chains under tension.

More recently, studies on semi-crystalline UA polyethylene systems have been published.<sup>[18–22]</sup> Generally the focus of these studies is on the complex interplay of amorphous and crystalline regions under mechanical loading. The influences of the crystalline orientation and structure of the transition region on the systems' mechanical reaction is evaluated. The consideration of crystalline regions and effects of bimodal melts lead to a different stress–strain reaction compared to large purely amorphous systems.

It is clear from this overview that tensile tests by the use of molecular dynamics methods are state of the art. Nevertheless, one major drawback in the past was that all simulations have been performed at extremely high strain rates ( $10^7$ – $10^{11}$  s<sup>-1</sup>). In this study our goal is to perform tensile tests by a consistent use of coarse-graining (CG) in order to get more close to the macroscopic conditions. We use a slowest strain rate of  $10^6$  s<sup>-1</sup>. As mentioned above, this strain rate is still at the upper limit of experimental measurements.

We also present a thorough study of the influence of the level of coarse-graining. Therefore we use force fields that map two, three, or four monomers into one bead. With this approach, we are able to study the effects of chain length, strain rate, and temperature on different mechanical as well as thermal properties in a systematic manner. Our investigated polymer system sizes range from 100 to 1000 chains at chain lengths between 20 and 2000 beads. The largest systems include 500,000 particles, which represent up to 2,000,000 CH<sub>n</sub> units.

All simulations are conducted by the use of the simulation package ESPResSo++ (Extensible Simulation Package for Research on Soft matter systems).<sup>[23]</sup> ESPResSo++ is a free, open-source, parallelized, object-oriented simulation package designed to perform many-particle simulations, principally molecular dynamics and Monte Carlo, of condensed soft matter systems. Because of its basic structure it is a very flexible and easy extensible package. Especially in case of coarse-grained models ESPResSo++ delivers a wide range of applicable methods. A general overview of the procedure of coarse-graining and its advantages are given in <sup>[24–26]</sup>.

In order to avoid negative effects of insufficient equilibration procedures we particularly pay attention on the set-up of large polymer systems. Establishing well-equilibrated polymer systems is a complex task as due to the long relaxation time of entangled polymer chains a brute-force set-up of polymer systems is not feasible within a reasonable real-time.<sup>[27]</sup> We here follow and adopt the equilibration procedure developed by Auhl et al.<sup>[28]</sup> which has been enhanced by Moreira et al.<sup>[27]</sup>

## Simulation Methodology

### Force Fields

The focus of our study is not the development of a new coarse-grained force field for polyethylene. Instead we adopt the interatomic force field from the work of Eichenberger<sup>[29]</sup>, which perfectly suits our demands: Eichenberger systematically coarse-grains alkanes ranging from propane to eicosane. Two, three, or four CH<sub>n</sub>

units are mapped into one bead. This procedure results in three different force fields at three different levels of CG. Therefore these differently coarse descriptions are a good starting point for the tensile tests itself as well as the investigation of the influence of different degrees of CG on the results.

All CG force fields have only four “classic” contributing terms: bond stretching, bond angle, dihedral rotation, and van der Waals non-bonded interactions, based on the following potentials (Eq. (1–4)):

$$E_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{4} K_b (r^2 - r_0^2)^2 \quad (1)$$

$$E_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (2)$$

$$E_{\text{dihedral}}(\phi) = K_\phi (1 - \cos(m\phi)) \quad (3)$$

$$E_{\text{nb}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r \leq r_c \quad (4)$$

The total force field energy can be expressed as sum of the single potential functions. The analytic functional form makes the potentials easy to implement in our models. The bonded interaction parameters for the CG polyethylene description are presented in Table 1. Note that these values do not depend on the particle position in the chain. For the CG2 force field the value for the bond angle constant  $K_\theta$  is less than half of the corresponding value for the CG3 and CG4 force field. This is not intuitive as potentials usually become softer with increasing coarsening. Also our results revealed that  $K_\theta = 23.3$  kJ/mol is significantly too low for a good representation of the glass transition temperature (cf. section “glass transition temperature”) as well as an accurate stress strain response (cf. section “dependencies on the coarse-graining level”). For this reason we additionally introduce the modified force field CG2\*. By varying the force constant  $K_\theta$  we identified a value of 65.0 kJ/mol that reproduces density and glass transition very close to experimental results. Other force field parameters remain unchanged.

The Lennard Jones (LJ) parameters in [29] are optimized to have good agreement with experimental

**Table 2.** Lennard–Jones interaction parameters for the different levels of coarse-graining depending on the particle position. All values are taken from [29]. The non-bonded parameters for the CG2 force field also apply to the modified CG2\* force field.

Bead type	Position	$\sigma$	$\epsilon$	$\sigma_{1-4}$	$\epsilon_{1-4}$
		[nm]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[nm]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
CG2 <sub>mid</sub>	middle	0.441	1.172	0.399	1.172
CG2 <sub>end</sub>	end	0.436	1.566	0.375	1.565
CG3 <sub>mid</sub>	middle	0.457	2.214	0.401	2.213
CG3 <sub>end</sub>	end	0.468	2.415	0.421	2.415
CG4 <sub>mid</sub>	middle	0.474	3.345	0.426	3.345
CG4 <sub>end</sub>	end	0.500	3.246	0.451	3.246

density and heat of vaporization. For more accuracy, especially in case of larger bead sizes, [29] defines the LJ parameters depending on the particle position (end or middle position in the chain). Therefore six types of CG beads (CG2<sub>mid</sub>, CG2<sub>end</sub>, CG3<sub>mid</sub>, CG3<sub>end</sub>, CG4<sub>mid</sub>, CG4<sub>end</sub>) are defined. The first- and second-neighbor beads are excluded from the non-bonded interactions. Additionally there is a third-neighbor LJ interaction according to Eq.(4) with different parameters. The cut-off distance  $r_c$  is taken as 2.5 times the value of  $\sigma$  of the corresponding model middle bead. All non-bonded parameters are summarized in Table 2.

### Equilibration of Polymer Melts and Cooling

Special attention is paid to the proper equilibration of polymer melts as this is a highly non-trivial task. We apply the equilibration procedure from Moreira et al. [27] and Auhl et al. [28]. The general equilibration procedure is divided into four main steps. The first step is the placement of chains in a simulation box at a temperature of 500 K (melt state) and at a corresponding density of 0.75 g/cm<sup>3</sup>. The initial melt configuration is prepared by randomly placing the chains in a periodic box. A non-reversal random walk (NRRW) is used. It is essential that the placement of chains in the box creates a system with correct characteristic internal distances of the chains. The correct characteristics are evaluated by the mean-square internal distances (MSID), which are defined as  $R^2(n) = R^2(|i-j|, N)$  averaged over all segments of size  $n = |i-j|$  along the chains, with  $i < j \in [1, N]$ , where

**Table 1.** Bonded force-field parameters for polyethylene at different levels of coarse-graining. All values are taken from [29]. In case of the CG2\* force field we modified the value of  $K_\theta$  to 65.0 kJ/mol.

Bead type	Bond length		Bond angle		Dihedral angle	
	$b_0$	$K_b$	$\theta_0$	$K_\theta$	$m$	$K_\phi$
	[nm]	[kJ mol <sup>-1</sup> nm <sup>-4</sup> ]	[degree]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[-]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
CG2	0.245	96655	150.1	23.3	1	0.68
CG2* (mod.)	0.245	96655	150.1	65.0	1	0.68
CG3	0.353	19730	146.4	56.6	1	0.74
CG4	0.457	6924	143.8	48.1	1	1.20

$i$  and  $j$  are monomer indices and  $N$  the number of beads in the chain.

Moreira et al. use master curves from previously conducted long equilibration runs to evaluate the correct placement of the chains. Due to the high computational costs the establishment of such master curves in our case is not feasible. Instead we equilibrate a system consisting of 1000 chains with 100 beads in the way presented above, assuming an initial course of the internal distances according to the freely rotation chain model (FRC). The chain length of 100 beads is considered to be short enough to achieve a quick relaxation of the polymer system. On the other hand it is long enough to give an estimate of the characteristic course of the mean-square internal distances with respect to the plateau regime. From that curve we deduce a master curve for the initial setup of systems with longer chain length and sufficiently accurate initial characteristic internal distances.

By creating the chains as a NRRW, the system suffers from high local density fluctuations. Due to these, the use of a pre-packing stage that significantly reduces these fluctuations is necessary. To do so, we use the algorithm developed in<sup>[28]</sup>. A zero temperature Monte Carlo (MC) algorithm decreases the density fluctuation by performing trial moves of entire chains as rigid body. Depending on the system size we perform 50,000–150,000 MC move trials. In order to measure the benefit of the pre-packing procedure, the static structure factor is used because it displays density fluctuations on all length scales. For systems with chain length  $M$  and number of chains  $N$ , it is defined according to

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{NM} \sum_{k=1}^{NM} \sum_{l=1}^{NM} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)} \rangle \quad (5)$$

Here,  $\mathbf{q}$  is the scattering wave vector,  $\mathbf{r}_k$  and  $\mathbf{r}_l$  are the coordinates of the particles  $k$  and  $l$ , respectively, and  $\langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)} \rangle$  is the ensemble average.

At the end of the pre-packing stage, strong overlaps between particles, which result in non-physically high repulsive forces, may still exist. In order to avoid disturbing effects we introduce a force-capped version of the actual full non-bonded LJ potential as proposed by Auhl et al. The capping takes place at a critical particle distance cutoff  $r_{fc}$ . Below that value the LJ potential is regarded as being constant, at larger particle distances the LJ potential has its usual description. During the warm-up phase we use full bonded potentials and the force capped version of the LJ potential. Starting with  $r_{fc}^0 = 2^{1/6}\sigma$  we linearly increase the cutoff radius to  $0.8\sigma$  over 6,500,000 time steps at a very low time step  $\Delta t = 0.2$  fs. A Langevin thermostat (coupling constant  $0.5 \text{ ps}^{-1}$ )

is used to keep the system's temperature at 500 K. Here we omit the regulation procedure from Moreira et al.<sup>[27]</sup> During the soft introduction of the LJ interaction by linearly increasing  $r_{fc}^0$  they additionally regulate the cutoff distance  $r_{fc}^{nn}$  for the next-nearest neighbor LJ interaction. Depending on the deviation of the current MSID from the MSID of the master curve the cutoff  $r_{fc}^{nn}$  is either reduced or increased to keep the chain structure as close as possible to the ideal slope. As the force field from Eichenberger excludes the nearest-neighbor LJ interaction this procedure in our case cannot be applied.

Finally we perform a relaxation with full potentials and  $\Delta t = 2$  fs. First we simulate 100,000 time steps in the canonical (NVT) ensemble. Then we perform additional 2,000,000 time steps including a Berendsen type barostat to introduce the desired ambient pressure of 1 bar in the system. As the overall equilibration procedure is computationally very demanding, we fully equilibrate only one system per size and level of coarse-graining. However, to ensure better statistical analysis, we create different starting points by applying an artificial approach to reach another area of the phase space: We heat the systems to 800 K within 0.6 ns, run for 3.75 ns, cool for 0.6 ns, and finally relax and equilibrate the modified systems for 3.75 ns. As we determined that also shortened simulation procedures (0.3 ns heating, 0.75 ns relaxation, 0.3 ns cooling, 0.75 ns relaxation and equilibration) deliver sufficiently different starting points within the phase space, we used this faster procedure for the creation of different starting points. In total we created seven different systems per size and level of coarse-graining for the evaluation of statistical errors.

As we are going to perform tensile tests at different temperatures in the solid state, a further task is the cooling of the different polymer systems. From this stage on we use a Berendsen barostat in combination with a Berendsen thermostat. In our case we start with the equilibrated systems at 500 K and linearly reduce the temperature by 1 K/ps until the desired temperature is reached (time step  $\Delta t = 2$  fs). The cooling procedure is followed by an additional relaxation for 200,000 time steps. In case of the determination of the glass transition temperature and thermal expansion coefficient we choose a different cooling rate of 0.2 K/ps for more accuracy.

### Tensile Test Procedure

By default ESPReso++ is not able to perform tensile tests as there is no option to vary (stretch) the simulation

box as it is needed to reproduce uniaxial tensile stress. An alternative way to solve this problem is to reverse cause and effect: Instead of deforming the box directly and measuring the stress (pressure) response of the system, we introduce uniaxial stress in the way that the box deforms at constant traverse speed over time. Therefore we created a new regulation procedure which uses the anisotropic Berendsen barostat that is available by default in ESPResSo++. The simulation box scaling factors  $\mu$  of the Berendsen barostat in ESPResSo++ are modeled according to Eq.(6) for every direction of space.<sup>[23]</sup>

$$\mu = 1 - \frac{\Delta t}{\tau_{\text{berendsen}}} \frac{p_0 - p}{3} \quad (6)$$

We do not modify the original Berendsen barostat's description. Instead we use a Python script which controls the barostat's external pressure  $p_0$  in tensile direction by a regulation procedure. This approach is favorable as ESPResSo++ simulations are generally controlled by Python scripts. The regulation procedure itself is straightforward: A proportional regulator with proportional constant  $P_{\text{regulator}}$  is used to control the pressure in tensile direction throughout the whole simulation. By continuously regulating the pressure the system is uniaxially stretched so that the loading equals a direct deformation of the box dimensions. In the transverse directions the barostat is used to set the pressure to ambient conditions which is 1 bar. This enables the system to undergo lateral contraction while stretching.

During the first couple of strain increments it is necessary to set the proportional constant of the regulator to a significantly higher value than for the rest of the simulation. This is needed for a precise reproduction of the initially very low strains at the beginning of the tensile test. We express the increased level of the proportional constant by multiplying  $P_{\text{regulator}}$  by a factor  $m_0$ . To avoid jumps when switching the regulator from the initially increased to the final value, we linearly reduce  $m_0$  over a certain number of strain increments  $n$  to 1. The choice of  $n$  is up to the user. The basic form of the regulator is described by Eq.(7) and Eq.(8). For a strain increment  $i$  the pressure  $p_0$  is set to the pressure in tensile direction  $p_{\text{tensile,next}}$  that is needed to achieve the desired strain  $\epsilon_{\text{target}}$ . The variables  $p_{\text{tensile,current}}$  and  $\epsilon_{\text{current}}$  describe current values of pressure and strain.

$$p_0 = p_{\text{tensile,next}} = p_{\text{tensile,current}} - (\epsilon_{\text{target}} - \epsilon_{\text{current}}) \cdot (m(i) \cdot P_{\text{regulator}}) \quad (7)$$

where

$$m(i) = \begin{cases} m_0 - \frac{(m_0-1)}{n} \cdot i & i \leq n \\ 1 & i > n \end{cases} \quad (8)$$

Additionally the pressure  $p_0$  at the very beginning of the tensile test has to be set to a reasonable starting value  $p_{\text{initial}}$ . This is required to make sure that the regulation and consequently the initial level of strain both start on an appropriate level.

A major drawback of this procedure is that the user has to evaluate four independent parameters ( $p_{\text{initial}}$ ,  $P_{\text{regulator}}$ ,  $m_0$ ,  $n$ ) to conduct a single tensile test simulation in the way used here. These parameters have to be evaluated for each system at every testing temperature and at every strain rate. The accuracy of the regulation procedure with respect to a constantly increasing deformation of the simulation box significantly depends on the choice of these parameters. Therefore choosing the parameters needs to be done very carefully.

It is clear that our procedure cannot reproduce the box deformations as perfect as a direct deformation would be able to. Nevertheless, our results show that it is possible to keep the deviations of strains from the ideal values very low. Only in the very beginning of the simulations, when extremely low strains ( $\epsilon_{\text{true}} < 0.005$ ) at low strain rates ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) are introduced, some systems show significant deviations from the requested strain value. These deviations very rapidly vanish with increasing strain: When the level of strain passes a value of 0.005 all simulations show minor deviations in the order of  $\pm 5\%$ . Most simulations, especially with system sizes  $> 100,000$  beads, show deviations of less than 5% ab initio with further decreasing error at increasing strain.

Additional investigations of the Berendsen barostat coupling constant  $\tau_{\text{berendsen}}$  show some influence on the results. We set  $\tau_{\text{berendsen}}$  to 1000 ps as this value is large enough to not negatively influence the system by overregulation. However the choice of the coupling constant affects only the lateral directions of our systems. In tensile direction the barostat's behavior is generally overridden by our regulation procedure. Results (cf. Fig. 5) show that the choice of the Berendsen barostat coupling constant in connection with our regulation procedure is suitable. To keep the results with focus on the general stress strain behavior comparable, we use  $\tau_{\text{berendsen}} = 1000 \text{ ps}$  for all simulations.

For the determination of the Poisson's ratio we had to modify the coupling constant. We observed that a value of 1000 ps is not in all cases suitable to obtain physically meaningful results concerning the Poisson's ratio. In case of strain rates  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and  $10^9 \text{ s}^{-1}$  the time

frame of the virtual experiment is so small that the low choice of the coupling constant underestimates the lateral contraction. Therefore for the determination of the Poisson's ratio we set the Berendsen coupling constant to 100 ps for strain rate  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and to 10 ps for strain rate  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , respectively. For lower strain rates we leave  $\tau_{\text{berendsen}}$  unchanged.

### Investigated Thermo-mechanical Properties

We investigate seven different system sizes with various number of chains  $M$  and chain length  $N$  ( $M \times N$ :  $1000 \times 20$ ,  $100 \times 100$ ,  $1000 \times 100$ ,  $100 \times 500$ ,  $1000 \times 500$ ,  $500 \times 1000$ ,  $250 \times 2000$ ) at three different levels of coarse-graining (CG2, CG3, CG4).

On the thermal side we evaluate the glass transition temperature as well as the coefficient of thermal expansion. Concerning the mechanical properties we concentrate on the stress strain reaction and evaluate parameters such as the elastic modulus, stress at yield, stress at true strain  $\epsilon_{\text{true}} = 1.0$  and the Poisson's ratio. We simulate the tensile behavior at four different initial strain rates ( $10^6$ ,  $10^7$ ,  $10^8$ ,  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ). Especially the lowest strain rate, which is computationally most demanding, is of high interest as it is as close as possible to real life conditions. Additionally, all mechanical properties are evaluated at three different temperatures (233.15, 293.15, 353.15 K). The choice for these close values has been made due to the fact that these temperatures cover the typical range in real life application for polyethylene.

## Results

### Equilibration

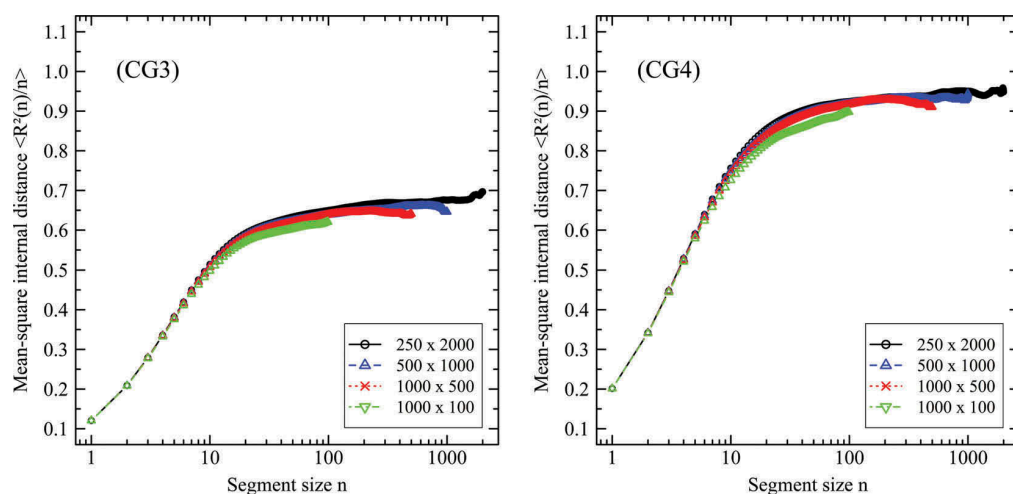
For the evaluation of the success of the equilibration procedure we consider the mean-square internal

distances and additionally the static structure factor. These values have been determined after the full equilibration procedure according to section "equilibration of polymer melts and cooling" has been performed. In this subsection we concentrate on the largest systems as they are of highest interest and most challenging to equilibrate. The results hold for smaller systems analogously. Following Figure 1 gives an overview about the mean-square internal distances of different coarse-grained systems at CG3 and CG4.

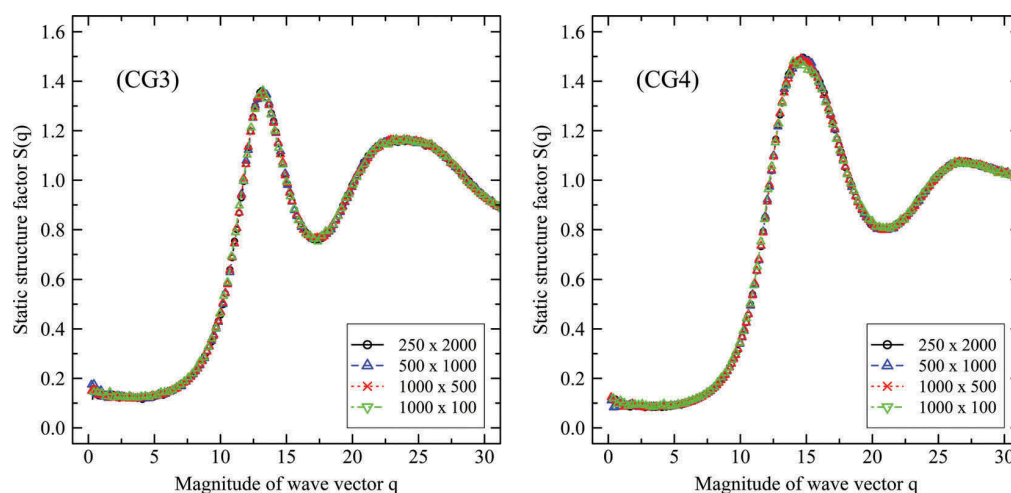
From the figures it is clear that the systems are well but not perfectly equilibrated. Starting with very accurate behavior at small particle distances all systems show characteristic asymptotic behavior and reach the expected plateau region. On the intermediate and larger distances we obtain slight fluctuations. Especially the  $1000 \times 100$  system at CG4 gives rise to assume that the internal distances of the larger systems slightly tend toward smaller values of  $R^2(n)/n$  at larger distances, if the systems would have additional time to relax. As our equilibration procedure is already very time-consuming, we accepted the results shown in Figure 1.

Additionally, we investigate the static structure factor. The results are plotted in Figure 2.

The course of the static structure factor shows very smooth and coinciding behavior for all systems. Especially in the limit of low wave numbers  $q \rightarrow 0$  the low values of  $S(q)$  indicate well equilibrated systems without density fluctuations on all length scales. Taking this result and the observations concerning the internal distances into account, we conclude that the equilibration procedure as used here is suitable to transfer the initial polymer systems to a physically well-defined equilibrium state that allows for the execution of further experiments. This statement is also valid for the CG2 systems.



**Figure 1.** Mean-square internal distances for two levels of coarse-graining (CG3 on the left, CG4 on the right), for different system sizes  $M \times N$ .



**Figure 2.** Static structure factor for two levels of coarse-graining (CG3 on the left, CG4 on the right), for different system sizes  $M \times N$ .

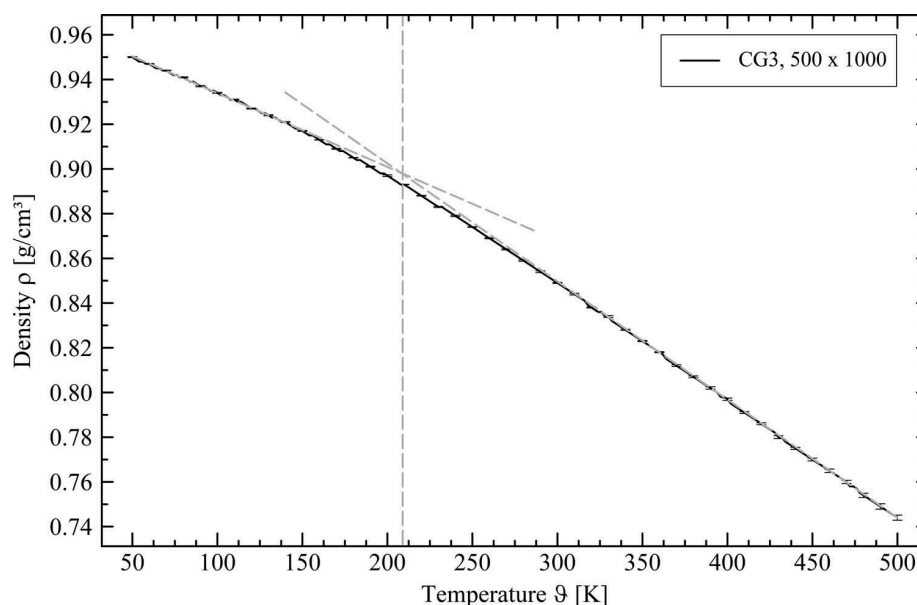
## Thermal Properties

### Glass Transition Temperature

One important characteristic of polymeric materials is the glass transition temperature  $T_g$ , which delimits the glassy regime from the rubbery one. For the determination of  $T_g$  we cool our systems from 500 to 50 K at a cooling rate of 0.2 K/ps. Note, that this cooling rate is not directly comparable with experimental cooling rates which usually range up to several 100 K/s.<sup>[30]</sup> Under laboratory conditions, fast scanning calorimetry (FSC)

can reach several thousand K/s.<sup>[31]</sup> The glass transition temperature was determined from the change of the slope of density plotted over the temperature as shown in Figure 3.

For a detailed discussion Table 3 summarizes the results for selected systems. As the results in Table 3 show only minor fluctuations, we conclude that our results for the glass transition temperature are valid. The observed change in the glass transition temperature depending on the chain length is small. Except for the CG3 force field there is a slight tendency for a decrease of



**Figure 3.** Density as a function of temperature averaged over all systems consisting of 500 chains with 1000 beads each at CG3. Error bars are printed every 10 K. The grey dotted lines serve as an example for the determination of the glass transition temperature from the change of the slope. At the intersection of the two linear lines fitted to the two regimes we determine the glass transition temperature. For the illustrated system size we identify the glass transition temperature at 209 K.

**Table 3.** Glass transition temperature [K] for different system sizes  $M \times N$  at coarse-graining levels CG2, CG2\*, CG3 and CG4. The experimental value for amorphous, polydisperse polyethylene is  $195 \pm 10$  K.<sup>[32]</sup>

CG level	1000 × 100	1000 × 500	500 × 1000	250 × 2000
CG2	133 ± 4	120 ± 6	121 ± 4	115 ± 2
CG2*	207 ± 9	206 ± 5	207 ± 4	201 ± 5
CG3	209 ± 2	213 ± 3	209 ± 3	210 ± 3
CG4	235 ± 3	234 ± 2	232 ± 1	230 ± 1

$T_g$  with increasing chain length. Also the differently coarse-grained force fields have an influence on the results. The stronger coarse-grained systems show a significant increase of the glass transition temperature. Compared to results from experiments our calculated results at CG3 and CG4 are close to very close.<sup>[32]</sup> Also the results from our modified CG2\* force field are very close to experimental results. Boyer et al.<sup>[32]</sup> specifies an experimentally determined value for purely amorphous polyethylene at  $195 \pm 10$  K. Calculated values from other groups using molecular dynamics are in the region of 250–300 K.<sup>[8,14,16,33]</sup> Only Yang et al.<sup>[34]</sup> report a lower value of 200 K by evaluating different physical properties that allow for the determination of the glass transition temperature.

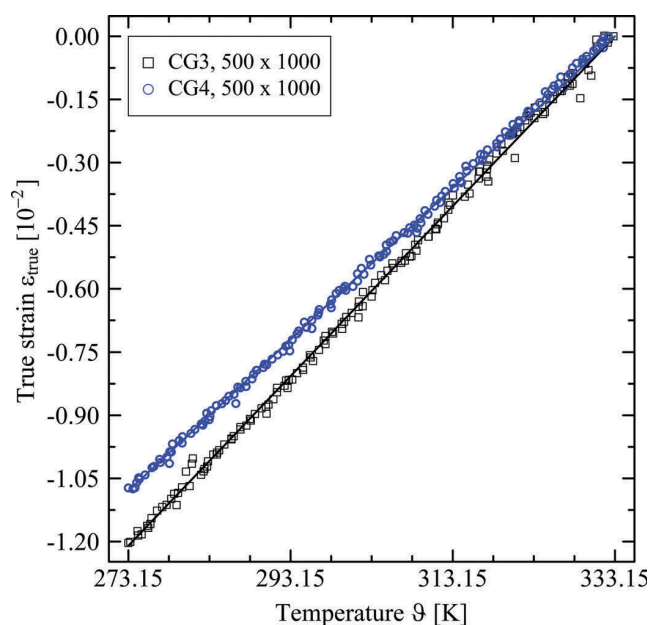
#### Coefficient of Thermal Expansion

By performing additional cooling simulations at a cooling rate of 0.2 K/ps we evaluate the linear coefficient of thermal expansion (CTE) in the region between

333.15 K and 273.15 K (60 to 0°C). In detail we determine the CTE from the slope of the thermally induced strain in the simulation box plotted over the temperature as shown in Figure 4 for two examples. Table 4 gives a summary over the values for different systems.

The effects of the influence of chain length as well as the choice of the level of coarse-graining are very similar to those observed for  $T_g$ . An increasing chain length results in a slightly decreasing coefficient of thermal expansion. The results indicate that above a chain length of 2000 beads one may expect only a slight further decrease of the thermal expansion coefficient. A comparison with experimental results gives good agreement. Chen et al.<sup>[35]</sup> as well as White and Choy<sup>[36]</sup> mention a CTE of  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for amorphous polyethylene. Zehtabeyzadi et al.<sup>[37]</sup> note values ranging from  $0.5 \cdot 10^{-4}$  to  $1.85 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for semi-crystalline polyethylene.

Comparing the slope of the CTE and the glass transition temperature it is obvious that the CTE decreases with the level of coarse-graining whereas the glass transition temperature increases. As the systems' dynamics are generally influenced by the level of coarse-graining (cf. Dependencies on the coarse-graining level) a deeper investigation of the shift in time as well as the influence of the single force field parameters is necessary to unveil exact dependencies. Note, that with only three data points (= models), it cannot be ruled out that this is a random effect. As we



**Figure 4.** True strain plotted over temperature in the range between 333.15 K and 273.15 K (60 to 0°C) for two systems with 500 chains and chain length 1000 at CG3 (black squares) and CG4 (blue circles). The fitted linear lines are used for the determination of the linear coefficient of thermal expansion. From the slope results for the CG3 system  $2.030 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  and for the CG4 system  $1.827 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .



**Table 4.** Linear coefficients of thermal expansion [ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ] determined in the range from 333.15 to 273.15 K (60°C to 0°C) for different system sizes  $M \times N$  at coarse-graining levels CG2, CG2\*, CG3, and CG4. The experimental value for amorphous, polydisperse polyethylene is  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ <sup>[35,36]</sup> and  $0.5 \cdot 10^{-4}$  to  $1.85 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for semi-crystalline polyethylene.<sup>[37]</sup>

CG level	1000 × 100	1000 × 500	500 × 1000	250 × 2000
CG2	2.089 ± 0.030	2.025 ± 0.008	2.008 ± 0.007	2.000 ± 0.004
CG2*	2.142 ± 0.028	2.091 ± 0.023	2.073 ± 0.021	2.051 ± 0.013
CG3	2.081 ± 0.016	2.048 ± 0.012	2.030 ± 0.017	2.015 ± 0.013
CG4	1.860 ± 0.026	1.829 ± 0.010	1.823 ± 0.005	1.811 ± 0.012

mainly focus on the mechanical properties we omit further investigations.

## Mechanical Properties

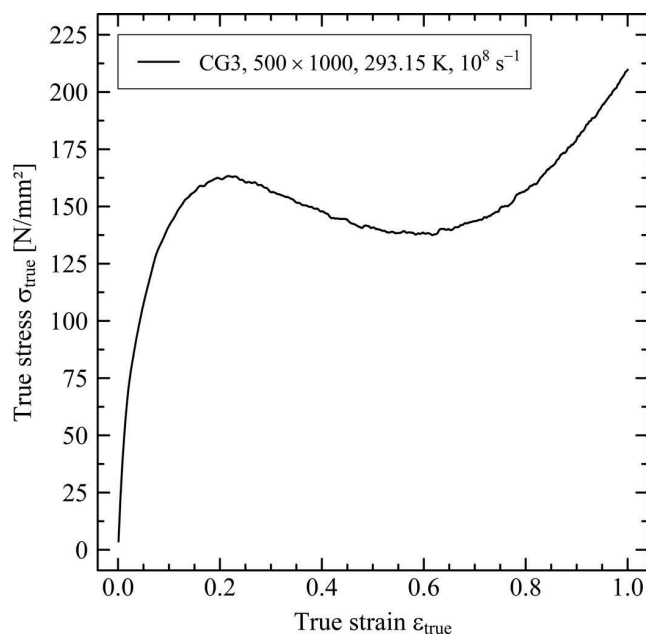
### General Remarks and Observations

Because we obtained qualitatively similar results, we focus in the following only on the results determined at the middle level of coarse-graining (CG3). A detailed view into the influence of the level of coarse-graining itself is presented in section “dependencies on the coarse-graining level”. In general our models cover the typical regimes of a stress-strain curve of polyethylene. Starting with linear elastic behavior the curve progression quickly reaches its first maximum that is defined as the yield stress at yield strain. That point is followed by a strain softening regime, where the stress decreases. Finally strain hardening due to strong orientations of chains occurs. These four regimes are represented in Figure 5, where the true stress  $\sigma_{\text{true}}$  is plotted over the true strain  $\epsilon_{\text{true}}$  for a system with 500 chains at

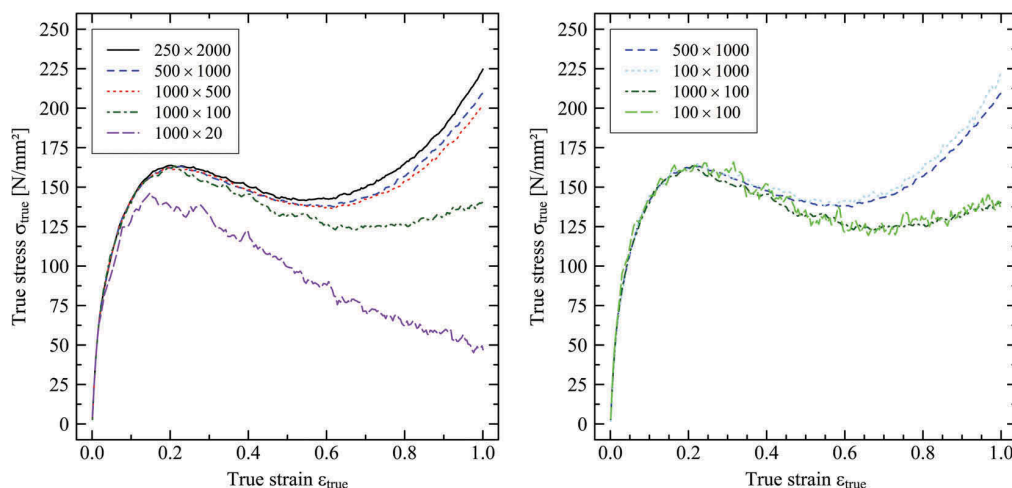
chain length 1000 at CG3. Our results resemble those investigated by molecular dynamics simulation in <sup>[8,14,33]</sup>.

### Dependencies on the Chain Length and the Number of Chains

We discuss the influence of the chain length at the example of different systems at CG3. From Figure 6 (left side) it is clear that especially the shortest investigated system with a chain length of 20 beads does not show polymer like behavior. After reaching a clear yield the stress decreases strongly. This is due to the fact that the very short chains disentangle rapidly, if any entanglements existed, so that they can be easily detached from another. At a chain length of 100 beads the stress strain curve shows more polymer like behavior due to more entanglements. At chain length of 500 and above only minor changes concerning the stress strain behavior occur. Even the yield peak for these longer chains is very similar. Interestingly, the linear elastic regime does not show strong dependencies on the chain length. As



**Figure 5.** Stress strain curve for a system with 500 chains and chain length 1000 at CG3. The system has been uniaxially deformed at an initial strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of 293.15 K.



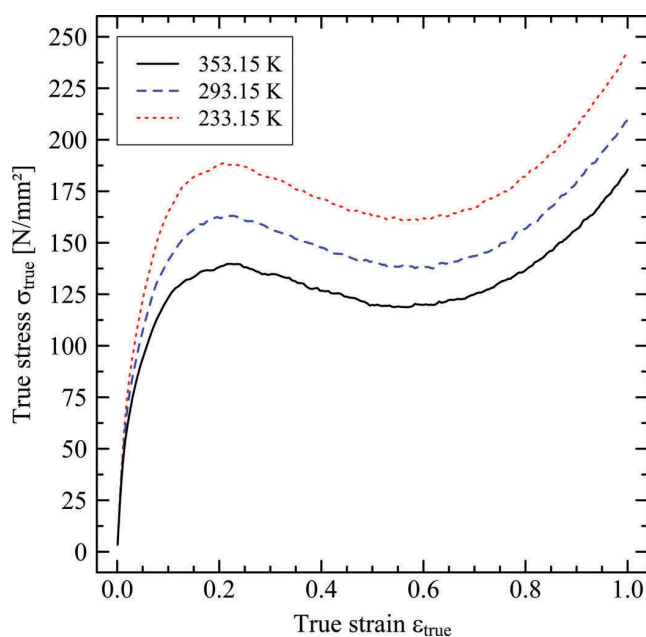
**Figure 6.** Left: Stress strain curves for systems at different chain length at CG3. Right: Stress strain curves for two systems at constant chain length but different system sizes at CG3. The systems have been uniaxially deformed at an initial strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of 293.15 K.

already determined in <sup>[8]</sup> the characteristics of the elastic regime is dominated by the non-bonded interactions.

From the curves on the right side of **Figure 6** we interpret the influence of number of chains on the results. For systems with chain length 1000 there is nearly no influence on the results. The differences observed are within statistical tolerance. The total size of both systems ( $500 \times 1000$ ,  $100 \times 1000$ ) is large enough to give accurate response and scatter free results. For the systems with shorter chain length of only 100 beads there is also no clear effect on the results. Only

statistical noise is increasing significantly for the small system with 100 chains at chain length 100.

It should be noted that the results in **Figure 6** have been determined at a high strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . At that strain rate the general signal (stress) to noise ratio is strong, so that even with very small systems reasonable results are calculated. At a very low strain rate of  $10^6 \text{ s}^{-1}$  only very large systems with at least 100,000 particles are suitable to reproduce a clear system response as noise has a rapidly



**Figure 7.** Stress strain curve at different temperatures for a system with 500 chains and chain length 1000 at CG3. All system has been uniaxially deformed at an initial strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .

increasing influence on the quality of the results at lower strain rates.

### Dependencies on the Temperature

The influence of the temperature on the stress-strain behavior of polyethylene is shown in Figure 7. The curves at the investigated temperatures show a nearly linear shift along the  $y$ -axis. Clearly a change of the temperature toward lower values results in stiffer material behavior, which is well known from experiments. The curves also indicate that there is a slight tendency that the strain softening regime after the yield point is less pronounced with increasing temperature. Similar observations have been reported by Hossain et al.<sup>[8]</sup> as well as Vu-Bac et al.<sup>[14]</sup> For observing more drastic changes of the stress-strain response the temperature range that we use is significantly too narrow.

### Dependencies on the Strain Rate

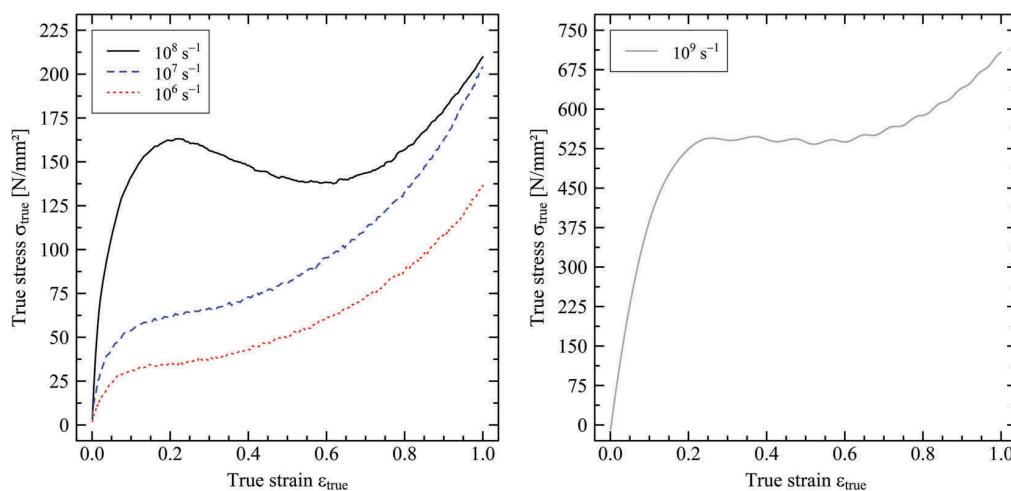
The dependence of the mechanical behavior on the strain rate is represented by Figure 8. For a classification of the results mind that experimental strain rates are typically in a lower range between  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $10^4 \text{ s}^{-1}$  (quasi-static and dynamic regimes).<sup>[12]</sup> At a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  the system shows typical polymer like behavior as discussed in section “general remarks and observations”. At lower strain rates the level of stress significantly decreases, which is the expected behavior. Also it is not possible to determine a clear yield point from the stress strain curves at strain rates of  $10^6 \text{ s}^{-1}$  and  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . Instead an early strain hardening occurs. Interestingly the stresses of the simulations conducted at  $10^7 \text{ s}^{-1}$  and  $10^8 \text{ s}^{-1}$  are approaching at high strains. This effect occurs due to the distinct strain

softening and therefore significantly delayed beginning of the strain-hardening at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .

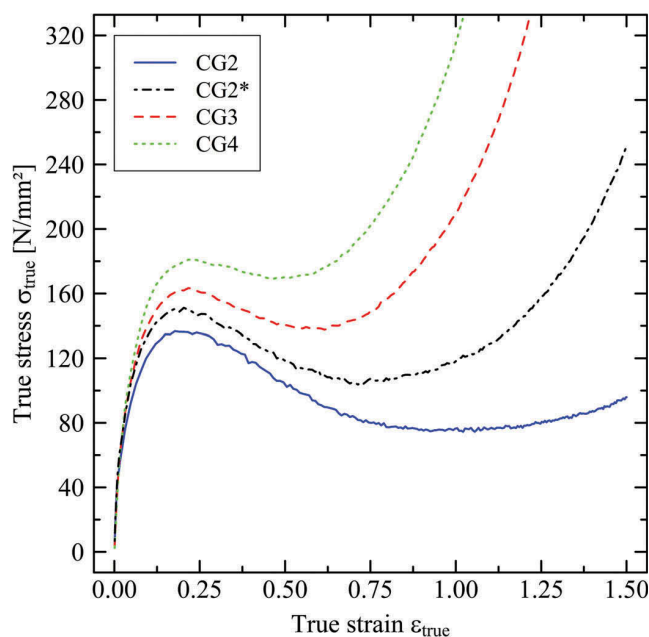
The results at a very high strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 8, right side) cannot be clearly evaluated. The step in the level of stress from  $10^8 \text{ s}^{-1}$  to  $10^9 \text{ s}^{-1}$  is disproportionately high compared to the differences between lower strain rates. It cannot be ruled out that these results are affected by nonphysical effects due to excessive load or by unwanted numerical influences. Nevertheless the general course of the stress strain curve at strain rate  $10^9 \text{ s}^{-1}$  appears reasonable.

### Dependencies on the Coarse-graining Level

In Figure 9, the findings of the stress–strain response of polyethylene at different levels of coarse-graining are shown. The results illustrate that there is a significant influence of the coarse-graining level. Generally the course of the stress-strain relation is very similar at CG3 and CG4. The two models reproduce the different regimes as discussed in section “general remarks and observations”. The main difference between the different coarsenings affects the strain softening and strain hardening regimes. Combining more atoms into one bead results in a less pronounced strain softening regime. Regarding the strain hardening regime it is obvious that the coarser model produces stronger and earlier strain hardening. Here the difference between the two different coarsenings is within the expected scope. The use of softer potentials results in less friction in the system, which leads to faster dynamics (shifted time scale) and therefore a stronger force reaction of the system.



**Figure 8.** Stress strain curve at different temperatures for a system with 500 chains and chain length 1000 at CG3. All system has been uniaxially deformed at an initial strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 9.** Stress strain curve at different levels of coarse-graining for a system with 500 chains and chain length 1000. The systems have been uniaxially deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of 293.15 K. All systems have been strained up to  $\epsilon_{\text{true}} = 1.5$  to capture the different starting points of the strain hardening.

In case of the CG2 force field results are shifted to a stronger extent which cannot be explained by a shifting of the time scale alone. The point, where the strain hardening sets in, is significantly moved toward a higher level of strain ( $\epsilon_{\text{true}} > 1.0$ ). This is a result of the soft bond angle force constant  $K_b$  in the work of Eichenberger.<sup>[19]</sup> A value of 23.3 kJ/mol is less than half of the value for the CG3 force field (56.6 kJ/mol). Usually potentials are softer at higher levels of coarse-graining as coarser descriptions represent the total flexibility of the underlying structure. The low value of  $K_b$  in the CG2 force field results in a narrow average bond angle of  $137^\circ$  at the beginning of the tensile test. Investigations of the local bond orientation behavior (cf. section “orientation behavior and entanglement analysis”) show that due to this narrow starting angle strong local chain orientations in tensile direction occur not until a strain of 1.0 is passed. Therefore also the stiff single bonds within the chain are significantly loaded only after that level of strain. The result is the observed delayed occurrence of the strain hardening.

Our adjusted CG2\* force field shows more coinciding behavior with the coarser representations of polyethylene. This observation is in accordance with the improvements we already observed for the glass transition temperature (cf. Table 3) and confirms that our choice of  $K_b = 65.0 \text{ kJ/mol}$  is valid.

### Chain-length Dependence

For a deeper insight, we want to stress some aspects of different characteristic material properties and discuss their dependence on the chain length. The analyzed properties are the elastic modulus, yield stress, Poisson’s ratio, and stress at a strain of 1.0.

For the evaluation of data scattering we perform tensile tests with every prepared system in all three directions of space. We are aware that this procedure does not fully replace the need for more investigations by the use of systems that have been completely independently set up and equilibrated. But as we already stated, the computational cost of our study is high, so that we were not able to perform more than one fully independent equilibration per system size.

Additionally we filter the native stress–strain curves of our tensile test simulations by a Savitzky-Golay filter<sup>[38]</sup> to suppress nonphysical high frequency noise.

From these mildly filtered data sets we determine the elastic modulus. We define the elastic modulus as the average slope of the stress-strain curve in the region between  $\epsilon_{\text{true}} = 0.1\%$  and  $0.5\%$ . This is different to the definition of the elastic modulus according to standard DIN EN ISO 527-2, which defines the elastic modulus between  $\epsilon_{\text{true}} = 0.05\%$  and  $0.25\%$ . We choose this minor higher and wider definition for statistically more

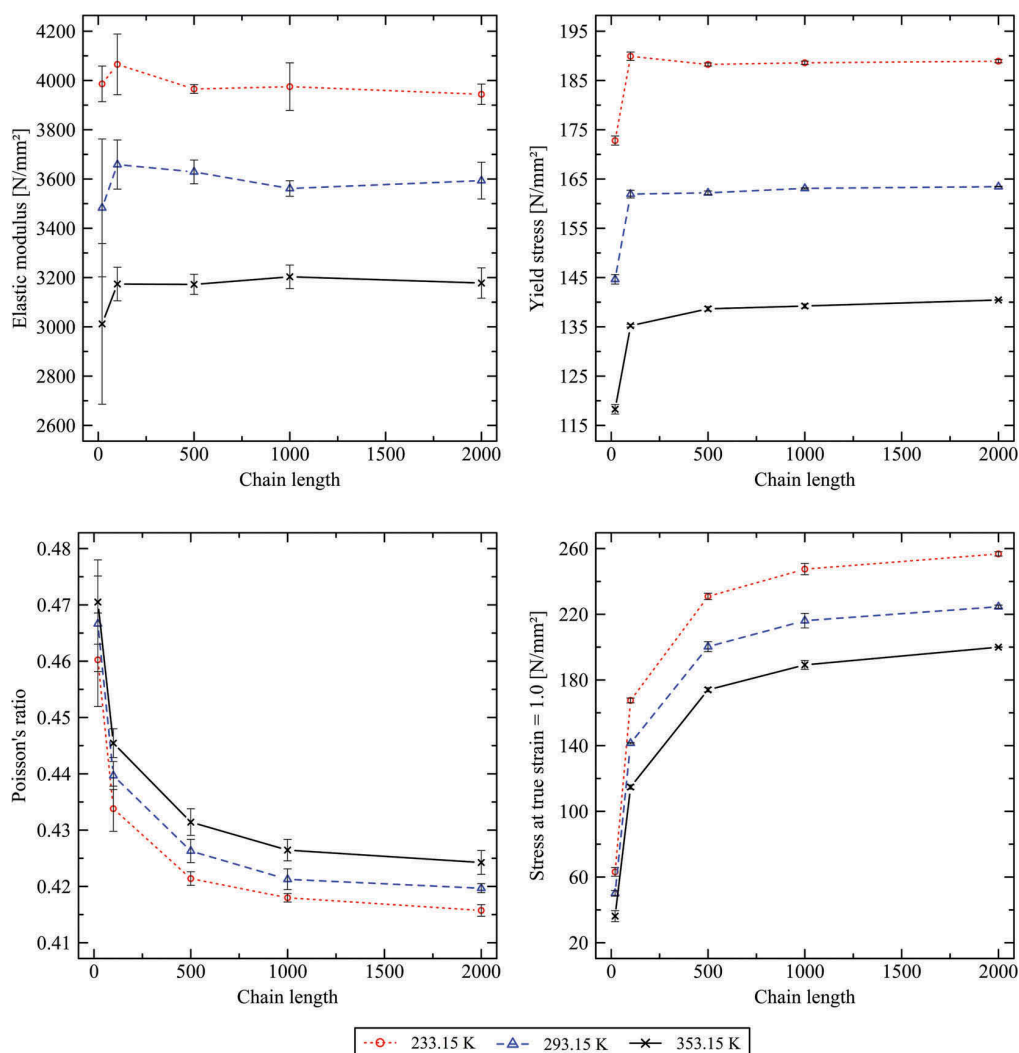
reliable results. Our definition shifts the elastic modulus to slightly lower values that are still well comparable to experimental results according to DIN EN ISO 527-2. The dependency of the elastic modulus on the chain length is, next to other observables, shown in Figure 10. The systems are coarse-grained at CG3 and deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .

From Figure 10 it is obvious that the elastic modulus is practically independent from the chain length. This effect is unexpected. But as the tensile tests are performed at very high strain rates it is thinkable that in the very beginning of each simulation, when the elastic modulus is determined, effects occur on a time scale, where chain length effects such as the behavior of entanglements are too slow to play a crucial role. Apart from this the

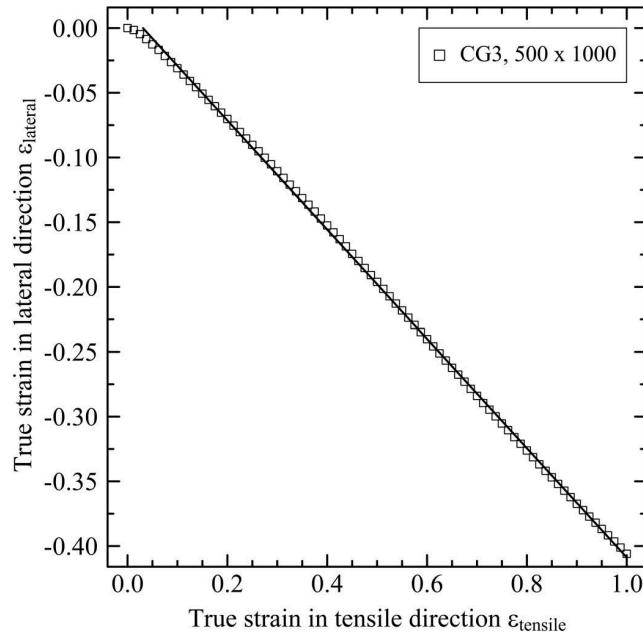
dependency of the temperature on the elastic modulus shows an evenly spaced influence on the elastic modulus.

The evaluation of the yield stress according to Figure 10 gives comparable results. Since not all investigated systems have a well-defined yield point (first horizontal tangent in the stress-strain curve), we define for comparison reasons the yield stress as the maximum appearing stress up to  $\epsilon_{\text{true}} = 0.3$ . A clear and expectable effect of the temperature on the results is obvious from Figure 10. Very short chains have a significantly lower yield than chains at chain length 100 and higher.

The Poisson's ratio  $\nu$  is determined by the slope of the lateral strain of the simulation box under tension plotted over the strain in tensile direction as exemplary shown in Figure 11.



**Figure 10.** Plot of the elastic modulus, yield stress, Poisson's ratio and stress at  $\epsilon_{\text{true}} = 1.0$  over the chain length at CG3. The systems have been uniaxially deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and different temperatures. The plotted lines are a guide to the eye only.



**Figure 11.** True strain in lateral direction plotted over true strain in tensile direction for a system with 500 chains at chain length 1000 and CG3. The system has been uniaxially deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . The fitted linear line is used for the determination of the Poisson's ratio  $\nu$ . For the system shown we determine  $\nu = 0.4218$ .

The results here show a more distinguished dependency on the chain length. Starting with a higher Poisson's ratio at low chain length we observe an asymptotically decreasing behavior of the Poisson's ratio with increasing chain length. Even between chain length 1000 and 2000 there is low but significant difference. The temperature affects the Poisson's ratio. At higher temperatures a lower Poisson's ratio indicates increasing volume growth due to more flexibility of the chains.

Finally we evaluate the level of stress at  $\epsilon_{\text{true}} = 1.0$ . We observe increasing stress with increasing chain length and a clear asymptotic behavior. At all chain lengths there is a significant temperature dependent behavior toward higher stress at decreasing temperature.

The results discussed by the examples in Figure 10 are very representative for all systems at other coarse-graining levels and strain rates. Qualitatively all results show the same trends, except for the CG2 systems and a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  as shown in section “dependencies on the coarse-graining level”.

### Microscopic Structure

In the following sections we evaluate the polymer system behavior under uniaxial tension by the investigation of different parameters that characterize the microscopic chain structure. We again focus on CG3 systems as the results at the other CG levels are qualitatively very comparable.

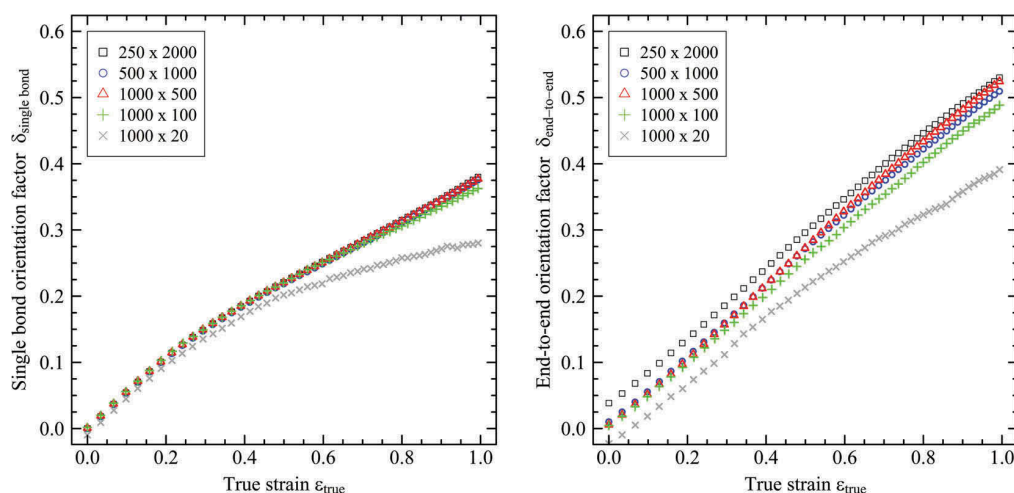
### Orientation Behavior and Entanglement Analysis

As it is obvious that single chains tend to orient under tensile load, we want to quantify this behavior both on the local as well as on the global scale. We define the orientation factor  $\delta$  according to Eq. 9 as the projection of either the normalized bond vector  $\vec{r}_{\text{bond}}/|\vec{r}_{\text{bond}}|$  or analogously the chain end-to-end vector  $\vec{r}_{\text{end-to-end}}/|\vec{r}_{\text{end-to-end}}|$  on the unit vector  $\vec{e}_{\text{tensile}}$  in pulling direction. The brackets in Eq. 9 indicate the average over all bond or chain end-to-end vectors, respectively. In <sup>[17]</sup> this definition has already been used for the evaluation of orientations of second neighbor atoms in polymer chains.

$$\delta = \frac{3}{2} \left\langle \left( \frac{|\vec{r} \cdot \vec{e}_{\text{tensile}}|}{|\vec{r}|} \right)^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \quad (9)$$

Additionally, we evaluate the entanglement behavior of chains. We therefore use the entanglement factor  $\chi$  according to Yashiro et al.<sup>[15]</sup> This factor is a purely geometric definition of chain entanglements. Yashiro calculates the angle between two vectors from bead  $i$  to bead  $i + 10$  and bead  $i$  to bead  $i - 10$  within a chain. If the measured angle is lower than  $90^\circ$ , the atoms are considered as being entangled. This technique is repeated for all beads in the chain. By normalizing the number of found entanglements to the total number of atoms one obtains an estimate of how entangled the chains are.

At first we evaluate the orientation behavior for different chain lengths. Figure 12 shows the results for



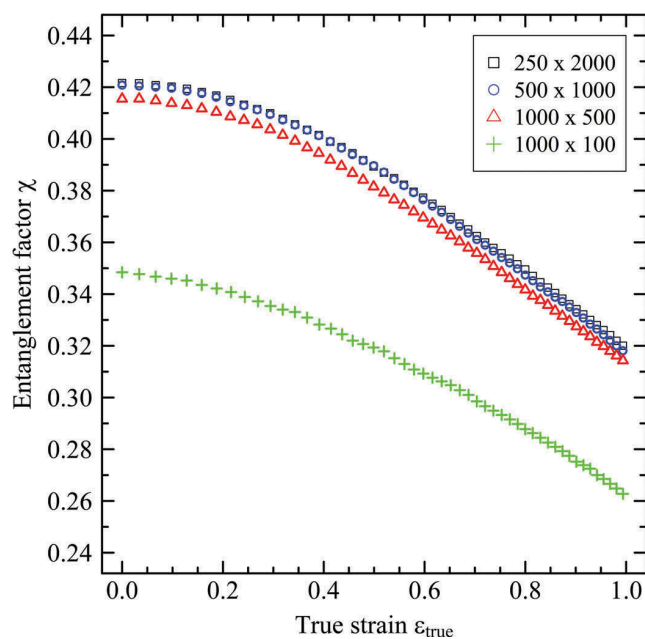
**Figure 12.** Orientation factor evaluated for single bonds (left) and for the chain end-to-end vector (right) for different chain lengths at CG3. The systems have been uniaxially deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of 293.15 K.

the orientation of the bond as well as the chain end-to-end vectors at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . According to the definition of  $\delta$  a value of 0 represents purely isotropic orientation behavior, whereas a value of 1.0 implies full orientation in tensile direction.

The figures indicate that up to a strain of 0.5 all chains orient at the same level. A strain of 0.5 is approximately the region where the strain hardening begins. At higher levels of strain shorter chains, especially those at chain length 20 and 100, orient less than the longer chains. This result suggests that at higher

levels of strain very short chains are pulled apart as a whole to a greater extent. From the figures chains at chain length 500 and above are almost indistinguishable. The single bond orientation factor is significantly lower than the end-to-end factor. This result makes sense as full local orientation means a complete dissolution of entanglements, which is practically impossible for highly entangled polymer systems.

Observing the entanglement factor, **Figure 13** reflects comparable reactions. At very low chain length of 100 the chains are clearly less entangled than at higher chain

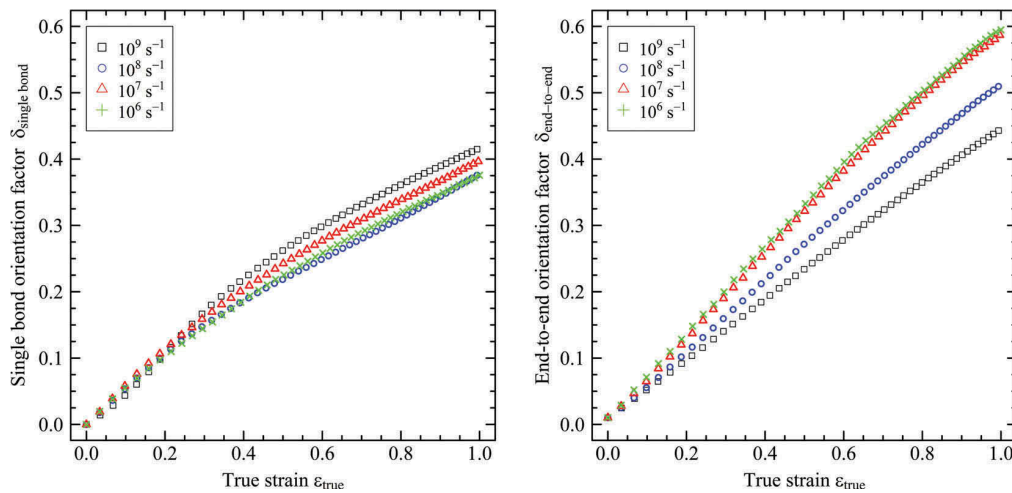


**Figure 13.** Entanglement factor according to Yashiro et al. for different chain lengths at CG3. The systems have been uniaxially deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of 293.15 K.

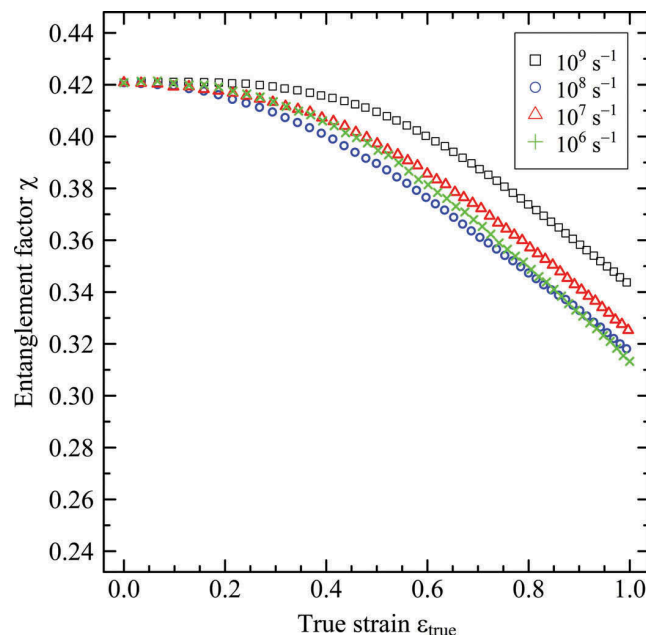
lengths. In contrast to the orientation factor the behavior of chains at higher chain lengths are better distinguishable. The course of the entanglement factor shows a bilinear behavior. Starting with a short and minor decreasing regime, the entanglement factor passes over to a stronger decreasing regime. The transition between these two regimes is approximately in the range of 0.2–0.3 strain. This is where at the latest softening in the stress-strain reaction occurs or, depending on the strain rate, the yield point is passed. Hence we conclude that the polymer systems' reactions in the softening

regime and the occurrence of a distinct yield point are driven by entanglement effects, whereas strain hardening effects occur due to orientations of chain segments.

Furthermore we investigate the dependency of the orientation and entanglement behavior on the strain rate (Fig. 14). Initially we disregard the results at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  as they show different effects that will be discussed later. Comparing the orientation effects for local bonds and the global end-to-end vector we observe very different results. While at high strain rates there is a tendency for single bonds toward



**Figure 14.** Orientation factor evaluated for single bonds (left) and for the chain end-to-end vector (right) for a system with 1000 chains with 500 beads at CG3. The system has been deformed at different strain rates and a temperature of 293.15 K.



**Figure 15.** Entanglement factor according to Yashiro et al. for a system with 500 beads at chain length 1000 and CG3. The system has been deformed at different strain rates and a temperature of 293.15 K.



stronger orientation, we observe the opposite effect for the global end-to-end vector. Here the results indicate that there is less orientation with increasing strain rate. It is noteworthy that the end-to-end vector orientation is going to reach a limit at low strain rates as there is only minor difference between the  $10^6 \text{ s}^{-1}$  and  $10^7 \text{ s}^{-1}$  results. This leads to the conclusion that at these low strain rates chains have enough time to achieve maximal possible orientation on the global range.

Taking the strain rate dependent entanglement factor into account (Fig. 15), we clearly observe that entanglements dissolve stronger at lower strain rates. The dissolution of entanglements is obviously a time-dependent procedure. At low strain rates chains have more time to disentangle.

As mentioned at the beginning of this section, the chains that have been stretched at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  behave differently concerning orientation and entanglement effects. We expected this varying behavior as already the stress-strain curves in Figure 8 showed significantly different behavior at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  in contrast to other strain rates. Looking at the micro scale we see that especially entanglements dissolve very rapidly at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 15). It appears that this over-proportional dissolution of entanglements makes the chains partially slide as a whole. Therefore we also observe a little less orientation of the bond vectors (Fig. 14, left side). This effect starts at  $\epsilon_{\text{true}} \approx 0.2$  and has its maximum at  $\epsilon_{\text{true}} \approx 0.55$ . It leads to the distinct yield point in the stress-strain curve followed by the strain softening. Later, at  $\epsilon_{\text{true}} > 0.55$ ,

orientations of single bonds and the relative number of entanglements are approaching the range of chains that have been pulled at  $10^6 \text{ s}^{-1}$ . This trend toward more preserved entanglements and higher level of orientation results in the strain hardening regime, which we also observed in Figure 8. This exceptional behavior for chains that have been pulled at a specific strain rate are also reported in [8,33].

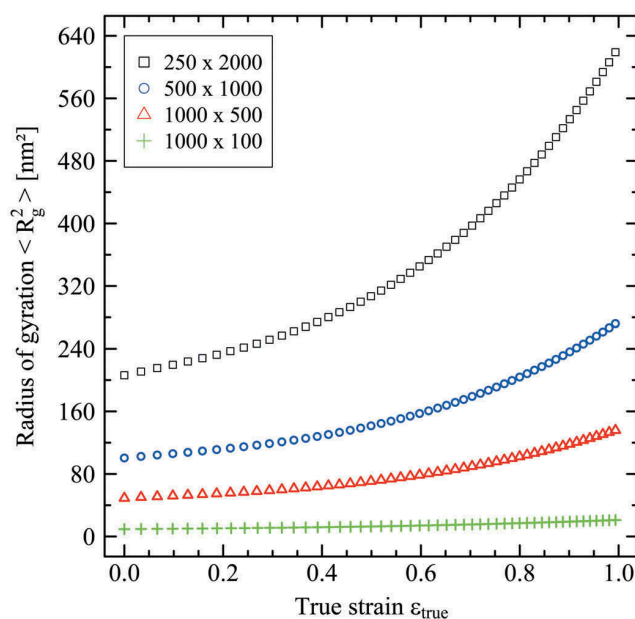
### Radius of Gyration

For the radius of gyration  $R_g^2$ , there is only a minor influence of the strain rate and temperature. Therefore, we present only results for the influence of the chain length in detail.

As expected, Figure 16 shows a linearly increasing trend of the radius of gyration with increasing chain length for the non-deformed state ( $\epsilon_{\text{true}} = 0$ ). When deformations of the systems come into play the radius of gyration for all chain lengths increases rapidly. The longer the chains the stronger is the increase of the radius gyration. This is clear as long chains are able to undergo stronger deformations due to the stretching.

### Discussion

Concerning the equilibration procedure, we successfully adopted an advanced method from literature. In comparison to previous work our equilibration procedure is shown to be more sophisticated and reliable but also costlier. For example, Hossain et al. [8] used a brute force



**Figure 16.** Radius of gyration  $\langle R_g^2 \rangle$  for different chain lengths at CG3. The systems have been uniaxially deformed at a strain rate of  $10^8 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of 293.15 K.

equilibration for only 0.3 ns, while our procedure uses softly introduced non-bonded potentials and covers a span of time of 5.5 ns. By the evaluation of different characteristic observables (mean-square internal distances, static structure factor) we are able to make sure that we start all further investigations with well equilibrated polymer systems. As our results, especially for the mean-square internal distances, indicate that our equilibration procedure gives good but not perfect results, there is still room for improvement. In the future other equilibration methods, such as the hierarchical methods in<sup>[39,40]</sup> could be used for a faster and more precise equilibration of our polymer melts.

Although we use simply coarse-grained force fields for polyethylene, we are able to reproduce thermal properties closer to experimental results than others. Only the simulations at CG2 by use of the original parameter set show larger deviations for the glass transition temperature. Our adjusted CG2\* force field gives results that are in very good agreement with experiments.

Concerning the use of ESPReso++ we successfully simulate tensile tests on the microscopic scale. By the use of our self-developed tensile test procedure we are able to reproduce the stress-strain behavior of a polymer like polyethylene. In comparison with results from other groups using MD simulations our results are in good agreement. Our models reflect significant effects such as the distinct strain rate dependent behavior of polyethylene. Here again, adjusting the original CG2 force field to our CG2\* set improves the results.

The force fields from<sup>[29]</sup> are not especially calibrated for the use in dynamic processes. A development of a more refined force field and additionally taking poly-disperse or branched chains into account is planned. As we also want to bridge the microscopic and the macroscopic scale, the direct MD-FE coupling approach according to Pfaller et al.<sup>[41]</sup> is of high interest. A direct coupling gives new opportunities to study local material reaction on external loadings.

In terms of comparison to experiments we must point out that we investigated purely amorphous (instead of semi-crystalline) polyethylene at still very high strain rates. Even though our lowest strain rate of  $10^6 \text{ s}^{-1}$  is significantly lower than the ones used in previous studies, it is still at the utmost limit of experimentally accessible conditions. A strain rate of  $10^6 \text{ s}^{-1}$  is regarded as “shock” state and needs highly sophisticated test equipment to discover.<sup>[12]</sup> Therefore we conclude that our results only give a qualitative estimate of the real stress-strain behavior of polyethylene. However, all numerical values from our simulations are approximately in the right region. Therefore, our results still provides valuable insight into

the microscopic response of amorphous polyethylene under tensile stress. The investigated orientation and entanglement behavior on the micro scale allows for an interpretation of effects that occur during tensile loading. Especially the interplay of the rate of dissolution of entanglements and chain segment orientations determines the occurrence of a distinct yield point as well as the beginning of the strain hardening regime.

## Conclusions

We investigated the thermal as well as mechanical properties of polyethylene at different levels of coarse-graining. For the equilibration of polymer melts we adopted a procedure from literature for generic polymers for the use with our chemically specific system. Although we had to simplify the methods from literature, we are able to create well equilibrated polymer melts. The evaluation of the mean-squared internal distances as well as the static structure factor show consistent and expected behavior.

The calculation of the glass transition temperature and coefficient of thermal expansion gave results that are close to experimental results. Concerning the stress-strain reaction of the investigated polyethylene systems we are able reproduce the typical regimes, ranging from a linear elastic response, yield strain, strain softening to the strain hardening effect. The level of coarse-graining shifts the results quantitatively, not qualitatively. A coarser description leads to a higher level of strain due to a shift of the time scale. The general level of stress observed by our investigations at the lowest strain rate of  $10^6 \text{ s}^{-1}$  was close to typical experimental results for semi-crystalline polyethylene. We found that the level of stress decreases with increasing temperature and decreasing strain rate. Also the distinct yield peak vanishes with decreasing strain rate. The chain length has an influence on different characteristic values, although chain length effects are generally lower than temperature and strain rate effects. While the elastic modulus is nearly independent from the chain length, the yield stress as well as the stress at  $\epsilon_{\text{true}} \approx 1.0$  show clear increasing tendency with increasing chain length.

The Poissons's ratio shows a decreasing tendency with increasing chain length. Observing the chain orientation and entanglement behavior on the micro-scale, our results showed clear time and load depending effects. At high strain rates chains orient as whole preserving local entanglements, at low strain rates we observe a stronger dissolution of entanglements and more local bond orientations which drive the polymer systems reactions. In that way, the special case of the occurrence of a well-defined yield peak can be

interpreted as a disproportionally strong dissolution of entanglements after the yield point has been passed. Finally, an influence of the chain length on the microscopic entanglement and orientation behavior was observed for chain lengths lower than 1000 beads. For longer chains there is negligible difference in the local orientation and entanglement behavior.

## Acknowledgments

We gratefully thank Torsten Stühn and the Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, for technical support. We also want to thank Olaf Bruch and Wolfgang Imhof for many fruitful discussions. Financial support given by the German Federal Ministry of Education and Research within the project "Ressourcenoptimierte Bauteilentwicklung durch systematische Verzahnung von Experiment und multiskaligen Simulationsansätzen" (ReBauVES, code: 03FH051PX4) is greatly acknowledged. Finally, Dirk Reith wants to express his sincere and deeply felt appreciation for his PhD advisor Florian Müller-Plathe. It is hard to imagine a better mentor, as Florian always found the right mix of being demanding and supportive, besides of displaying exemplary integrity and companionship as a friend and colleague.

## Declaration of interest

We declare that we have no pecuniary or other personal interest, direct or indirect, in any matter that raises or may raise a conflict with the work presented in this paper.

## Funding

This work was supported by the Bundesministerium für Bildung und Forschung [03FH051PX4].

## References

- [1] Grommes, D.; Bruch, O.; Geilen, J. Investigation of the Influencing Factors on the Process-dependent Elasticity Modulus in Extrusion Blow Molded Plastic Containers for Material Modelling in the Finite Element Simulation. In Regional Conference of the Polymer Processing Society, AIP Conference Proceedings (1779), Graz, Austria, Sept 21-25, 2015; Holzer, C.H., Payer, M., Eds.; AIP Publishing: Melville, 2016.
- [2] Leopold, T. Rechnergestützte Auslegung streckblasgeformter Kunststoffhohlkörper. PhD thesis, RWTH Aachen, Germany, 2011.
- [3] Hopmann, C.; Michaeli, W.; Rasche, S. FE-Analysis of Stretch-blow Moulded Bottles Using an Integrative Process Simulation. In The 14th International ESAFORM Conference on Material Forming, AIP Conference Proceedings (1353), Belfast, United Kingdom, April 27-29, 2011; Menary, G., Ed.; AIP Publishing: Melville, 2011.
- [4] Park, H.-J.; Kim, J. R.; Yoon, I. S. Stretch Blow Molding of Pet Bottle: Simulation of Blowing Process and Prediction of Bottle Properties. In: ANTEC 2003 Plastics, Conference Proceedings (Volume 1: Processing), Nashville, USA, May 4-8; Society of Plastics Engineers: Greenwich, Brookfield, 2003.
- [5] Michels, P.; Grommes, D.; Oeckerath, A.; Reith, D.; Bruch, O. An Integrative Simulation Concept for Extrusion Blow Molded Plastic Bottles. *Finite Ele. Anal. Des.* 2019, 164, 69–78. DOI: [10.1016/j.finel.2019.06.008](https://doi.org/10.1016/j.finel.2019.06.008).
- [6] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, United Kingdom, 2017.
- [7] Kremer, K. Computer Simulations for Macromolecular Science. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 2(204), 257–264. DOI: [10.1002/macp.200290079](https://doi.org/10.1002/macp.200290079).
- [8] Hossain, D.; Tschopp, M. A.; Ward, D. K.; Bouvard, J. L.; Wang, P. Molecular Dynamics Simulations of Deformation Mechanisms of Amorphous Polyethylene. *Polymer*. 2010, 51(25), 6071–6083. DOI: [10.1016/j.polymer.2010.10.009](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009).
- [9] Kuang, S.; Gezelter, J. A Gentler Approach to RNEMD: Nonisotropic Velocity Scaling for Computing Thermal Conductivity and Shear Viscosity. *J. Chem. Phys.* 2010, 133(16), 164101. DOI: [10.1063/1.3499947](https://doi.org/10.1063/1.3499947).
- [10] Steinhauser, M. O. *Computational Multiscale Modeling of Fluids and Solids: Theory and Applications*; Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, 2017.
- [11] Tschopp, M. A.; Bouvard, J. L.; Ward, D. K.; Bammann, D. J.; Horstemeyer, M. F. Influence of Ensemble Boundary Conditions (Thermostat and Barostat) on the Deformation of Amorphous Polyethylene by Molecular Dynamics. *arXiv 1310.0728:28*. 2013.
- [12] Field, J. E.; Walley, S. M.; Proud, W. G.; Goldrein, H. T.; Siviour, C. R. Review of Experimental Techniques for High Rate Deformation and Shock Studies. *Int. J. Impact Eng.* 2004, 30(7), 725–775. DOI: [10.1016/j.ijimpeng.2004.03.005](https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2004.03.005).
- [13] Sahputra, H.; Echtermeyer, A. T. Effects of Temperature and Strain Rate on the Deformation of Amorphous Polyethylene: A Comparison between Molecular Dynamics Simulations and Experimental Results. *Model. Simul. Mat. Sci. Eng.* 2013, 21, 065016. DOI: [10.1088/0965-0393/21/6/065016](https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/6/065016).
- [14] Vu-Bac, N.; Areias, P. M.; Rabczuk, T. A Multiscale Multisurface Constitutive Model for the Thermo-plastic Behavior of Polyethylene. *Polymer*. 2016, 105, 327–338. DOI: [10.1016/j.polymer.2016.10.039](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.039).
- [15] Yashiro, K.; Ito, T.; Tomita, Y. Molecular Dynamics Simulation of Deformation Behavior in Amorphous Polymer: Nucleation of Chain Entanglements and Network Structure under Uniaxial Tension. *Int. J. Mech. Sci.* 2003, 45(11), 1863–1876. DOI: [10.1016/j.ijmecsci.2003.11.001](https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2003.11.001).
- [16] Zhao, J.; Nagao, S.; Zhang, Z. Thermomechanical Properties Dependence on Chain Length in Bulk Polyethylene: Coarse-grained Molecular Dynamics Simulations. *J. Mater. Res.* 2010, 25(3), 537–544. DOI: [10.1557/JMR.2010.0061](https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0061).
- [17] Lavine, M. S.; Waheed, N.; Rutledge, G. C. Molecular Dynamics Simulation of Orientation and Crystallization of Polyethylene during Uniaxial Extension. *Polymer*. 2003, 44(5), 1771–1779. DOI: [10.1016/S0032-3861\(03\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00017-X).

- [18] Kim, J. M.; Locker, R.; Rutledge, G. C. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene under Extension, Compression, and Shear Using Molecular Dynamics Simulation. *Macromolecules*. 2014, 47(7), 2515–2528. DOI: [10.1021/ma402297a](https://doi.org/10.1021/ma402297a).
- [19] Yeh, I.-C.; Andzelm, J. W.; Rutledge, G. C. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*. 2015, 48(12), 4228–4239. DOI: [10.1021/acs.macromol.5b00697](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00697).
- [20] Olsson, P. A. T.; 't Veld, P.; Adreasson, E.; Bergvall, E.; Jutemar, E. P.; Petersson, V.; Rutledge, G. C.; Kroon, M. All-atomic and Coarse-grained Molecular Dynamics Investigation of Deformation in Semi-crystalline Lamellar Polyethylene. *Polymer*. 2018, 153, 305–316. DOI: [10.1016/j.polymer.2018.07.075](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.075).
- [21] Yeh, I.-C.; Lenhart, J. L.; Rutledge, G. C.; Andzelm, J. W. Molecular Dynamics Simulation of the Effects of Layer Thickness and Chain Tilt on Tensile Deformation Mechanisms of Semicrystalline Polyethylene. *Macromolecules*. 2017, 50(4), 1700–1712. DOI: [10.1021/acs.macromol.6b01748](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01748).
- [22] Moyassari, A.; Gkourmpis, T.; Hedenqvist, M. S.; Gedde, U. W. Molecular Dynamics Simulation of Linear Polyethylene Blends: Effect of Molar Mass Bimodality on Topological Characteristics and Mechanical Behavior. *Polymer*. 2019, 161, 139–150. DOI: [10.1016/j.polymer.2018.12.012](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.012).
- [23] Halverson, J. D.; Brandes, T.; Lenz, O.; Arnold, A.; Bevc, S.; Starchenko, V.; Kremer, K.; Stuehn, T.; Reith, D. ESPResSo ++: A Modern Multiscale Simulation Package for Soft Matter Systems. *Comput. Phys. Commun.* 2013, 184(4), 1129–1149. DOI: [10.1016/j.cpc.2012.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.004).
- [24] Kremer, K.; Müller-Plathe, F. Multiscale Simulation in Polymer Science. *Mol. Simul.* 2002, 28(8–9), 729–750. DOI: [10.1080/0892702021000002458](https://doi.org/10.1080/0892702021000002458).
- [25] Reith, D.; Pütz, M.; Müller-Plathe, F. Deriving Effective Mesoscale Potentials from Atomistic Simulations. *J. Comput. Chem.* 2003, 24(13), 1624–1636. DOI: [10.1002/jcc.10307](https://doi.org/10.1002/jcc.10307).
- [26] Peter, C.; Kremer, K. Multiscale Simulation of Soft Matter Systems from the Atomistic to the Coarse-grained Level and Back. *Soft Matter*. 2009, 22(5), 4357–4366. DOI: [10.1039/b912027k](https://doi.org/10.1039/b912027k).
- [27] Moreira, L.; Zhang, G.; Müller, F.; Stuehn, T.; Kremer, K. Direct Equilibration and Characterization of Polymer Melts for Computer Simulations. *Macromol. Theory Simul.* 2015, 24(5), 419–431. DOI: [10.1002/mats.v24.5](https://doi.org/10.1002/mats.v24.5).
- [28] Auhl, R.; Everaers, R.; Grest, G. S.; Kremer, K.; Plimpton, S. J. Equilibration of Long Chain Polymer Melts in Computer Simulations. *J. Chem. Phys.* 2003, 119(24), 12718–12728. DOI: [10.1063/1.1628670](https://doi.org/10.1063/1.1628670).
- [29] Eichenberger, A. P. Molecular Dynamics Simulation of Alkanes and Proteins: Methodology, Prediction of Properties and Comparison to Experimental Data. PhD thesis, ETH Zürich, Switzerland, 2012.
- [30] Titomanlio, G.; Speranza, V.; Brucato, V. On the Simulation of Thermoplastic Injection Moulding Process. *Int. Polym. Process.* 1995, 10(1), 55–61. DOI: [10.3139/217.950055](https://doi.org/10.3139/217.950055).
- [31] Fitzharris, E. R.; Rosen, D. W.; Shofner, M. L. Fast Scanning Calorimetry for Semicrystalline Polymers in Fused Deposition Modeling. *Polymer*. 2019, 166, 196–205. DOI: [10.1016/j.polymer.2019.01.083](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.083).
- [32] Boyer, R. F.; Snyder, R. G. The Glass Temperature of Amorphous Polyethylene. *J. Polymer Sci. Polym. Lett. Ed.* 1977, 15(5), 315–320. DOI: [10.1002/pol.1977.130150511](https://doi.org/10.1002/pol.1977.130150511).
- [33] Capaldi, M. F.; Boyce, M. C.; Rutledge, G. C. Molecular Response of a Glassy Polymer to Active Deformation. *Polymer*. 2004, 45(4), 1391–1399. DOI: [10.1016/j.polymer.2003.07.011](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.07.011).
- [34] Yang, Q.; Chen, X.; He, Z.; Lan, F.; Liu, H. The Glass Transition Temperature Measurements of Polyethylene: Determined by Using Molecular Dynamic Method. *RSC Adv.* 2016, 6(15), 12053–12060. DOI: [10.1039/C5RA21115H](https://doi.org/10.1039/C5RA21115H).
- [35] Chen, F. C.; Choy, C. L.; Wong, S. P.; Young, K. Negative Thermal Expansivity of Polymer Crystals: Planar Zig-zag Chain Model. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 19(6), 971–981.
- [36] White, G. K.; Choy, C. L. Thermal Expansion and Grüneisen Parameters of Isotropic and Oriented Polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 22(5), 835–846.
- [37] Zehtabeyazdi, A.; Zebarjad, S. M.; Sajjadi, S. A.; Abolfazli Esfahani, J. On the Sensitivity of Dimensional Stability of High Density Polyethylene on Heating Rate. *Express Polym. Lett.* 2007, 1(2), 92–97. DOI: [10.3144/expresspolymlett.2007.16](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.16).
- [38] Savitzky, A.; Golay, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least-squares Procedures. *Anal. Chem.* 1964, 36(8), 1627–1639. DOI: [10.1021/ac60214a047](https://doi.org/10.1021/ac60214a047).
- [39] Zhang, G.; Moreira, L. A.; Stuehn, T.; Daoulas, C. D.; Kremer, K. Equilibration of High Molecular Weight Polymer Melts: A Hierarchical Strategy. *ACS Macro Lett.* 2014, 3(2), 198–203. DOI: [10.1021/mz5000015](https://doi.org/10.1021/mz5000015).
- [40] Zhang, G.; Stuehn, T.; Daoulas, C. D.; Kremer, K. One Size Fits All: Equilibrating Chemically Different Polymer Liquids through Universal Long-wavelength Description. *J. Chem. Phys.* 2015, 142(22), 221102. DOI: [10.1063/1.4922538](https://doi.org/10.1063/1.4922538).
- [41] Pfaller, S.; Rahimi, M.; Possart, G.; Steinmann, P.; Müller-Plathe, F.; Böhm, M. C. An Arlequin-based Method to Couple Molecular Dynamics and Finite Element Simulations of Amorphous Polymers and Nanocomposites. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 2013, 260, 109–129. DOI: [10.1016/j.cma.2013.03.006](https://doi.org/10.1016/j.cma.2013.03.006).

## 3 Publikation 2

In dieser Publikation wird untersucht, in welchem Maße das Schrumpfverhalten von Polyethylen nach uniaxialen Verstreck- und anschließenden Abkühlvorgängen auf der Mikroebene abgebildet und interpretiert werden kann. Die Inspektion mikroskopischer Größen (Verschlaufungen, Orientierungen von Kettensegmenten) erlaubt eine mikromechanische Interpretation des beobachteten Verhaltens. Deutlich herausgearbeitet wird die Überlagerung des Schrumpfverhaltens durch Kristallisationsvorgänge. Ein eigenes Kriterium zur Bestimmung des Kristallisationsgrades wird vorgestellt. Simulationen bis zu einer Länge von 600 ns geben möglichst tiefen Einblick in das Systemverhalten. Zudem werden Fragestellungen zur Charakterisierung initialer Kristallisationsvorgänge beim Abkühlen aus der Schmelze detailliert behandelt.

Dieser Abschnitt basiert auf der folgenden Veröffentlichung, welche durch meinen Doktorvater und weitere wissenschaftliche Kollegen aus der gemeinsamen Forschungsgruppe mitverfasst wurde. Die bibliografischen Details einschließlich aller Autoren sind:

D. Grommes, M. R. Schenk, O. Bruch, D. Reith. „Investigation of Crystallization and Relaxation Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems After Uniaxial Stretching“. In: *Polymers* 13 (2021), 4466.

Mein Beitrag zu diesem Artikel beinhaltet die Konzeptionierung und Durchführung der Simulationen. Des Weiteren erfolgten eigenständig die Literaturrecherche, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse, Erstellung des Manuskripts sowie der Tabellen und Abbildungen. Eine vollständige Kopie des Fachartikels ist diesem Kapitel beigelegt. Der Eigenanteil beträgt ca. 90 %.

## Article

# Investigation of Crystallization and Relaxation Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems after Uniaxial Stretching

Dirk Grommes <sup>1,2</sup>, Martin R. Schenk <sup>1</sup> , Olaf Bruch <sup>1,2</sup> and Dirk Reith <sup>1,3,\*</sup> 

<sup>1</sup> Institute of Technology, Resource and Energy-Efficient Engineering (TREE), Bonn-Rhein-Sieg University of Applied Sciences, Grantham-Allee 20, 53757 Sankt Augustin, Germany; dirk.grommes@h-brs.de (D.G.); martin.schenk@h-brs.de (M.R.S.); olaf.bruch@h-brs.de (O.B.)

<sup>2</sup> Dr. Reinold Hagen Stiftung, Kautexstrasse 53, 53229 Bonn, Germany

<sup>3</sup> Fraunhofer Institute for Algorithms and Scientific Computing (SCAI), Schloss Birlinghoven, 53754 Sankt Augustin, Germany

\* Correspondence: dirk.reith@h-brs.de

**Abstract:** In this study, we investigate the thermo-mechanical relaxation and crystallization behavior of polyethylene using mesoscale molecular dynamics simulations. Our models specifically mimic constraints that occur in real-life polymer processing; After strong uniaxial stretching of the melt, we quench and release the polymer chains at different loading conditions. These conditions allow for free or hindered shrinkage, respectively. We present the shrinkage and swelling behavior as well as the crystallization kinetics over up to 600 ns simulation time. We are able to precisely evaluate how the interplay of chain length, temperature, local entanglements and orientation of chain segments influences crystallization and relaxation behavior. From our models, we determine the temperature dependent crystallization rate of polyethylene, including crystallization onset temperature.

**Keywords:** mesoscale coarse-graining; polyethylene; uniaxial stretching; relaxation; shrinkage; crystallization; local chain orientation



**Citation:** Grommes, D.; Schenk, M.R.; Bruch, O.; Reith, D. Investigation of Crystallization and Relaxation Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems after Uniaxial Stretching. *Polymers* **2021**, *13*, 4466. <https://doi.org/10.3390/polym13244466>

Academic Editors: Vlasios Mavrantzas and Doros Theodorou

Received: 16 November 2021  
Accepted: 16 December 2021  
Published: 20 December 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Polymers are of great importance in industrial and consumer related applications. Their low costs, easy processability, and good performance characteristics give polymers versatile usage options. Yet individual component design is a difficult procedure and in many cases is characterized by strong compromises due to their distinctive time, temperature, and load-dependent behavior. For the development of an optimized product at minimum material usage, the use of computer-aided-engineering (CAE) has become increasingly important over the past several years. Simulation-based product tests using the method of finite elements (FE) are already state of the art. Several properties of the final part such as the deformation behavior are predictable. Nevertheless, simulation results strongly depend on the input data for the analysis procedure [1–5]. Clearly the material description, consisting of the choice of the material model and the related material properties, influences the results. In many cases, specific material properties, which are generally determined by experiments, are not available. Furthermore, performing the necessary experiments is associated with high costs, especially if different types of experiments are needed to fully characterize the material's behavior [1–3].

An alternative way to overcome that limitation is the use of molecular dynamics (MD) simulation methods [6,7]. Modelling a specific polymer on the microscale enables the determination of material parameters needed for the simulations on the macroscopic scale.

One of the most crucial factors in real-life polymer processing is the characterization of the shrinkage behavior due to thermally and mechanically induced stress during processing. These stresses occur in every type of plastics processing [8]. For example, during the extrusion and inflation stages in the widespread extrusion blow molding process [9,10] or

during sheet deformation in the thermoforming process [11]. In this work, we therefore investigate the shrinkage, relaxation and crystallization behavior of polymer systems under different temperature and loading conditions, which resemble real-life processing conditions. Concerning which material to investigate, the choice was made for polyethylene (PE) as it is widely spread in industrial and consumer application. Because of its simple structure, it can be easily modeled on the microscopic scale.

In contrast to previous studies, our approach is to discuss both the strain (stress) induced crystallization behavior as well as the resulting changes of the system size to give an estimate of the shrinkage behavior after prior loading. As we focus on mimicking macroscopic processing conditions we stretch, cool and relax our systems under two different approaches that both typically occur in real-life processing: (1) “free conditions”, where the system (the real part) is able to shrink immediately after stretching; (2) “fixed conditions”, where the box size (the part shape) is fixed in every direction of space to mimic the effect of a mold constraint. Only after cooling is finished (and the part is demolded), the box (the part) is allowed to change its shape and size.

In the past, some MD studies have been performed to investigate the relaxation behavior of polymers after prior loading. As for our systems, we expect that crystallization will play an important role, an overview about recent studies on that topic is also appropriate.

Hsu and Kremer [12,13] investigate the relaxation behavior of a generic polymer model after large uniaxial stretching. Their main focus is on the analysis of the primitive path and the stress relaxation behavior. Related studies of highly oriented polymers are found in [14–16].

There exist different studies that use united atom (UA) models of polyethylene for the investigation of crystallization in stretched systems [17–20]. These studies only focus on crystallization effects and leave relaxation effects aside.

Moyassari et al. [21,22] use a coarse-grained (CG) model, where they map two CH<sub>2</sub> units in one super-bead. They investigate the crystallization behavior of different bimodal [21] and short-branched [22] polyethylene melts starting from the pure amorphous, quiescent state. They perform long simulation runs up to 800 ns. Verho et al. [23] also focus on the crystallization of polyethylene. By using a UA model, they start from a given crystal seed to initialize crystallization. Still, very long simulation runs up to 1200 ns are necessary to capture the relaxation behavior, at least in part. Hall et al. [24] investigate different properties of polyethylene by the use of a CG model (three CH<sub>2</sub> units into one super-bead). Inter alia, they observe crystallization behavior from quiescent melt in long simulation runs.

An overview about different UA force fields and their influence on the simulation of crystallization is given by Hagita et al. [25]. By investigating eight common force fields, they show that crystallization effects in simulation models strongly depend on the choice of the force field.

## 2. Simulation Methodology

### 2.1. Force Field

The force field [26] that we use for the investigation of relaxation and crystallization effects was previously used for the simulation of tensile tests on the micro scale [27]. It was shown that it is suitable for the evaluation of orientation and entanglement effects that drive the mechanical behavior of polyethylene. Therefore it is an ideal starting point for the investigation of strongly stretched systems and their relaxation behavior.

The bonded interaction as well as Lennard Jones (LJ) parameters for CG polyethylene description are presented in Table 1. LJ parameters in [26] are optimized to have good agreement with experimental density and heat of vaporization. For more accuracy [26] defines the LJ parameters depending on the particle position (end or middle position in the chain). Therefore two types of CG beads (CG<sub>mid</sub>, CG<sub>end</sub>) are defined. The first- and second-neighbour beads are excluded from the non-bonded interactions. Additionally, there is a third-neighbour LJ interaction with different parameters. The cut-off distance

$r_c$  is taken as 2.5 times the value of  $\sigma$  of the middle bead. All non-bonded parameters are summarized in Table 1.

**Table 1.** Bonded and Lennard–Jones force-field parameters for coarse-grained polyethylene [26]. Note that the Lennard–Jones parameters depend on the particle position.

Bead Type	Bond Length		Bond Angle		Dihedral Angle	
	$b_0$ [nm]	$K_b$ [kJ mol <sup>-1</sup> nm <sup>-4</sup> ]	$\theta_0$ [°]	$K_\theta$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$m$ [-]	$K_\phi$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
CG3	0.353	19730	146.4	56.6	1	0.74
Bead Type	Position	$\sigma$ [nm]	$\epsilon$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{1-4}$ [nm]	$\epsilon_{1-4}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
CG3 <sub>mid</sub>	middle	0.457	2.214	0.401	2.213	
CG3 <sub>end</sub>	end	0.468	2.415	0.421	2.415	

Special attention is paid to the proper equilibration of polymer melts as this is a highly non-trivial task. We apply the equilibration procedure from Moreira et al. [28] and Auhl et al. [29]. As shown in our previous work [27] we are able to adopt that procedure for the equilibration of our chemically specific force field. By verifying the static melt structure factor and the mean square internal distance of the final systems, we make sure that these are well equilibrated. The results of the equilibration are found in [27]. We equilibrate and further investigate four different system sizes with various number of chains  $M$  and chain length  $N$  ( $M \times N$ : 1000  $\times$  500, 100  $\times$  1000, 500  $\times$  1000, 250  $\times$  2000). The investigated chain lengths cover a range where systems have distinctively different behavior. Shortest investigated chain length ( $N = 500$ ) is suitable to serve as an example for showing that these systems do not represent real-life polymer behavior under excessive stretching. On the contrary, the longest investigated chains ( $N = 2000$ ) give a much better estimate of polymer behavior with respect to experimental results. Our system size of 500,000 particles ensures reasonable computation times. To keep total system sizes constant, the number of chains per system is 1000 (for  $N = 500$ ), 500 (for  $N = 1000$ ) and 250 (for  $N = 2000$ ), respectively. We do not investigate longer chains as systems would then consist of less than 250 chains, which would lead to less reliable statistics. The only exception is the system with 100 chains at chain length 1000, which we use to make the long time scale (up to 600 ns) accessible within a reasonable time frame. Our equilibrated systems have density of the amorphous phase at 293 K ( $\rho_{\text{amorph},293\text{K}}$ ), melt density ( $\rho_{493\text{K}}$ ), coefficient of thermal expansion (CTE) and glass transition temperature ( $T_g$ ) in good agreement with experimental results (Table 2).

**Table 2.** Comparison of different physical properties of polyethylene determined by use of the CG force field from [26] (system size: 250  $\times$  2000 ( $M \times N$ )) and experimental results. Unless otherwise noted, values are determined in this work. For the experimental value of the amorphous density at 293 K the corresponding author does not provide standard errors.

	$\rho_{\text{amorph},293\text{K}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$\rho_{493\text{K}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	CTE [ $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ]	$T_g$ [K]
sim.	0.853 $\pm$ 0.001	0.749 $\pm$ 0.001	<sup>1</sup> 2.015 $\pm$ 0.013 [27]	210 $\pm$ 3 [27]
exp.	0.87 [30]	0.747 $\pm$ 0.002 [31]	<sup>2</sup> 0.95 $\pm$ 0.05 [32]	195 $\pm$ 10 [33]
			<sup>3</sup> 2.19 $\pm$ 0.03 [32]	

<sup>1</sup> determined by cooling from 333.15 K to 273.15 K; <sup>2</sup> injection molded sample, temperature range 298.15 K to 328.15 K, perpendicular to injection direction; <sup>3</sup> injection molded sample, temperature range 333.15 K to 373.15 K, in injection direction.



## 2.2. Simulation Procedure

Molecular dynamics simulations are performed using the ESPResSo++ package [34,35]. Starting with the equilibrated systems our simulation procedure consists of three steps: (1) stretching of the samples of amorphous melt; (2) quenching of the samples to a specific temperature at two different conditions; (3) final relaxation of the samples.

In the first step, we continuously stretch the systems in the melt state at 500 K up to a degree of stretching  $\lambda = 6$  at an initial strain rate of  $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . We therefore extended the ESPResSo++ source code in order to enable uniaxial stretching of the box under consideration of simultaneous free transversal contraction. The selected strain rate ensures strong orientations of chain segments without over-pronounced disentanglement of chains. The stretching is performed under usage of the Berendsen barostat for the transversal directions ( $\tau_{\text{baro}} = 10 \text{ ps}$ ), Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ) and periodic boundary conditions (rectangular box). Note that strong stretching of chains includes a potential risk of bond crossing. However, due to the still moderate level of stretching in our simulations (cf. [19,22]), we do not expect bond crossing to happen.

The cooling of the samples while releasing the tensile strain is done in two distinctively different ways which mimic different real-life processing conditions. The first option is choosing “free” boundary conditions, which allow the previously stretched melt to contract instantaneously after  $\lambda = 6$  is attained. This is done by using an anisotropic Berendsen barostat ( $\tau_{\text{baro}} = 1000 \text{ ps}$ ) and setting the pressure to 1 bar in every direction of space. Simultaneously, we cool the systems down to the target temperature (353.15 K, 293.15 K, 233.15 K) within a time frame of 10 ns by using the Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ). The second option for the cooling procedure is a “fixed” boundary condition: Instead of allowing the system to contract immediately after stretching, we here fix the box dimensions during cooling by not using a barostat. In the same way as for free conditions, the cooling time is set to 10 ns by use of the Berendsen thermostat at  $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ . This allows for the internal relaxation of stress (due to conformational relaxation) while the system is not able to change its size and shape.

The final step of our simulation procedure is the observation of the system evolution after the cooling is finished. We therefore let each system evolve by using the anisotropic Berendsen barostat at the specific target temperature, set by the Berendsen thermostat. This means that the systems, which are cooled under fixed boundary conditions, are now able to change their shape and size. Integration time step for all simulation steps is set to 4 fs.

## 2.3. Evaluation of the Microscopic Structure

Evaluation of the microscopic structure of the polymer systems is essential for the interpretation of macroscopic effects. We evaluate the orientation behavior both on the local as well as on the global scale with respect to the stretching direction. We define the orientation factor  $\delta$  according to Equation (1) as the projection of either the normalized bond vector  $\vec{r}_{\text{bond}}/|\vec{r}_{\text{bond}}|$  or analogously the chain end-to-end vector  $\vec{r}_{\text{end-to-end}}/|\vec{r}_{\text{end-to-end}}|$  on the unit vector  $\vec{e}_{\text{tensile}}$  in pulling direction. The brackets in Equation (1) indicate the average over all bond or chain end-to-end vectors, respectively. This definition is widely used for the evaluation of orientations of chain segments [17–19,21].

$$\delta = \frac{3}{2} \left\langle \left( \frac{|\vec{r} \cdot \vec{e}_{\text{tensile}}|}{|\vec{r}|} \right)^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \quad (1)$$

For the evaluation of entanglements we use the primitive path analysis (PPA) introduced by Everaers et al. [36], based on the assumptions of the tube model [37–39]. The PPA algorithm has become a standard tool in computer simulation. [40] For PPA, chain-ends are fixed in space and all interactions except for the bond and interchain excluded volume interactions are switched off. The harmonic bond interaction is replaced by a FENE (finite extensible non-linear elastic spring) interaction according to [34] with attractive force strength  $K = 1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ , displacement parameter  $r_0 = 0 \text{ nm}$  and size parameter  $r_{\text{max}} = 0.55 \text{ nm}$ . The energy of the system is minimized so that, finally,

chains shrink to straight segments with clear kinks. The length of the primitive path (PP)  $\langle L_{pp} \rangle = (N - 1)\langle b_{pp} \rangle$ , where  $\langle b_{pp} \rangle$  is the PP bond length, represents the contour length of the tube. The tube radius  $a_{pp}$  is defined as  $a_{pp} = \langle R_{ee}^2 \rangle / \langle L_{pp} \rangle$ , where  $\langle R_{ee}^2 \rangle$  is the mean squared end-to-end distance of the chains. From that the entanglement length  $N_e$  according to [36] is:

$$N_e = \frac{a_{pp}}{\langle b_{pp} \rangle} = (N - 1) \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{\langle L_{pp} \rangle^2} \quad (2)$$

For our evaluations we define the number of entanglements  $Z$  per chain as the ratio  $N/N_e$  (cf. [12]). This relation allows for an estimate of how entangled the systems with different chain lengths are. Related methods for the investigation of entanglements are presented and extensively discussed in [40–42].

Furthermore, we determine the crystallinity  $x_{\text{cryst}}$  of the systems from a microscopic and a macroscopic definition. The determination on the microscopic scale is done by the use of an own developed procedure. We sample over all beads and determine the degree of crystallinity as follows:

(1) The current bead  $i$  is closer to a neighboring bead  $j$  than  $0.975 \cdot 2^{1/6}\sigma$ . Bonded first neighboring beads are excluded here;

(2) The orientation factor  $\delta_{\text{cryst}}$  between vectors  $\vec{V}_{i-1,i+1}$  and  $\vec{V}_{j-1,j+1}$  (vectors between first neighboring beads of bead  $i$  and bead  $j$ ) according to:

$$\delta_{\text{cryst}} = \frac{3}{2} \left( \frac{|\vec{V}_{i-1,i+1} \cdot \vec{V}_{j-1,j+1}|}{|\vec{V}_{i-1,i+1}| \cdot |\vec{V}_{j-1,j+1}|} \right)^2 - \frac{1}{2} \quad (3)$$

is larger than 0.9;

(3) We define the microscopic crystal stem length  $n_{\text{stem}}$  as the number of consecutive beads within a chain that fulfil criterion (1) and (2). All beads that belong to stems with  $n_{\text{stem}} \geq 3$  are regarded as being in a crystalline state. Our investigations reveal that in purely amorphous systems the likelihood of finding structures with  $n_{\text{stem}} \geq 3$  is very low and rises quickly for  $n_{\text{stem}} < 3$ ;

(4) By counting the number of crystalline beads  $N_{\text{cb}}$  according to (3) we determine the degree of crystallinity  $x_{\text{cryst,micro}}$  by dividing the number of crystalline beads  $N_{\text{cb}}$  by the number of total beads  $N_{\text{total}}$ ;

The macroscopic definition is calculated from the ratio of the total density  $\rho$ , the pure amorphous  $\rho_{\text{am}}$  and pure crystalline densities  $\rho_{\text{cr}}$ :

$$x_{\text{cryst,macro}} = \frac{\rho - \rho_{\text{am}}}{\rho_{\text{cr}} - \rho_{\text{am}}} \quad (4)$$

We therefore need to calculate  $\rho_{\text{am}}$  and  $\rho_{\text{cr}}$ . While  $\rho_{\text{am}}$  is known from the equilibrated and quenched amorphous systems directly, we additionally need to evaluate a pure crystalline system. We setup and equilibrate a corresponding system as follows: We construct one chain as a straight line under consideration of the equilibrium bond length and bond angle. Then we place copies of this chain into the simulation box in an orthorhombic grid. This structure is preferred as it is known from experiments to be found in polyethylene under tensile loading [43]. Grid spacing is chosen to match the minima of the Lennard–Jones potentials as close as possible. The equilibration procedure is straightforward: We use Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1$  ps) and barostat ( $\tau_{\text{baro}} = 1000$  ps) for quickly (100 ps) heating up the system to 233.15 K at  $dt = 4$  fs. Subsequently we perform a relaxation of 5 ns followed by a production run of 5 ns. Other temperatures (293.15 K and 353.15 K) are reproduced by heating the equilibrated system at 233.15 K by a rate of 0.2 K/ps followed by further relaxation and production runs for 5 ns each. From the results of the production runs we sample the crystalline densities.

We determine a crystalline density of  $0.935 \pm 0.001$  g/cm<sup>3</sup> at 293.15 K. With respect to the coarse-grained model as well as our application, this result is in acceptable agreement

with the experimental value of  $0.99 \text{ g/cm}^3$  [30]. The ratio of amorphous and crystalline densities is also in agreement with experimental results: We calculate for our simulation  $\rho_{\text{cr,sim}}/\rho_{\text{am,sim}} = 0.935/0.853 \approx 1.096$  and for the experimental result  $\rho_{\text{cr,exp}}/\rho_{\text{am,exp}} = 0.99/0.87 \approx 1.14$  [30]. This minor difference allows for a reliable determination of the degree of crystallinity in our polyethylene systems and ensures good comparability with experimental results. Remarkably, our result for the crystalline density is very close to the simulation results in [24]. On the basis of a comparable CG model by the use of analytic potentials they determine  $\rho_{\text{cr}} = 0.93 \text{ g/cm}^3$ .

### 3. Results

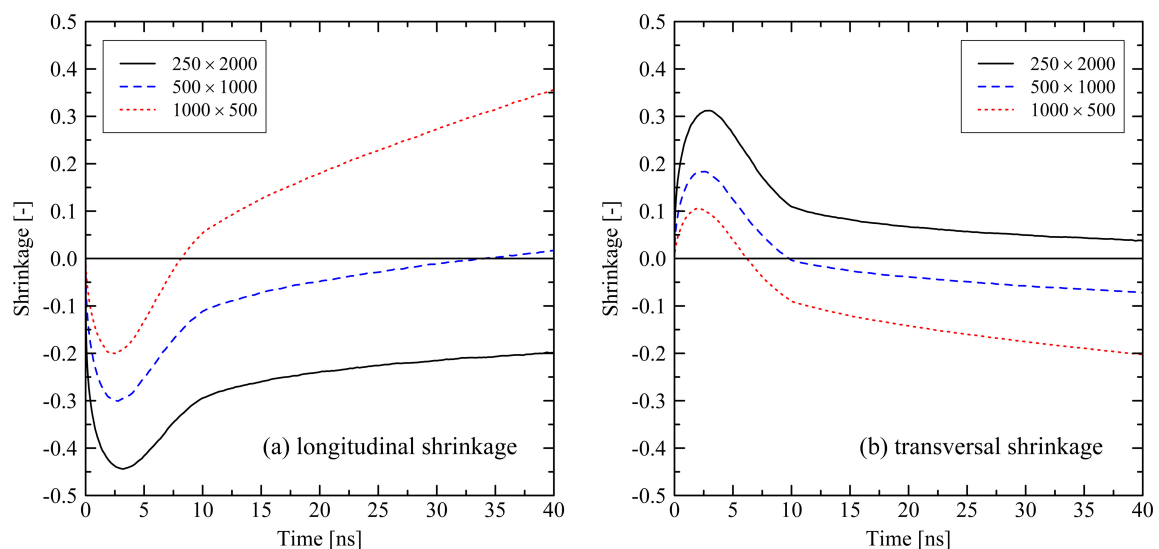
In the following subsections, we describe the different effects that occur in priorly stretched polyethylene systems. We start by describing different system behavior depending on free and fixed boundary conditions. We here focus on short time frames of 40 ns. That span of time is sufficient to cover the initially distinct reactions of the systems. Furthermore, 40 ns are adequate to estimate how the systems evolve on a longer time scale as individual trends are already obvious from these results. Subsequently, we discuss temperature dependent and crystal growth effects. Finally, we present results from long simulation runs (up to 600 ns) by the example of two selected systems.

Our explanations and therefore all following figures start at the point when the systems are fully stretched to  $\lambda = 6$ . From that point on, the systems are quenched from 500 K to 233.15 K, 293.15 K or 353.15 K, respectively, within 10 ns. Simultaneously, the systems are allowed to relax according to either free or fixed boundary conditions as described in Section 2.2.

#### 3.1. Relaxation in Short Simulation Runs (40 ns)

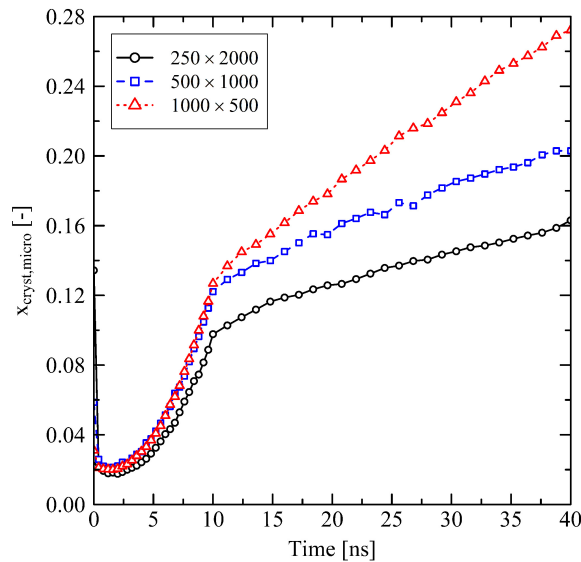
##### 3.1.1. Chain Length Effects under Free Conditions

For the evaluation of relaxation effects in stretched polyethylene systems we first investigate the global shrinkage behavior. We define the longitudinal shrinkage as the relative change of the box dimensions in former stretching direction. Analogously, the transversal shrinkage is calculated as the average shrinkage in the lateral box dimensions. It is expected to observe longitudinal shrinkage in former stretching direction when the system undergoes conformational relaxation. Accordingly, in transversal direction we expect some swelling of systems. Figure 1 shows that expectations hold for the first approx. 3 ns after releasing the tensile stress. Subsequently, we observe swelling of the systems in longitudinal direction and shrinkage in transversal direction, which is initially unexpected. For shorter chains we notice that they show a more pronounced swelling (longitudinal direction) and shrinking (transversal direction) behavior past 3 ns after release.



**Figure 1.** Longitudinal (a) and transversal shrinkage (b) for different system sizes  $M \times N$  at target temperature of 293.15 K. The systems were simulated under free conditions. Each of the curves consists of 241 data points.

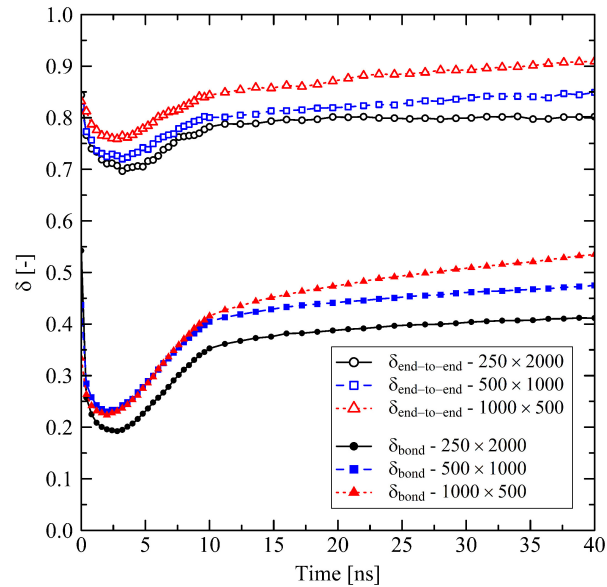
Investigating the micro-structure reveals that the orientation and crystallization effects drive the behavior during the relaxation of the systems. Evaluating the degree of crystallinity by the use of our micro-structural criterion, we clearly see that crystallization takes place. After about 3 ns, which corresponds to the starting of the longitudinal swelling (cf. Figure 1a),  $x_{\text{cryst,micro}}$  increases (Figure 2). From Figure 2 it is also clear that shorter chains crystallize faster than longer chains, especially in case of the  $N = 500$  system.



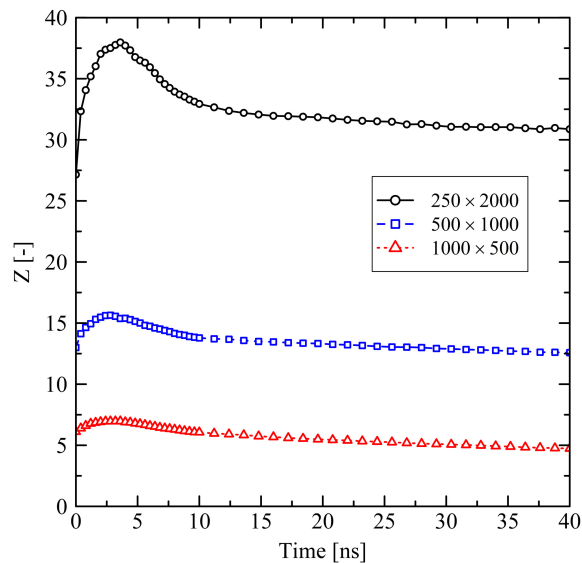
**Figure 2.** Degree of crystallinity based on the microscopic criterion ( $x_{\text{cryst,micro}}$ ) at different system sizes  $M \times N$ . The systems were simulated under free conditions at target temperature of 293.15 K.

Taking into account the orientation behavior of chain segments (bond vectors) and of chain end-to-end vectors (Figure 3), it becomes clear that after releasing the system a specific amount of orientation due to the former stretching is preserved, especially for the end-to-end vectors. Because of this globally pre-oriented state a dense crystalline packing takes predominantly place in the transversal direction. This leads to the observed transversal shrinkage behavior at  $t > 3$  ns and also explains the subsequent swelling in longitudinal direction: Chain segments are forming into crystalline stems with parallel ordering in longitudinal direction. Consequently, local and global orientation of chains and chain segments increase in former stretching direction as it is seen from Figure 3.

Short chains with  $N = 1000$  and even more with  $N = 500$  show a remarkably flexible behavior as it is seen from Figure 1 (strong swelling after 3 ns) and Figure 2 (rapidly increasing level of crystallization). From theory this is expected, as shorter chains are generally more movable than longer chains as, for example, characterized by the disentanglement time  $\tau_d \sim N^{3.4}/N_e$ , where  $N$  is the degree of polymerization and  $N_e$  is the entanglement length. From this general relation it is clear that entanglement related effects play an important role. In our case, by analysing the PP we evaluate that the number of entanglements  $Z$  per chain at the end of the stretching (Figure 4,  $t = 0$  ns) depends on the chain length. Furthermore, after releasing the systems, we observe that chains are re-entangling to an increasing extend with increasing chain length. For long chains ( $N = 2000$ ) these newly built entanglements are preserved to an higher extend, whereas short chains ( $N = 500$ ) evolve towards an entanglement level below their initial state. We conclude that the high number of entanglements  $Z$  in the long chain system is one crucial factor that prevents this system from rapid crystallization (Figure 2) and thus strong elongation (Figure 1).



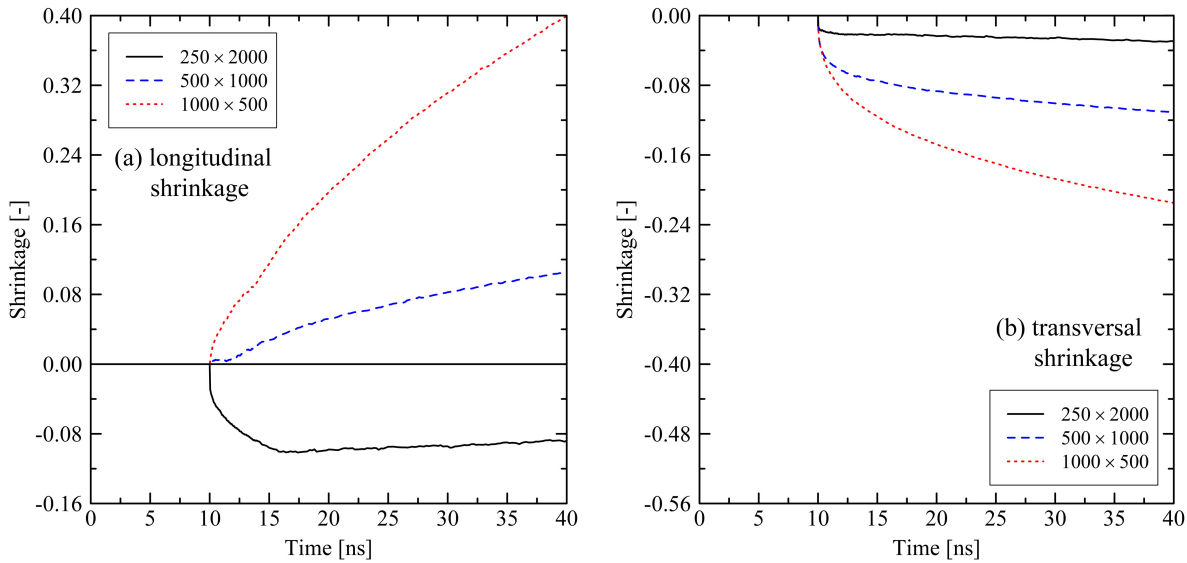
**Figure 3.** Orientation factor  $\delta$  evaluated for single bonds and for the chain end-to-end vector for different system sizes  $M \times N$ . The target temperature was set to 293.15 K. The systems were simulated under free conditions. A value of  $\delta = 1$  represents full orientation in former stretching direction, whereas  $\delta = 0$  describes purely amorphous orientation behavior.



**Figure 4.** Average number of entanglements  $Z$  per chain for different system sizes  $M \times N$  at target temperature of 293.15 K. The systems were simulated under free conditions.

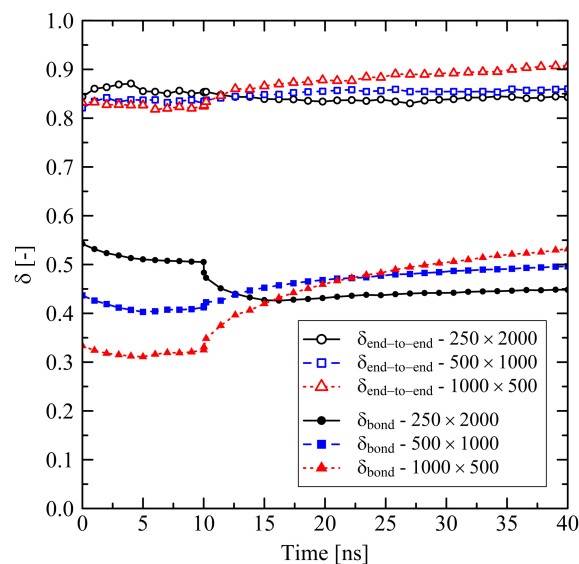
### 3.1.2. Chain Length Effects under Fixed Conditions

For fixed conditions, we observe a behavior that is comparable to the results from Section 3.1.1 only for the longest chains ( $N = 2000$ ). After cooling and releasing of the fixed box dimensions at 10 ns the longitudinal shrinkage is followed by a slight swelling (Figure 5a, system:  $250 \times 2000$ ). In contrast systems with short chains ( $N \leq 1000$ ) start to swell immediately after release, which was not observed for the corresponding investigations under free conditions. The previously observed swelling behavior in the transversal direction (cf. Figure 1b) is also now suppressed for all chain lengths.

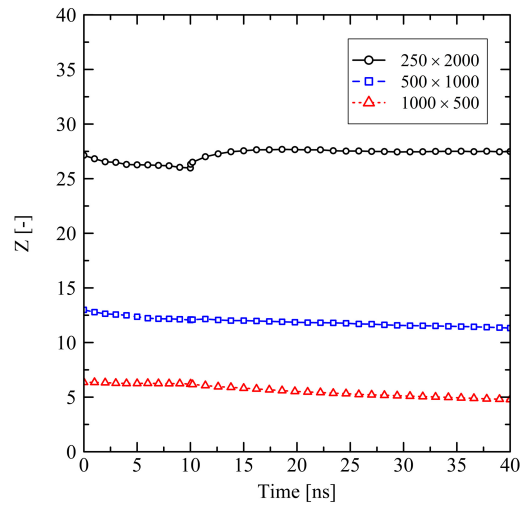


**Figure 5.** Longitudinal (a) and transversal shrinkage (b) for different system sizes  $M \times N$  at target temperature of 293.15 K. The systems were simulated under fixed conditions. Each of the curves consists of 236 data points.

Investigations of the effects on the microscale reveal that the level of orientation of bond vectors after stretching ( $t = 0$  ns) depends on the chain length (Figure 6). For longer chains we observe a higher level of bond vector orientations. We explain this behavior by the higher number of entanglements  $Z$  per chain for longer chains (Figure 7): The single entanglements act as virtually fixed points between which the orientation of local bonds is built up during stretching. Throughout the subsequent 10 ns holding and cooling stage bond orientations are only weakly relaxing (Figure 6,  $0 \leq t \leq 10$  ns) as the system size is globally fixed. The level of the chain end-to-end vector orientations remains at a constant and remarkably high level (Figure 6).

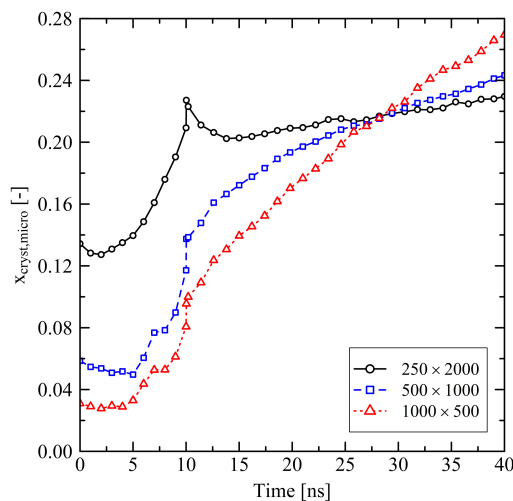


**Figure 6.** Orientation factor  $\delta$  evaluated for single bonds and for the chain end-to-end vector for different system sizes  $M \times N$ . The target temperature was set to 293.15 K. The systems were simulated under fixed conditions.



**Figure 7.** Average number of entanglements  $Z$  per chain for different system sizes  $M \times N$  at target temperature of 293.15 K. The systems were simulated under fixed conditions.

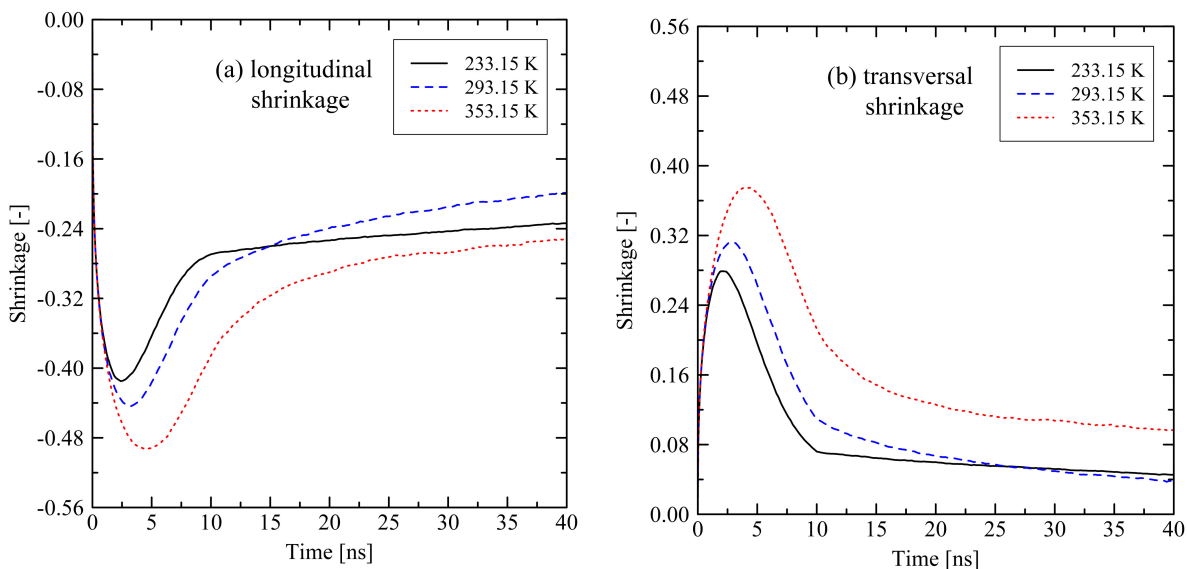
After releasing the systems at 10 ns, local structures in the long chain system ( $N = 2000$ ) change significantly. This is indicated by the spontaneous decrease of orientation of local bond vectors (Figure 6) as well as the mild increase of the number of entanglements  $Z$  per chain (Figure 7). The long chains are re-entangling up to a certain level. At the moment of release the elastic conformational energy that was previously saved between the entanglement points is now instantaneously released. This leads to a disturbance in the long chain system, which also causes a small initial dissolution of crystalline zones after release (Figure 8). That effect is followed by a slow increase of crystallinity. Systems with short chains ( $N \leq 1000$ ) develop in a different way: The generally low level of entanglements per chain (Figure 7) in combination with strong global orientation (Figure 6) gives the chains the ability to easily pass along each other in longitudinal direction. This leads to the observed strong swelling in that specific direction (Figure 5). In transversal direction these systems severely shrink. All these observations correlate with a rapid increase of local orientations (Figure 6) as well as level of crystallinity (Figure 8).



**Figure 8.** Degree of crystallinity based on the microscopic criterion ( $x_{\text{cryst,micro}}$ ) at different system sizes  $M \times N$ . The systems were simulated under fixed conditions at target temperature of 293.15 K.

### 3.2. Temperature Dependent Effects and Crystal Growth

With respect to temperature dependent effects on the relaxation of stretched polymers Figure 9 gives insight into the shrinking and swelling behavior. Here, we only present results for investigations under free conditions. The general trend does not differ between the investigated temperatures. A longitudinal shrinkage is followed by a swelling, whereas in the transversal direction, we observe swelling followed by shrinkage over time.



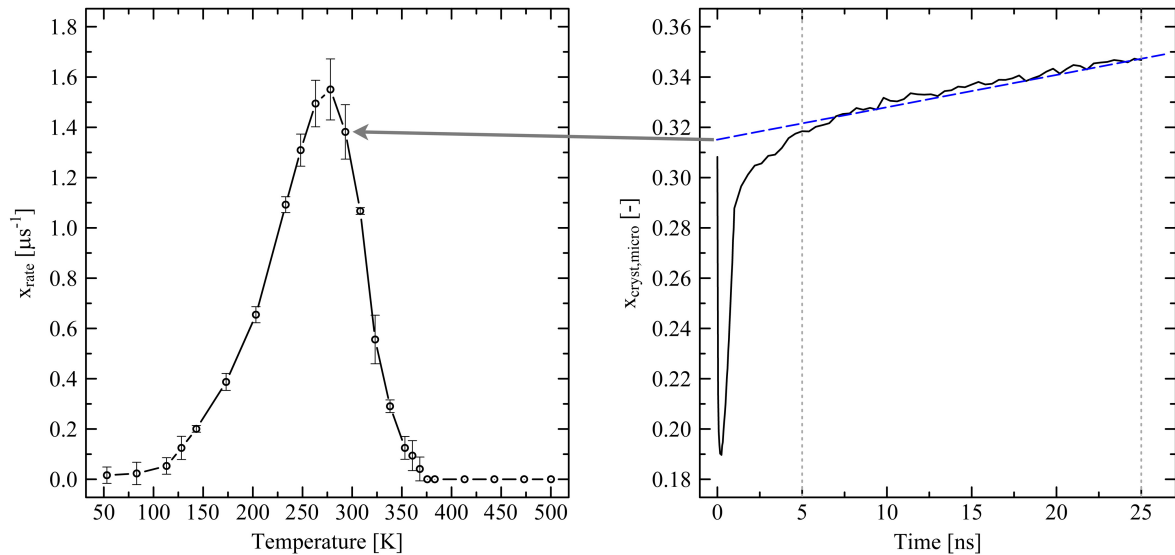
**Figure 9.** Longitudinal (a) and transversal shrinkage (b) for a  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) system at different temperatures. The systems were simulated under free conditions at target temperature of 293.15 K. Each of the curves consists of 241 data points.

Interestingly, the simulation at 293 K shows exceptional behavior as these results do not fully fall in line with results at the other investigated temperatures (see crossing of curves in Figure 9 at approx. 15 ns (longitudinal direction) and 27 ns (transversal direction)). The shrinkage/swelling effects at 293 K are stronger in comparison to the results at other temperatures. We observe the same trend for the systems under fixed conditions. Figure 10 reveals that the temperature dependent crystallization rate dominates the observed behavior. From the figure it is clear that the stronger swelling of the system at 293 K is due to a quicker growth of crystalline zones, which is 1.3 times (11.1 times) faster than at 233 K (353 K).

Figure 10 also provides an insight into the temperature range where crystallization is thermodynamically possible. From 375.65 K on our models show that no crystal growth takes place ( $x_{\text{rate}} = 0$ ). Above that specific temperature small initial crystallites are immediately destroyed as the level of kinetic energy of the chains is too high. Experimental results from DSC (differential scanning calorimetry) in [44] reveal that depending on the cooling rate the onset crystallization temperature  $T_{\text{c,on}}$  for high-density polyethylene varies from 393.75 K (cooling rate 2.5 K/min) to 389.65 K (20 K/min). By using fast DSC Toda et al. [45] report  $T_{\text{c,on}} \approx 379$  K (cooling rate 1200 K/s). Considering the very fast cooling rates in the simulations on the microscale our result is in good agreement with experiments. At very low temperatures we observe that the crystallization rate does not strictly fall to zero. Due to the quick cooling of the systems densification towards a final equilibrium state is still in progress. Hence, very few crystallites are able to form, despite the very low temperature. Additionally, beads are denser packed at low temperatures. As our microscopic crystallinity criterion uses a constant threshold distance to differentiate between crystalline and amorphous states of neighboring beads, our evaluation method has a very slight tendency to overestimate the degree of crystallinity at very low temperatures.



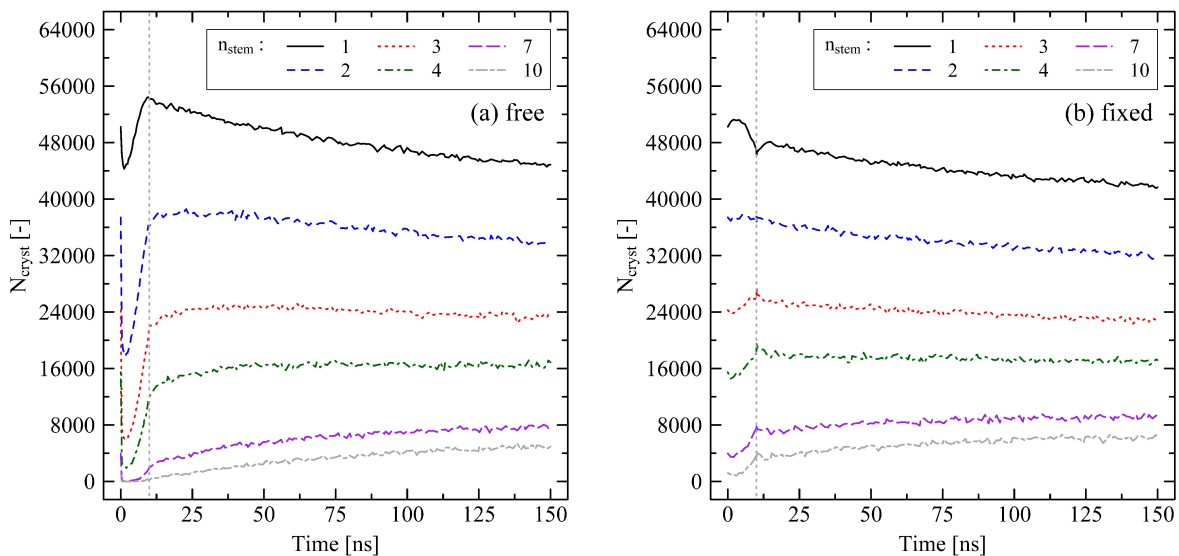
Therefore, our simulation results are showing the observed crystallization rates at very low temperatures.



**Figure 10.** Temperature dependent crystallization rate ( $x_{rate}$ ) determined for a  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) system under free conditions (left). System was quenched from 500 K to the specific target temperatures within 1 ns. The graph on the right shows the determination of the crystallization rate by the example at 293.15 K: We define the crystallization rate from the average slope of the increasing degree of crystallinity according to our microscopic definition between 5 and 25 ns (blue dashed line). As we here take the growth of initially very small crystallites into account, we set  $n_{stem} \geq 1$  (cf. Section 2.3). Lines in the figure on the left side, as well as the dotted lines in the right figure, are a guide to the eye only. For more clarity, note that scales in the figures are slightly shifted inwards. The figure on the right side consists of 86 data points.

For a deeper insight into crystallization kinetics we investigate crystal growth. We therefore use the microscopic criterion for the observation of beads that are in a crystalline state. We here count the number of beads that belong to one specific crystal stem length according to our criterion. By evaluating various crystal stem lengths  $n_{stem}$  between one and ten beads we are able to monitor the growth of crystallites in the systems. In Figure 11 we compare the different crystallization behavior under free and fixed conditions. Results are sampled over 150 ns (cf. Section 3.3).

Under free conditions (Figure 11a), the number of crystallites, which have previously been formed due to the stretching of the system, initially drops to a significant degree. An instantaneous release of the system severely disturbs the early ordering of crystalline regions. The temperature at the very first moment of release is still at 500 K so that dissolution of crystallites is likely. The generally large number of single crystalline beads indicates that there is a great amount of crystal nuclei in the stretched system. During cooling and densification of the system we observe an increasing tendency for growing crystals especially for mid-sized crystals ( $n_{stem} = 2, 3, 4$ ). After the cooling stage is finished ( $t = 10$  ns), crystal growth on the larger sized level ( $n_{stem} \geq 7$ ) is monitored. In contrast, the number of nuclei ( $n_{stem} = 1$ ) is significantly decreasing as they are either unstable or grow to larger crystallites.



**Figure 11.** Number of beads in crystalline state ( $N_{\text{cryst}}$ ) depending on the crystal stem length determined for a  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) system. We here use our microscopic crystallinity criterion (cf. Section 2.3) for the identification of the number of beads that belong to a specific stem length ( $n_{\text{stem}} = 1, 2, 3, 4, 7, 10$ ). (a) Results for free conditions. (b) Results for fixed conditions. The target temperature was set to 293.15 K. The grey dotted lines indicate the end of the cooling at 10 ns. For clear visibility of initial effects, note that scales in the figures are slightly shifted inwards. Each of the curves consists of 160 data points.

In comparison, the development of crystallites under fixed conditions (Figure 11b) is considerably different in the beginning. Holding the box dimensions fixed during the cooling stage leads to a growth of crystalline structures on the mid and long investigated scales ( $n_{\text{stem}} \geq 3$ ). The number of nuclei ( $n_{\text{stem}} = 1$ ) decreases during the cooling and holding stage as many of these are already transformed to larger crystallites. At the moment of release of the system at  $t = 10$  ns the internal structure of the system is only very slightly disturbed by its sudden ability to change its size. Hereinafter, a trend, as seen for the free conditions, towards slowly growing large crystallites ( $n_{\text{stem}} \geq 7$ ) is obvious.

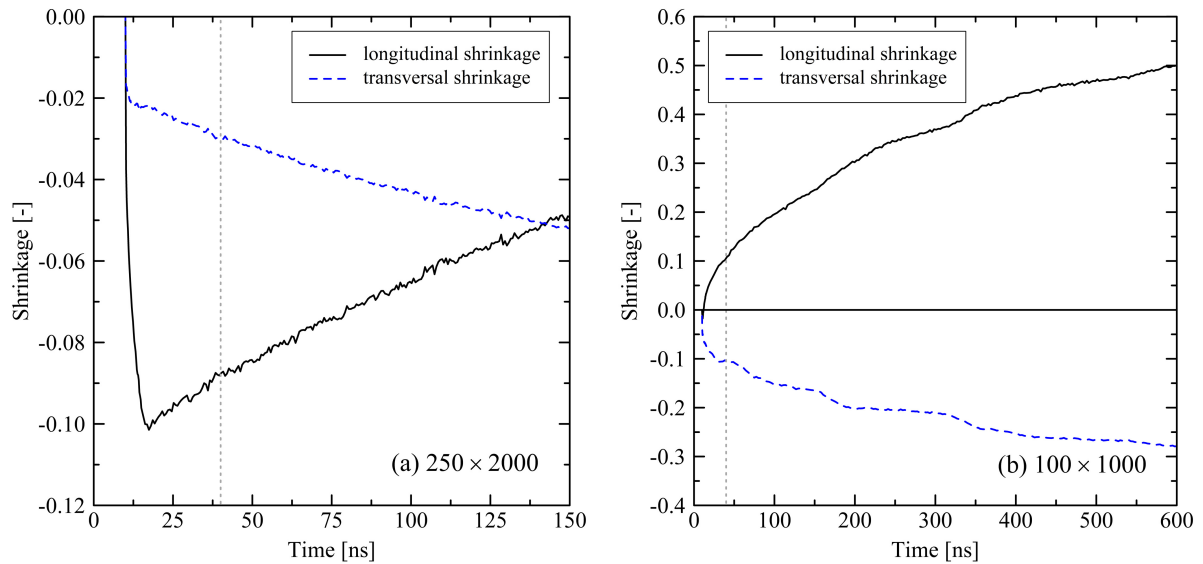
### 3.3. Relaxation in Long Simulation Runs (150 and 600 ns)

As for all investigated systems we do not observe a final equilibrium state, where especially the degree of crystallinity reaches a stable plateau, we perform longer simulation runs for two particular system sizes. We simulate one large system with 250 chains at chain length 2000 for 150 ns and one small system with 100 chains at chain length 1000 for 600 ns at 293.15 K. As the general development of the systems on the long time scale does not strongly depend on the boundary conditions, we here only concentrate on the results of the simulations under fixed box dimensions during cooling (cf. Section 3.1.2).

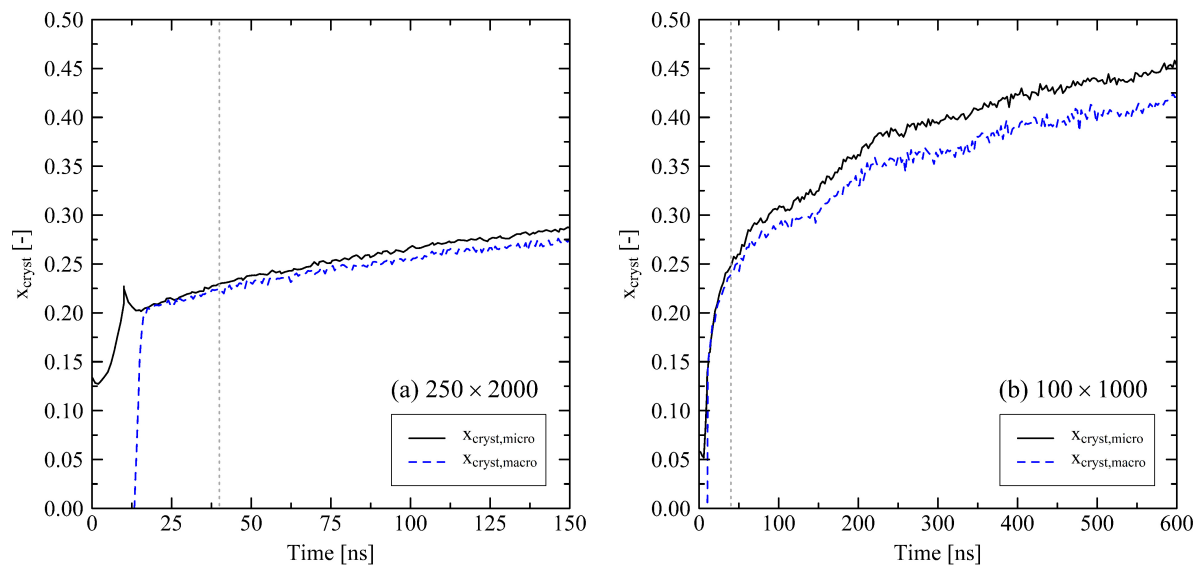
From Figure 12 it is clearly visible that, even after long simulation runs, a final system state is not recorded. Still, simulations show swelling in longitudinal direction, but a trend towards a plateau regime is visible for the 600 ns run.

As already discussed, crystallization effects are driving the system behavior. Figure 13 shows that also on a longer time scale longitudinal stretching of the systems is continuously connected to an increasing degree of crystallinity. By evaluating the degree of crystallinity a stable state for the  $100 \times 1000$  system is expected to be close. A metastable state at around 500 ns already appears in Figure 13b. A cutout from a  $100 \times 1000$  system with clear semi-crystalline structure at the end of the simulation (600 ns) is shown in Figure 14. Beyond that, by plotting the degree of crystallinity according to the microscopic and macroscopic definition we see that both criteria develop in a very similar manner. There is only a slight offset between the two definitions. Hence, we conclude that the

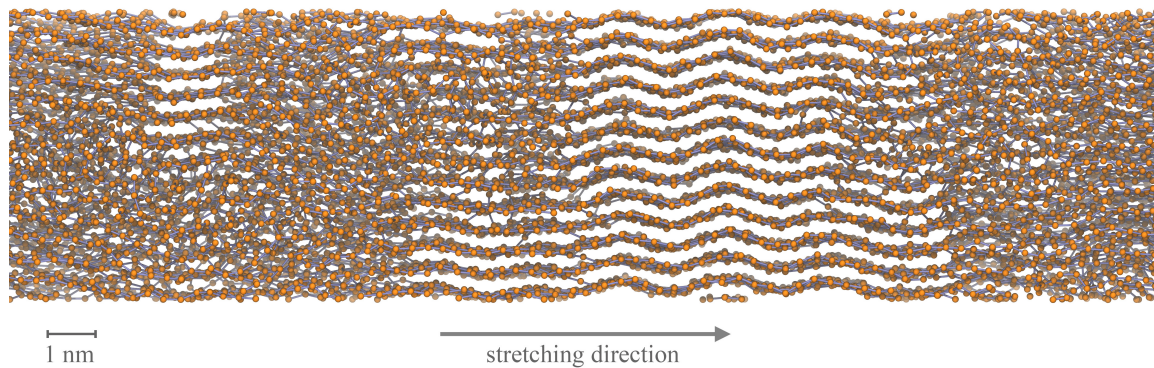
microscopic definition (with  $n_{\text{stem}} \geq 3$ ) is suitable for the evaluation of the degree of crystallinity.



**Figure 12.** Evolution of the longitudinal and transversal shrinkage on an extended time scale (150 and 600 ns) for different system sizes  $M \times N$  ( $250 \times 2000$  (a),  $100 \times 1000$  (b)). The target temperature was set to 293.15 K. The systems were simulated under fixed conditions. The grey dotted lines mark  $t = 40$  ns. Each of the curves consists of 256 data points.

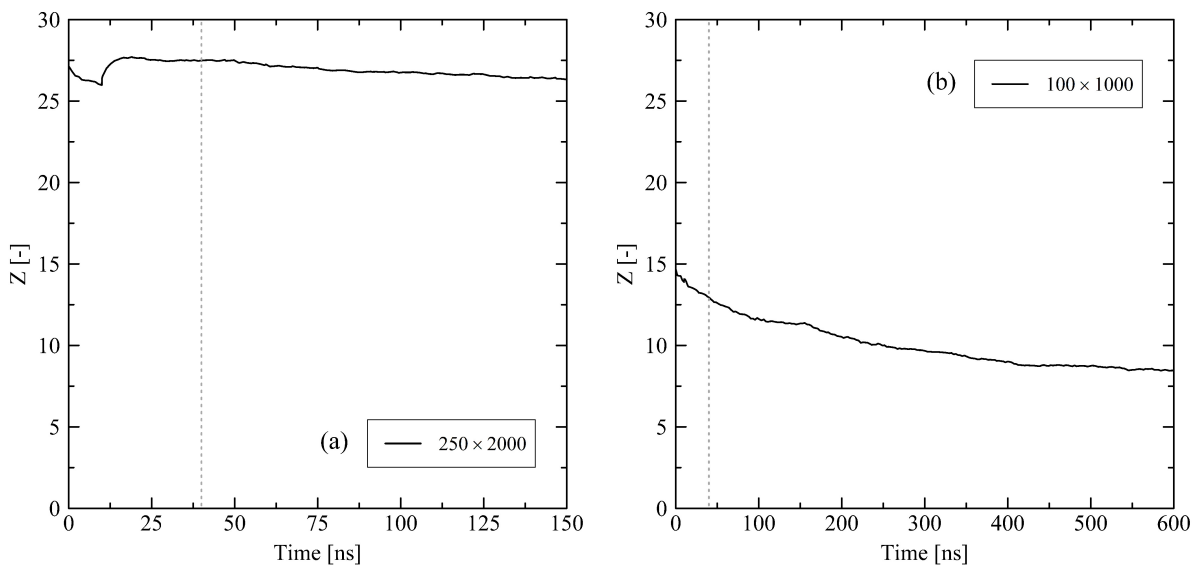


**Figure 13.** Degree of crystallinity based on the microscopic criterion ( $x_{\text{cryst,micro}}$ ) and the ratio of crystalline and amorphous densities ( $x_{\text{cryst,macro}}$ ) for a  $250 \times 2000$  (a) and a  $100 \times 1000$  system (b). The systems were simulated under fixed conditions by cooling from 500 K to 293.15 K within 10 ns. As we defined the results for  $x_{\text{cryst,macro}}$  on the basis of densities at 293.15 K, the results for the macroscopic degree of crystallinity up to  $t = 10$  ns are not comparable to the microscopic definition. The grey dotted lines mark  $t = 40$  ns. Each of the curves consists of 256 data points. Only the curve representing the  $250 \times 2000$  system and  $x_{\text{cryst,micro}}$  definition consists of 160 data points.



**Figure 14.** Cutout from a  $100 \times 1000$  ( $M \times N$ ) system after 600 ns simulation. The system was simulated under fixed conditions at target temperature 293.15 K. The semi-crystalline structure is visible. Additionally, the distinctive orientation of chain segments within crystalline regions in prior stretching direction is obvious.

Evaluating the number of entanglements (Figure 15), tendencies observed in short simulations continue. While the mid-sized chains significantly disentangle (Figure 15b,  $100 \times 1000$ :  $Z(0 \text{ ns}) = 14.7$ ,  $Z(150 \text{ ns}) = 11.4$ ,  $Z(600 \text{ ns}) = 8.5$ ), the long chain system remains in a significantly more entangled state (Figure 15a,  $250 \times 2000$ :  $Z(0 \text{ ns}) = 27.2$ ,  $Z(150 \text{ ns}) = 26.3$ ). Again, after 600 ns, a final state is not fully captured within the simulated time frame, but is close.



**Figure 15.** Average number of entanglements  $Z$  per chain for a  $250 \times 2000$  (a) and a  $100 \times 1000$  system (b) ( $M \times N$ ). The systems were simulated under fixed conditions at target temperature of 293.15 K. The grey dotted lines mark  $t = 40$  ns. The curve representing the  $100 \times 1000$  system consists of 256 data points. The curve representing the  $250 \times 2000$  system consists of 160 data points.

#### 4. Discussion

By investigating stretched and subsequently cooled polyethylene systems under different loading conditions, we see remarkable effects on the microscale. If the system is in a temperature range where crystallization is thermodynamically possible (cf. Figure 10), crystallization effects strongly dominate the behavior after release of the tensile strain. Further visco-elastic relaxation effects play only a secondary role as we detect longitudinal elongation in all systems when crystallization sets in. Longitudinal elongation

is also reported and explained by chain straightening and alignment during crystallization in [20].

Comparing the evolution of systems under free and fixed conditions, we initially monitor distinctively different behavior concerning orientation, crystallization and shrinkage. On the longer time scale ( $t \gg 10$  ns) these differences become less prominent. However, it is shown that the degree of crystallinity in systems, which were processed by the use of fixed boundary conditions, is significantly higher at the end of the simulations ( $t = 40$  ns), at least for chain lengths  $N \geq 1000$  (cf. Figures 2 and 8). Regarding the investigated system sizes, results reveal that systems with shorter chain length ( $N \leq 1000$ ) tend to strongly elongate in longitudinal direction (cf. Figures 5 and 12). Very short chains ( $N = 500$ ) especially have a tendency to almost completely disentangle, which is unlikely for a real polymer that is used in industrial application. Only by the use of long chains ( $N = 2000$ ) we are able to reproduce a system behavior which is relevant on the macroscopic scale. This is in contrast to our results from tensile tests [27], where the behavior of a system with chain length  $N = 500$  was already comparable with systems with larger chain lengths and real-life polymers, respectively. This emphasizes that chain length has a strongly varying influence on different physical quantities. Additionally, due to limited resources we are not able to fully cover the physical time scale that is needed for a complete reproduction of relaxation and crystallization effects. Nevertheless simulations over 600 ns show a clear way towards an equilibrium state (Figure 12).

Finally, our model is able to reproduce the crystallization onset temperature very close to the experimental results (Figure 10). Comparing the overall trend of the crystallization rate our results differ from experiments more significantly. Especially the peak crystallization rate ( $T_{\text{peak}} = 278.15$  K,  $x_{\text{rate,peak}} = 1.60 \pm 0.10 \mu\text{s}^{-1}$ ) is shifted towards lower temperatures compared to experiments showing that the peak crystallization rate is in the range between 343.15 K and 348.15 K [46]. Using MD simulation on the basis of an UA approach Yamamoto [47] determines the peak crystallization temperature at around 330 K.

Our models are based on monodisperse polyethylene chains. It needs to be proved how polydisperse systems affect results. The current model is also limited to the investigated time and length scale. From our results we see a clear influence of the chain length on the results. Analysis of longer chains ( $N > 2000$ ) on a longer time scale is needful for covering a range closer to the macroscopic scale.

## 5. Summary

In this study, we analysed the relaxation and crystallization behavior of stretched and subsequently cooled polyethylene systems for up to 600 ns. We used two different approaches: (a) “free” conditions, which allow the systems to contract instantaneously after stretching and (b) “fixed” conditions, which hold the box dimensions fixed during solidification of the melt. Only after cooling to specific temperatures these systems are allowed to change its shape and size. Both procedures represent loading conditions that occur in real-life polymer processing.

By using large systems with chain lengths of 2000 beads, we are able to realistically model entanglement, crystallization and relaxation behavior of polyethylene. Our results clearly show, that cooling under fixed and free conditions, respectively, leads to substantially different crystallization kinetics on the microscale: The use of free conditions results in a strong dissolution of orientations and initially generated crystallization nuclei. Re-entanglement effects, evaluated by the primitive path analysis, play an important role, especially in case of large chain lengths ( $N = 2000$ ). In contrast, for fixed conditions, we determine significant conservation of orientations and crystalline nuclei during relaxation. In this case re-entanglement effects have a minor influence on the micro-structure.

Chain length has an essential effect on the results. Only a chain length of 2000 gives results that are comparable with polymer behavior on the macroscale. Shorter chains show a trend to almost completely disentangle after strong elongation. From our results we are able to determine the temperature dependent rate of crystallization. The crystallization

onset temperature is reproduced in good agreement with experimental results. The course of the crystallization rate is also comparable to experimental results.

Depending on real-life process conditions, in many cases, not only does uniaxial stretching occur. The blow-molding and deep drawing processes especially induce biaxial stretch ratios during part formation. Therefore, investigations of the influence of biaxial stretching on the microscopic structure is needed. In a future study, we will address both the microscopic structure due to biaxial stretching and resulting relaxation effects.

**Author Contributions:** Conceptualization, D.G. and D.R.; methodology, D.G. and D.R.; software, D.G.; validation, D.G., D.R. and M.R.S.; formal analysis, D.G.; investigation, D.G.; resources, D.G.; data curation, D.G.; writing—original draft preparation, D.G.; writing—review and editing, D.G., D.R., M.R.S. and O.B.; visualization, D.G., M.R.S. and D.R.; supervision, D.R. and O.B.; project administration, D.R.; funding acquisition, D.R. and O.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Financial support given by the German Federal Ministry of Education and Research within the project “Ressource Optimized Forming” (ROForm, code: 13FH514KX9) is greatly acknowledged.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Acknowledgments:** We gratefully thank Wolfgang Imhof (University Koblenz-Landau) for many fruitful discussions and advice. This work is based on the introduction of the Iterative Boltzmann Inversion to the field of polymer physics around 20 years ago. Therefore, D.R. wants to thank his past advisors Florian Müller-Plathe and Kurt Kremer, as well as the whole Theory Group of the MPI for Polymer Research, Mainz, for having had the chance to play a vital role in this development.

**Conflicts of Interest:** We declare that we have no pecuniary or other personal interest, direct or indirect, in any matter that raises or may raise a conflict with the work presented in this paper.

## References

1. Grommes, D.; Bruch, O.; Geilen, J. Investigation of the influencing factors on the process dependent elasticity modulus in extrusion blow molded plastic containers for material modelling in the finite element simulation. In Proceedings of the Regional Conference 2015 of the Polymer Processing Society PPS, Graz, Austria, 21–25 September 2015; AIP Publishing: Melville, NY, USA, 2016; Volume 1779, p. 050013.
2. Leopold, T. Rechnergestützte Auslegung Streckblasgeformter Kunststoffhohlkörper. Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 2011.
3. Hopmann, C.; Michaeli, W.; Rasche, S. FE-Analysis of stretch-blow moulded bottles using an integrative process simulation. In Proceedings of the 14th International ESAFORM Conference on Material Forming, Belfast, UK, 27–29 April 2011; AIP Publishing: Melville, NY, USA, 2011; Volume 1353, pp. 868–873.
4. Park, H.J.; Kim, J.; Yoon, I. Stretch blow molding of pet bottle: Simulation of blowing process and prediction of bottle properties. In Proceedings of the ANTEC 2003 Plastics: Annual Technical Conference (Volume 1: Processing), Nashville, TN, USA, 4–8 May 2003; pp. 859–865.
5. Michels, P.; Grommes, D.; Oeckerath, A.; Reith, D.; Bruch, O. An integrative simulation concept for extrusion blow molded plastic bottles. *Finite Elem. Anal. Des.* **2019**, *164*, 69–78. [[CrossRef](#)]
6. Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2017.
7. Kremer, K. Computer simulations for macromolecular science. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 257–264. [[CrossRef](#)]
8. Osswald, T.A.; Hernandez-Ortiz, J.P. *Polymer Processing—Modelling and Simulation*, 1st ed.; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2006.
9. Kipping, A. Thermomechanische Analyse der Kühlphase beim Extrusionsblasformen von Kunststoffen. Ph.D. Thesis, University of Siegen, Siegen, Germany, 2003.
10. Benrabah, Z.; Mir, H. Thermo-viscoelastic model for shrinkage and warpage prediction during cooling and solidification of automotive blow molded parts. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* **2013**, *6*, 349–364. [[CrossRef](#)]
11. Xu, A.; Kazmer, D.O. Thermoforming shrinkage prediction. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *41*, 1553–1563. [[CrossRef](#)]
12. Hsu, H.P.; Kremer, K. Primitive Path analysis and stress distribution in highly strained macromolecules. *ACS Macro Lett.* **2017**, *7*, 107–111. [[CrossRef](#)]

13. Hsu, H.P.; Kremer, K. Clustering of entanglement points in highly strained polymer melts. *Macromolecules* **2019**, *52*, 6756–6772. [[CrossRef](#)]
14. Xu, W.S.; Carrillo, J.M.Y.; Lam, C.N.; Sumpter, B.G.; Wang, Y. Molecular dynamics investigation of the relaxation mechanism of entangled polymers after a large step deformation. *ACS Macro Lett.* **2018**, *17*, 190–195. [[CrossRef](#)]
15. O'Connor, T.C.; Hopkins, A.; Robbins, M.O. Stress relaxation in highly oriented melts of entangled polymers. *Macromolecules* **2019**, *52*, 8540–8550. [[CrossRef](#)]
16. Jeong, S.; Baig, C. Molecular process of stress relaxation for sheared polymer melts. *Polymer* **2020**, *202*, 122683. [[CrossRef](#)]
17. Lavine, M.S.; Waheed, N.; Rutledge, G.C. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension. *Polymer* **2003**, *44*, 1771–1779. [[CrossRef](#)]
18. Ko, M.J.; Waheed, N.; Lavine, M.S.; Rutledge, G.C. Characterization of polyethylene crystallization from an oriented melt by molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2823–2832. [[CrossRef](#)]
19. Sliozberg, Y.R.; Yeh, I.C.; Kroeger, M.; Masser, K.A.; Lenhart, J.L.; Andzelm, J.W. Ordering and crystallization of entangled polyethylene melt under uniaxial tension: A molecular dynamics study. *Macromolecules* **2018**, *51*, 9635–9648. [[CrossRef](#)]
20. Yamamoto, T. Molecular dynamics simulation of stretch-induced crystallization in polyethylene: Emergence of fiber structure and molecular network. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1695–1706. [[CrossRef](#)]
21. Moyassari, A.; Gkourmpis, T.; Hedenqvist, M.S.; Gedde, U.W. Molecular dynamics simulation of linear polyethylene blends: Effect of molar mass bimodality on topological characteristics and mechanical behavior. *Polymer* **2019**, *161*, 139–150. [[CrossRef](#)]
22. Moyassari, A.; Gkourmpis, T.; Hedenqvist, M.S.; Gedde, U.W. Molecular dynamics simulations of short-chain branched bimodal polyethylene: Topological characteristics and mechanical behavior. *Macromolecules* **2019**, *52*, 807–818. [[CrossRef](#)]
23. Verho, T.; Paajanen, A.; Vaari, J.; Laukkannen, A. Crystal growth in polyethylene by molecular dynamics: The crystal edge and lamellar thickness. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4865–4873. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Hall, K.W.; Sirk, T.W.; Klein, M.L.; Shinoda, W. A coarse-grain model for entangled polyethylene melts and polyethylene crystallization. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 244901. [[CrossRef](#)]
25. Hagita, K.; Fujiwara, S.; Iwaoka, N. Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 115108. [[CrossRef](#)]
26. Eichenberger, A.P. Molecular Dynamics Simulation of Alkanes and Proteins: Methodology, Prediction of Properties and Comparison to Experimental Data. Ph.D. Thesis, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, 2013.
27. Grommes, D.; Reith, D. Determination of Relevant Mechanical Properties for the Production Process of Polyethylene by Using Mesoscale Molecular Simulation Techniques. *Soft Mater.* **2020**, *18*, 242–261. [[CrossRef](#)]
28. Moreira, L.; Zhang, G.; Müller, F.; Stuehn, T.; Kremer, K. Direct equilibration and characterization of polymer melts for computer simulations. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, *24*, 419–431. [[CrossRef](#)]
29. Auhl, R.; Everaers, R.; Grest, G.S.; Kremer, K.; Plimpton, S.J. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12718–12728. [[CrossRef](#)]
30. Hedesiu, C.E. Structure–Property Relationships in Polyolefins. Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 2007.
31. Sato, Y.; Hashiguchi, H.; Inohara, K.; Takishima, S.; Masuoka, H. PVT properties of polyethylene copolymer melts. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *257*, 124–130. [[CrossRef](#)]
32. Ramakers-van Dorp, E.; Möglinger, B.; Hausnerova, B. Thermal expansion of semi-crystalline polymers: Anisotropic thermal strain and crystallite orientation. *Polymer* **2020**, *191*, 122249. [[CrossRef](#)]
33. Boyer, R.F.; Snyder, R.G. The glass temperature of amorphous polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1977**, *15*, 315–320. [[CrossRef](#)]
34. Halverson, J.D.; Brandes, T.; Lenz, O.; Arnold, A.; Bevc, S.; Starchenko, V.; Kremer, K.; Stuehn, T.; Reith, D. ESPReso++: A modern multiscale simulation package for soft matter systems. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 1129–1149. [[CrossRef](#)]
35. Guzman, H.V.; Tretyakov, N.; Kobayashi, H.; Fogarty, A.C.; Kreis, K.; Krajniak, J.; Junghans, C.; Kremer, K.; Stuehn, T. ESPReso++ 2.0: Advanced methods for multiscale molecular simulation. *Comput. Phys. Commun.* **2019**, *238*, 66–76. [[CrossRef](#)]
36. Everaers, R.; Sukumaran, S.K.; Grest, G.S.; Svaneborg, C.; Sivasubramanian, A.; Kremer, K. Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science* **2004**, *303*, 823–826. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Edwards, S.F. The statistical mechanics of polymerized material. *Proc. Phys. Soc.* **1967**, *92*, 9–16. [[CrossRef](#)]
38. Edwards, S.F. The theory of rubber elasticity. *Br. Polym. J.* **1977**, *9*, 140–143. [[CrossRef](#)]
39. de Gennes, P.G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572–579. [[CrossRef](#)]
40. Everaers, R. Topological versus rheological entanglement length in primitive-path analysis protocols, tube models, and slip-link models. *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 022801. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Kröger, M. Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two- and three-dimensional polymeric systems. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *168*, 209–232. [[CrossRef](#)]
42. Shanbhag, S.; Kröger, M. Primitive path networks generated by annealing and geometrical methods: Insights into differences. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2897–2903. [[CrossRef](#)]
43. Teare, P.W.; Holmes, D.R. Extra reflections in the x-ray diffraction pattern of polyethylenes and polymethylenes. *J. Polym. Sci.* **1957**, *24*, 496–499. [[CrossRef](#)]
44. Wang, S.; Zhang, J. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/titanium dioxide composites via melt blending. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 63–71. [[CrossRef](#)]

- 
45. Toda, A.; Taguchi, K.; Nozaki, K.; Konishi, M. Melting behaviors of polyethylene crystals: An application of fast-scan DSC. *Polymer* **2014**, *55*, 3186–3194. [[CrossRef](#)]
  46. Patki, R.P.; Phillips, P.J. Crystallization kinetics of linear polyethylene: The maximum in crystal growth rate-temperature dependence. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 534–541. [[CrossRef](#)]
  47. Yamamoto, T. Molecular dynamics simulations of steady-state crystal growth and homogeneous nucleation in polyethylene-like polymer. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184903. [[CrossRef](#)]



## 4 Publikation 3

Mit Blick auf die Nachbildung der Verhältnisse beim Extrusionsblasformen wird in dieser Publikation untersucht, welche mikroskopischen Effekte in biaxial verstreckten Polyethylensystemen auftreten. Hierzu werden die Polymersysteme einer Vielzahl an unterschiedlichen Verstreckgraden ausgesetzt. Es wird dargestellt, wie die Mikrostruktur im Polymer durch den Verstreckvorgang verändert wird und welche Konsequenzen dies für das Kristallisationsverhalten während des Abkühlvorgangs hat. Weiterer Schwerpunkt liegt auf dem Vergleich von variierenden Randbedingungen während des Abkühlens. Bereits in Publikation 2 ermittelte Resultate für uniaxiale Verstreckvorgänge werden in die Diskussion vergleichend einbezogen. Es wird zudem die Frage geklärt, bis zu welchem Verstreckgrad die Polymersysteme unterschiedlicher Kettenlänge in der Lage sind, ausreichend dicht verschlauft zu sein, um makroskopisch erwartbares Verhalten abbilden zu können.

Dieser Abschnitt basiert auf der folgenden Veröffentlichung, welche durch meinen Doktorvater und weitere wissenschaftliche Kollegen aus der gemeinsamen Forschungsgruppe mitverfasst wurde. Die bibliografischen Details einschließlich aller Autoren sind:

D. Grommes, M. R. Schenk, O. Bruch, D. Reith. „Initial Crystallization Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems After Uni- and Biaxial Stretching in Blow-Molding Cooling Scenarios“. In: *Polymers* 14 (2022), 5144.

Mein Beitrag zu diesem Artikel beinhaltet die Konzeptionierung und Durchführung der Simulationen. Des Weiteren erfolgten eigenständig die Literaturrecherche, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse, Erstellung des Manuskripts sowie der Tabellen und Abbildungen. Eine vollständige Kopie des Fachartikels ist diesem Kapitel beigelegt. Der Eigenanteil beträgt ca. 90 %.

Article

# Initial Crystallization Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems after Uni- and Biaxial Stretching in Blow-Molding Cooling Scenarios

Dirk Grommes <sup>1,2</sup>, Martin R. Schenk <sup>1</sup> , Olaf Bruch <sup>1,2</sup> and Dirk Reith <sup>1,3,\*</sup> 

<sup>1</sup> Institute of Technology, Resource and Energy-Efficient Engineering (TREE), Bonn-Rhein-Sieg University of Applied Sciences, Grantham-Allee 20, 53757 Sankt Augustin, Germany

<sup>2</sup> Dr. Reinold Hagen Stiftung, Kautexstrasse 53, 53229 Bonn, Germany

<sup>3</sup> Fraunhofer Institute for Algorithms and Scientific Computing (SCAI), Schloss Birlinghoven, 53754 Sankt Augustin, Germany

\* Correspondence: dirk.reith@h-brs.de

**Abstract:** This study investigates the initial stage of the thermo-mechanical crystallization behavior for uni- and biaxially stretched polyethylene. The models are based on a mesoscale molecular dynamics approach. We take constraints that occur in real-life polymer processing into account, especially with respect to the blowing stage of the extrusion blow-molding process. For this purpose, we deform our systems using a wide range of stretching levels before they are quenched. We discuss the effects of the stretching procedures on the micro-mechanical state of the systems, characterized by entanglement behavior and nematic ordering of chain segments. For the cooling stage, we use two different approaches which allow for free or hindered shrinkage, respectively. During cooling, crystallization kinetics are monitored: We precisely evaluate how the interplay of chain length, temperature, local entanglements and orientation of chain segments influence crystallization behavior. Our models reveal that the main stretching direction dominates microscopic states of the different systems. We are able to show that crystallization mainly depends on the (dis-)entanglement behavior. Nematic ordering plays a secondary role.

**Keywords:** mesoscale coarse-graining; polyethylene; biaxial stretching; relaxation; crystallization; local chain orientation



**Citation:** Grommes, D.; Schenk, M.R.; Bruch, O.; Reith, D. Initial Crystallization Effects in Coarse-Grained Polyethylene Systems after Uni- and Biaxial Stretching in Blow-Molding Cooling Scenarios. *Polymers* **2022**, *14*, 5144. <https://doi.org/10.3390/polym14235144>

Academic Editors: Mingyong Zhou, Can Weng and Lei Chen

Received: 30 September 2022

Accepted: 22 November 2022

Published: 26 November 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Semi-crystalline polymers are widely used in industrial and consumer-related applications [1]. Their individual performance characteristics give polymers versatile usage options. During polymer processing, their properties change, primarily due to orientation and crystallization processes under the occurrence of flow fields [2–5] or stretching processes [6,7]. These varying changes put significant difficulties into the design process of plastic parts. Computer-aided engineering (CAE) has become increasingly important for optimal product design over the past several years. Simulation-based product tests using the method of finite elements (FE) have already been state of the art for decades [7–12]. In the field of blow-molding, such simulation models already use input data concerning biaxial stretching during processing [7,8,10,11]. Performing the necessary experiments to characterize stretch dependent material data is associated with high costs. Consequently, simulation models often use a coarse process-dependent material description only [7,8,10,11]. A way to overcome that limitation is using multiscale molecular dynamics (MD) simulation methods [13,14]: Modelling a specific polymer on the microscale enables the determination of material parameters needed for the simulations on a mesoscopic or even macroscopic scale.

In this work, we investigate the microscopic state of polyethylene after different uni- and biaxial stretching processes. We mainly determine relationships between the micro-mechanical state after stretching and the following initial crystallization behavior. We

use other loading conditions, which resemble real-life processing conditions. We stretch and cool our systems under two different approaches that both typically occur in real-life processing: (1) “fixed conditions”, where the box size (“the part shape”) is fixed in every direction of space to mimic the effect of a mold constraint. Only after cooling is finished (and the part is demolded), the box (“the part”) is allowed to change its shape and size. (2) “free conditions”, where the system (“the real part”) can deform immediately after stretching. We mainly concentrate on investigating fixed boundary conditions during cooling as we want to conserve the micro-mechanical state after stretching and precisely monitor the resulting crystallization behavior. Furthermore, the fixed conditions resemble real-life plastics processing boundaries closely, especially with our focus on extrusion blow-molding and similar processes such as deep drawing or film blowing. By using these specific boundary conditions, we tie to the proposed ideas of Chandran et al. [15], who encourage the consideration of real-life processing conditions within molecular dynamics simulations.

During stretching of the melt, flow-enhanced nucleation (FEN) occurs, as described by the theory of Flory’s conformational entropy reduction model (CERM) [16]. Different MD studies discussing the crystallization of priorly deformed polyethylene systems are found in [17–23]. These studies focus on uniaxially stretched or sheared systems only. In our previous work [24], we investigated uniaxially stretched polyethylene systems’ crystallization and relaxation behavior at one specific level of stretching  $\lambda_{\text{uni}} = 6$ . As real-life processes usually introduce biaxial stretching to the processed melt, drastically changing trends of chain straightening and orientation are likely to occur [25]. In the work of [25], different biaxial levels of stretching for a coarse-grained poly(vinyl alcohol) (PVA) are investigated. They define the level of biaxial stretching by the multiplication of the two planar stretch ratios. For all investigated systems, their total level of biaxial stretching is constant at  $\lambda_{\text{biaxial}} = 9$ . They report a significant influence of the different stretch ratios on orientation and crystallization behavior. Recently, Zhang et al. [26] investigated uni- and biaxially stretched polyethylene systems using MD methods. They focused on the influence of different stretching approaches on stress–strain properties and failure behavior. For the influence of various force fields on the crystallization behavior, an overview of united atom (UA) models is given by Hagita et al. [27].

## 2. Simulation Methodology

### 2.1. Force Field

We use a coarse-grained polyethylene force field [28] which we previously utilized to simulate tensile tests [29] and relaxation effects in uniaxially stretched systems [24]. It was shown that it is suitable for evaluating entanglement, orientation and crystallization effects that drive the behavior of polyethylene. Therefore it is an ideal starting point for the investigation of strongly biaxially stretched systems. The bonded interaction and Lennard Jones (LJ) parameters for CG polyethylene description are presented in Table 1. LJ parameters [28] are optimized to have good agreement with experimental density and heat of vaporization. For more accuracy [28], defines the LJ parameters depending on the particle position (end or middle position in the chain). Therefore two types of CG beads ( $\text{CG}_{\text{mid}}$ ,  $\text{CG}_{\text{end}}$ ) are defined. The first- and second-neighbor beads are excluded from the non-bonded interactions. Additionally, there is a third-neighbor LJ interaction with different parameters. The cut-off distance  $r_c$  is taken as 2.5 times the value of  $\sigma$  of the middle bead. All non-bonded parameters are summarized in Table 1.

Special attention is paid to the proper equilibration of polymer melts as this is a highly non-trivial task. We apply the equilibration procedure from Moreira et al. [30] and Auhl et al. [31]. Our previous work shows that [29] we can adopt that procedure for equilibrating our chemically specific force field. By verifying the static melt structure factor and the final systems’ mean square internal distance, we ensure that these are well equilibrated. The results of the equilibration are found in [29]. We equilibrate and further investigate four different system sizes with various numbers of chains  $M$  and chain length  $N$  ( $M \times N$ :  $1000 \times 500$ ,  $100 \times 1000$ ,  $500 \times 1000$ ,  $250 \times 2000$ ). Our equilibrated systems have

density of the amorphous phase at 293 K ( $\rho_{\text{amorph},293\text{K}}$ ), melt density ( $\rho_{500\text{K}}$ ), coefficient of thermal expansion (CTE), glass transition temperature ( $T_g$ ) and crystallization onset temperature ( $T_{c,\text{on}}$ ) in good agreement with experimental results [24].

**Table 1.** Bonded and Lennard–Jones force-field parameters for coarse-grained polyethylene [28]. Note that the Lennard–Jones parameters depend on the particle position.

Bead Type	Bond Length		Bond Angle		Dihedral Angle	
	$b_0$ (nm)	$K_b$ (kJ mol <sup>-1</sup> nm <sup>-4</sup> )	$\theta_0$ (°)	$K_\theta$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$m$ (-)	$K_\phi$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
CG3	0.353	19730	146.4	56.6	1	0.74
Bead Type	Position	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{1-4}$ (nm)	$\epsilon_{1-4}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
CG3 <sub>mid</sub>	middle	0.457	2.214	0.401	2.213	
CG3 <sub>end</sub>	end	0.468	2.415	0.421	2.415	

## 2.2. Simulation Procedure

Molecular dynamics simulations are performed using the ESPResSo++ package [32,33]. Starting with the equilibrated systems, our simulation procedure consists of two steps: (1) stretching of the samples of amorphous melt, (2) quenching of the samples to a specific temperature at two different conditions.

In the first step, we continuously stretch the systems in the melt state at 500 K at an initial strain rate of  $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . The selected strain rate ensures strong orientations of chain segments without over-pronounced disentanglement of chains. We stretch the systems up to different uni- and biaxial levels: In the case of uniaxial stretching, we stretch the systems up to a level  $\lambda_{\text{uni}} = 6$ . Additionally, we use different biaxial levels of stretching ( $\lambda_x$ - $\lambda_y$ ) ranging from 2-2, 3-1.5, 3-2, 4-2 to 3-3. The stretching is performed under usage of the Berendsen barostat for the transversal directions ( $\tau_{\text{baro}} = 10 \text{ ps}$ ), Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ) and periodic boundary conditions (rectangular box).

Cooling the samples while releasing the tensile strain is done in two distinct ways, mimicking other real-life processing conditions. The first option is choosing “fixed” boundary conditions, which do not allow the previously stretched melt to contract after the final levels of stretching are attained. This allows for the internal relaxation of stress while the system cannot change its size and shape. Simultaneously, we cool the systems down to the target temperature (293.15 K) within a time frame of 10 ns by using the Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ). The second option for the cooling procedure is a “free” boundary condition: We here allow the box dimensions to change during cooling. This is done by using an anisotropic Berendsen barostat ( $\tau_{\text{baro}} = 1000 \text{ ps}$ ) and setting the pressure to 1 bar in every direction of space. The integration time step for all simulation steps is set to 4 fs.

## 2.3. Evaluation of the Microscopic Structure

In order to achieve comparability of different uni- and biaxial stretchings, we define the planar level of stretching  $\lambda_{\text{planar}}$ . We here use the ratio of the initial and final diagonal length of the simulation boxes within the stretching plane (x-y plane). From that, the planar level of stretching is defined as  $\lambda_{\text{planar}} = \sqrt{l_{\text{final},x}^2 + l_{\text{final},y}^2} / \sqrt{l_{\text{init},x}^2 + l_{\text{init},y}^2}$ , where  $l_{\text{final}}$  is the box dimension in the corresponding stretching direction at the end of the stretching,  $l_{\text{initial}}$  represents initial box dimensions. Our definition is useful as it makes resulting data points across different uni- and biaxial stretchings collapse on a single line with respect to a wide range of observables. Hence, we prefer that definition over a multiplication of the two stretch ratios as, e.g., used in [25].

We introduce the nematic order parameter to evaluate the local ordering of chain segments. For this purpose, we use the unit bond vectors  $\vec{e}_i$ , which connect consecutive beads that belong to the same chain. The related nematic tensor can be expressed as

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left( \frac{3}{2} e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (1)$$

where  $N_p$  is number of evaluated bonds and  $\alpha, \beta \in (x, y, z)$ . The nematic order parameter  $S$  is the largest eigenvalue of this tensor. The local nematic order parameter  $S_{\text{local}}$  is determined for every bead  $i$  by evaluating all bonds found within a cutoff distance  $r_{\text{cut}} = 2\sigma$  from the  $i$ th bead. For the entire system, we define  $\bar{S}_{\text{local}}$  as the mean value over all beads. The analysis is performed using the corresponding implementation in the Freud package [34].

Based on the formulation of the nematic order parameter, we calculate the uniaxial orientation factor  $\delta_{\text{uni}}$  as follows: (a) determination of the local bond vector orientation factor  $\delta_x$  in longitudinal stretching direction as already introduced in [24]; (b) determination of the corresponding orientation factor  $\delta_y$  in perpendicular direction; (c) the uniaxial orientation factor is  $\delta_{\text{uni}} = (|\delta_x - \delta_y|)/1.5$ . This definition gives an estimate to what extent systems are uniaxially ( $\delta_{\text{uni}} \rightarrow 1$ ) or (equi-)biaxially ( $\delta_{\text{uni}} \rightarrow 0$ ) oriented, respectively.

Entanglements of chains are evaluated by the primitive path analysis (PPA), according to Everaers et al. [35], based on the assumptions of the tube model [36–38]. From the PPA, the entanglement length  $N_e$  according to [35] is:

$$N_e = \frac{a_{\text{pp}}}{\langle b_{\text{pp}} \rangle} = (N - 1) \frac{\langle R_{\text{ee}}^2 \rangle}{\langle L_{\text{pp}} \rangle^2} \quad (2)$$

where  $\langle L_{\text{pp}} \rangle = (N - 1) \langle b_{\text{pp}} \rangle$  is the length of the primitive path (PP),  $\langle b_{\text{pp}} \rangle$  is the PP bond length,  $a_{\text{pp}}$  the tube radius, which is defined as  $a_{\text{pp}} = \langle R_{\text{ee}}^2 \rangle / \langle L_{\text{pp}} \rangle$ .  $\langle R_{\text{ee}}^2 \rangle$  is the mean squared end-to-end distance of the chains. For our evaluations, we define the number of entanglements  $Z$  per chain as the ratio  $N/N_e$  (cf. [39]). This relation allows for an estimate of how entangled the systems with different chain lengths are. Further details concerning the use of the PPA with respect to our systems are given in [24].

The level of crystallinity throughout this manuscript is calculated based upon our microscopic definition as reported in [24]:

(1) The current bead  $i$  is closer to a neighboring bead  $j$  than  $0.975 \cdot 2^{1/6} \sigma$ . Bonded first neighboring beads are excluded here;

(2) The orientation factor  $\delta_{\text{cryst}}$  between vectors  $\vec{V}_{i-1,i+1}$  and  $\vec{V}_{j-1,j+1}$  (vectors between first neighboring beads of bead  $i$  and bead  $j$ ) according to:

$$\delta_{\text{cryst}} = \frac{3}{2} \left( \frac{|\vec{V}_{i-1,i+1} \cdot \vec{V}_{j-1,j+1}|}{|\vec{V}_{i-1,i+1}| \cdot |\vec{V}_{j-1,j+1}|} \right)^2 - \frac{1}{2} \quad (3)$$

is larger than 0.9;

(3) We define the microscopic crystal stem length  $n_{\text{stem}}$  as the number of consecutive beads within a chain that fulfil criteria (1) and (2). All beads that belong to stems with  $n_{\text{stem}} \geq 3$  are regarded as being in a crystalline state;

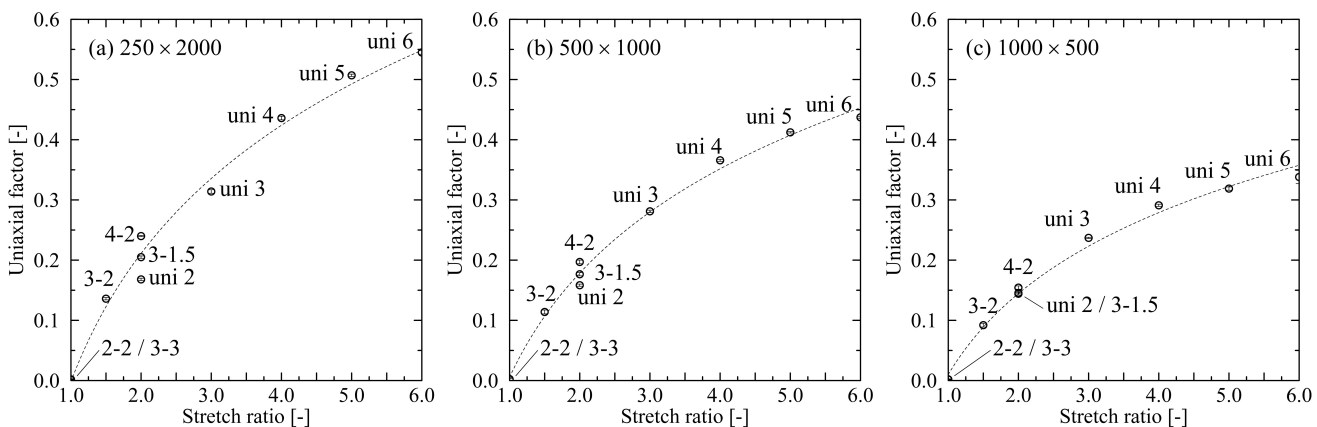
(4) By counting the number of crystalline beads  $N_{\text{cb}}$  according to (3), we determine the degree of crystallinity  $x_{\text{cryst,micro}}$  by dividing the number of crystalline beads  $N_{\text{cb}}$  by the number of total beads  $N_{\text{total}}$ .

### 3. Results

In the following subsections, we describe the effects that occur in antecedently stretched polyethylene systems. We start by describing the system behavior at the end of the individual stretching procedures. Subsequently, we discuss the resulting states after cooling of the stretched systems to 293.15 K. We mainly focus on evaluating results attained under the usage of fixed conditions. Additionally, we compare the influence of fixed and free conditions on the resulting formation of initial crystalline structures.

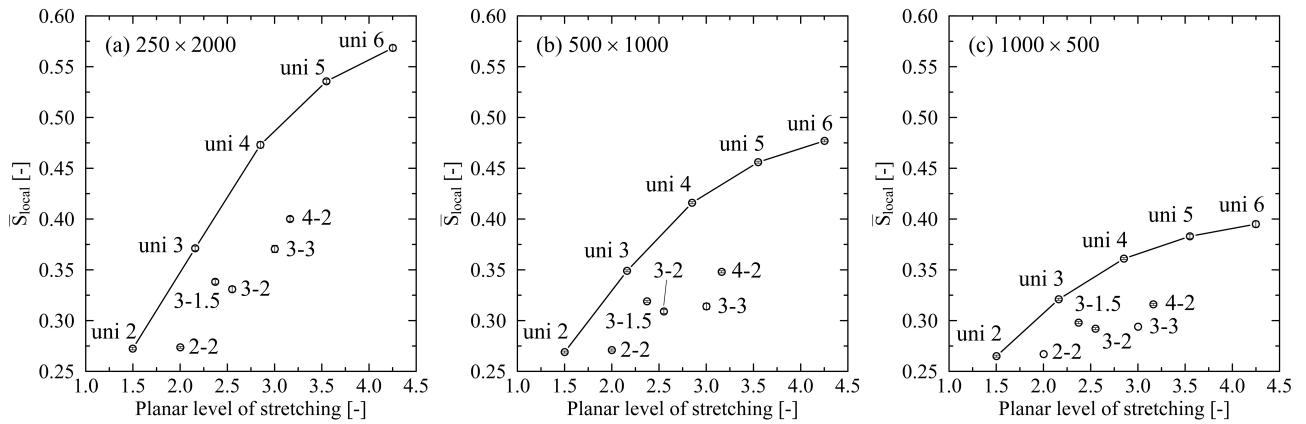
### 3.1. System State after Stretching

Global inspection of systems shows that the density of the systems after stretching is close to the initial equilibrated system ( $0.746 \text{ g/cm}^3$ ). Density only decreases after stretching, due to the formation of voids, in the case of strong stretching of systems with long chain length. Involved systems are the  $500 \times 1000$  (stretching level 3-3:  $0.719 \text{ g/cm}^3$ ) and the  $250 \times 2000$  systems (stretching level 3-2:  $0.685 \text{ g/cm}^3$ ; 4-2:  $0.613 \text{ g/cm}^3$ ; 3-3:  $0.551 \text{ g/cm}^3$ ). Deformation of systems to specific degrees of stretching leads to distinctively different microstates. We first evaluate the orientation state by use of our uniaxial factor definition. Figure 1 reveals that the general relation between stretch ratio and level of uniaxial orientation is non-linear for all investigated chain lengths. For the equi-biaxially stretched systems (2-2; 3-3), the uniaxial factor meets expectations by giving almost zero value. Thus, these systems have an equal distribution of orientations in both stretching directions. On the other end of the investigated scale, the uni 6 system shows strong uniaxial orientation, which is clearly reasonable. For a stretch ratio of 2, Figure 1 indicates different orientation states for the investigated systems (uni 2; 3-1.5; 4-2). Despite the same stretch ratio, an increase in the planar level of stretching introduces a more uniaxial orientation of chain segments in the direction of the larger stretch level. This effect is more pronounced for longer chain lengths. Generally, the level of uniaxial orientation increases with increasing chain length.



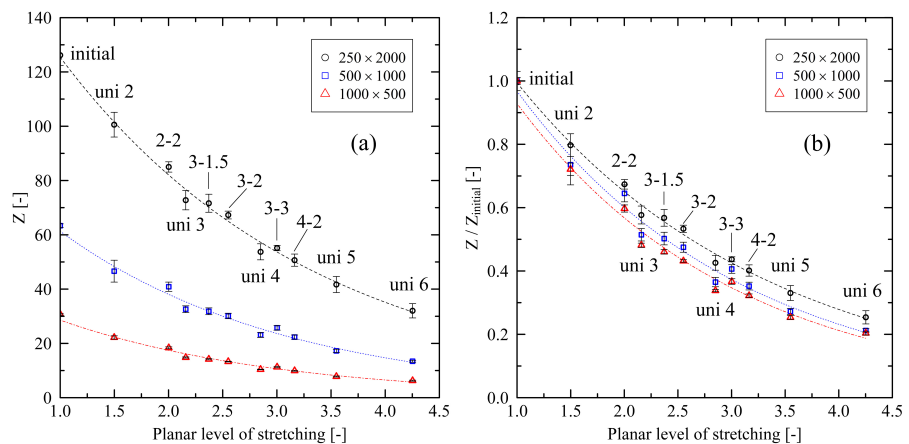
**Figure 1.** Uniaxial factor for different levels of uni- and biaxial stretching. All systems are stretched at a temperature of 500 K. (a) system size:  $250 \times 2000$ , (b) system size:  $500 \times 1000$ , (c) system size:  $1000 \times 500$ . The dotted line in each graph represents a logarithmic fit and is a guide to the eye only. Inserts denote the levels of stretching for each data point. Error bars are smaller than symbols.

For the evaluation of local chain ordering, we use the nematic order parameter  $\bar{S}_{\text{local}}$ . From Figure 2, it becomes clear that in the case of pure uniaxial stretching, an increasing level of stretching is connected to an increasing level of local ordering. Systems with larger chain lengths have significantly more local ordering than systems with shorter chain lengths. As already stated in [24], this indicates that shorter (thus less entangled) chains tend to be pulled apart as a whole during stretching. Interestingly, biaxial stretching has a negative impact on local ordering, especially if low levels of stretching are used for the minor stretching direction. By comparing systems that are stretched by a level of 3 in the main direction, this effect is obvious: The level of local ordering decreases starting from the uni 3 over the 3-1.5 to the 3-2 system. This indicates a disturbing effect of biaxial stretching compared to pure uniaxial stretching for local alignment of chain segments. This observation holds for all investigated chain lengths (Figure 2a–c). Only in the case of the  $250 \times 2000$  system at a large biaxial stretching factor of 3-3 the local chain ordering is in the range of the pure uniaxially stretched system (uni 3).



**Figure 2.** Nematic order parameter for different levels of uni- and biaxial stretching plotted over the planar level of stretching. All systems are stretched at a temperature of 500 K. (a) system size:  $250 \times 2000$ , (b) system size:  $500 \times 1000$ , (c) system size:  $1000 \times 500$ . The data points for the uniaxially stretched systems are connected as a guide to the eye. Inserts denote the levels of stretching for each data point. Error bars are smaller than symbols.

Furthermore, we compare the number of entanglements per chain  $Z$  with the planar degree of stretching. Figure 3 shows that an increasing level of uniaxial stretching leads to a rapid decrease in the number of entanglements. In the case of biaxial stretching, Figure 3 reveals that the main stretching direction dominates disentanglement behavior. The systems that were stretched by a factor of 3 in the major stretching direction (uni 3; 3-1.5; 3-2) in particular demonstrate this effect: Starting at the uni 3 system, additional biaxial stretching leads to a mild decrease in the number of entanglements only. A strong level of stretching of 3-3 is needed to induce a larger decrease in the number of entanglements. Moreover, the number of entanglements for the uni 4 and 4-2 systems are on a very close level. However, the biaxially stretched system is clearly deformed to a higher extent than the uniaxial system. From Figure 3, it is obvious that these findings are valid for all investigated chain lengths. Nevertheless, due to the lower number of entanglements per chain for short chains, the observed absolute effects (Figure 3a) are less prominent. Normalizing the corresponding results (Figure 3b) reveals that the relative changes are on a very similar level.



**Figure 3.** (a) Number of entanglements per chain  $Z$  plotted over the planar level of stretching for different system sizes ( $M \times N$ ). (b) Same data shown as normalized plot to the corresponding initial value of  $Z$ . Inserts denote the levels of stretching for the corresponding data points. The dotted lines represent exponential fits for each system size. They are a guide to the eye only.

Please note that our initial value of the number of entanglements  $Z$  and hence entanglement length  $N_e$  are on the outer edge of experimental results, as e.g., discussed in [40].

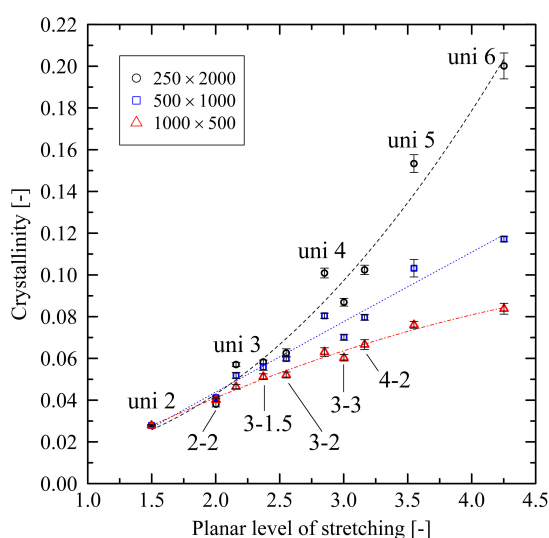
### 3.2. System State after Cooling Using Fixed Conditions

To investigate the relation between the internal structure after stretching and subsequent crystallization behavior, we initialize the crystallization process by cooling the systems under fixed conditions from 500 K to 293.15 K (cooling time 10 ns). By evaluating the degree of crystallinity immediately after cooling, we see that an increasing level of stretching results in an increasing degree of crystallinity after cooling (Figure 4). Results show a significant dependency on the chain length: For the shortest investigated chain length ( $N = 500$ ), we monitor a decreasing slope of crystallinity with increasing level of stretching, while for the longest chain length ( $N = 2000$ ) there is a clearly rising slope. The system with chain length  $N = 1000$  falls in between these results. Again, the main stretching direction plays a dominating role. The resulting level of crystallinity for the uni 4 and 4-2 system in particular are very close to each other for all system sizes.

Results from Figure 4 pose the question of how crystallization is micro-mechanically supported after stretching. Hence, we compare the entanglement length ( $N_e$ ) and the level of nematic ordering ( $\bar{S}_{\text{local}}$ ) after stretching with the resulting level of crystallinity after cooling (Figure 5). We first start by investigating uniaxially stretched systems only.

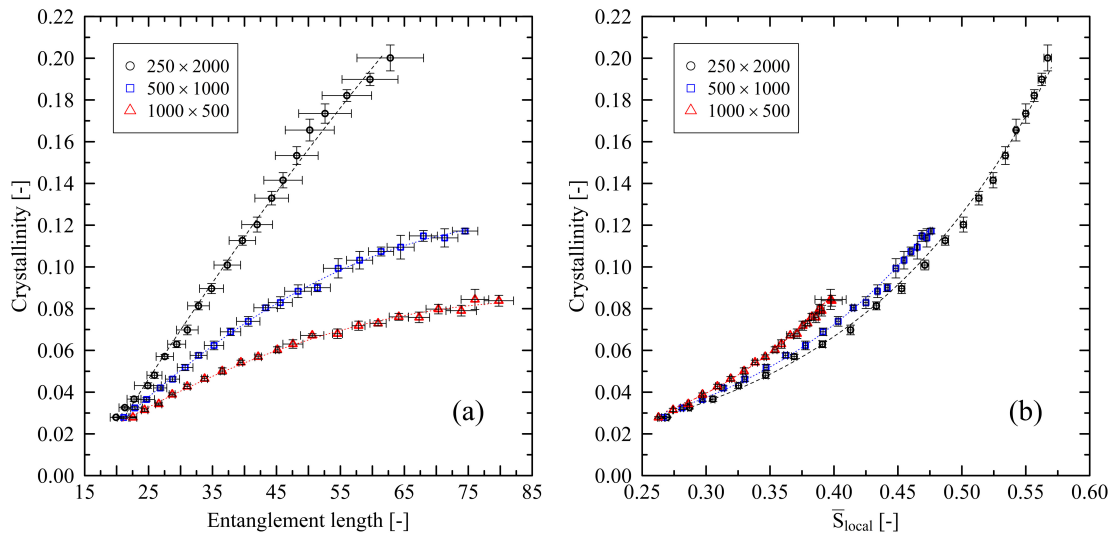
Clearly, a correlation of the entanglement length after stretching and the resulting level of crystallinity exists (Figure 5a). More extensive entanglement lengths (less entangled chains) allow the chains to reach a higher level of crystallization. Interestingly, at the same level of entanglements, long chains have a significantly higher level of crystallization than short chains.

Taking the nematic ordering into account (Figure 5b), we report that strong initial local ordering of chain segments results in an increasing level of crystallinity. At the same level of nematic ordering, there is only a minor difference between different chain lengths with respect to crystallinity. The main difference here is the fact that longer chains are able to align to well-ordered structures to an increasing extend ( $\bar{S}_{N=500, \lambda=6} = 0.39 \pm 0.01$ ;  $\bar{S}_{N=1000, \lambda=6} = 0.48 \pm 0.01$ ;  $\bar{S}_{N=2000, \lambda=6} = 0.57 \pm 0.01$ ). This also explains the indicated saturation behavior in Figure 5a: Strongly stretched systems with short chain length are limited concerning the formation of well-ordered structures due to stretching, which results in lower levels of initial crystallinity.



**Figure 4.** Crystallinity plotted over the planar level of stretching for different system sizes ( $M \times N$ ). Inserts denote the levels of stretching for the corresponding data points. The dotted lines represent second-order polynomial fits for each system size. They are a guide to the eye only.



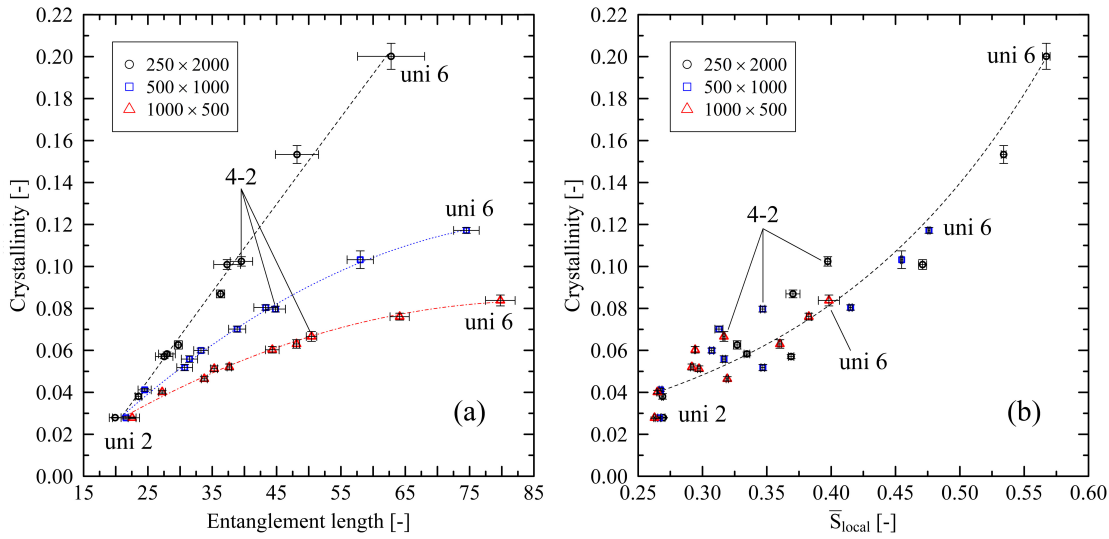


**Figure 5.** Crystallinity plotted over entanglement length  $N_e$  (a) and nematic order parameter  $\bar{S}_{\text{local}}$  (b) for different system sizes ( $M \times N$ ). All systems are uniaxially stretched to levels of stretching in the range  $2 \leq \lambda_{\text{uni}} \leq 6$  (step size 0.2). The dotted lines represent second-order polynomial (a) and exponential fits (b), respectively. They are a guide to the eye only.

Combining these findings, we conclude that the number of entanglements per chain is a crucial factor that strongly impacts initial crystalline structures after stretching. Only well-entangled long-chain systems are capable of forming strongly structured local areas. This supports our finding that short chains tend to be pulled apart as a whole, whereas locally ordered structures are built up between entanglement points (cf. [24]).

Additionally, Figure 5a illustrates that for the longest investigated chain length ( $N = 2000$ , which according to our coarse-grained model represents 6000 repeating units) the relation of entanglement length and crystallinity is almost linear. Systems with shorter chain lengths follow a second-order polynomial slope. As real-life polymers used in industrial application have chain lengths beyond 6000 repeating units, we state that the decreasing slope for the short-chain systems shows that these are not suitable for investigations at large levels of stretching. In addition to our results in [24], we can reach a limit from which short-chain systems start not to represent the behavior of long chains. By assuming a linear regime (with coefficient of determination  $R^2 \geq 0.99$ ) at the beginning of each curve, we give an estimate of the point from which non-linear behavior dominates. From the mean values as plotted in Figure 5a, we calculate  $N_{e,\text{limit}} = 38$  and  $52$  for chain length 500 and 1000, respectively. These values correspond to a uniaxial level of stretching of  $\lambda_{\text{uni},\text{limit}} = 3.3$  and  $4.6$ . For the system with a chain length 2000, we can extrapolate our results by using the corresponding polynomial fit. Calculation predicts  $N_{e,\text{limit}} = 72$  ( $\lambda_{\text{uni},\text{limit}} = 6.5$ ).

Considering biaxially stretched systems, Figure 6a reveals that in the case of the relationship between entanglement length and degree of crystallinity results fall in line with the purely uniaxial investigations from Figure 5. In addition, it can be noted that entanglement length and crystal size are associated with each other. An increase in the entanglement length leads to larger average crystal sizes. For example, in cases of the  $250 \times 2000$  system, average crystal size (determined according to our methods described in [24]) increases almost linearly by a factor of  $1.40 \pm 0.03$  from the lowest (uni 2) to the largest (uni 6) investigated level of stretching. This also holds for the investigations under free conditions (cf. Section 3.3) but with a lower increase in the crystal size by a factor of  $1.16 \pm 0.01$ .



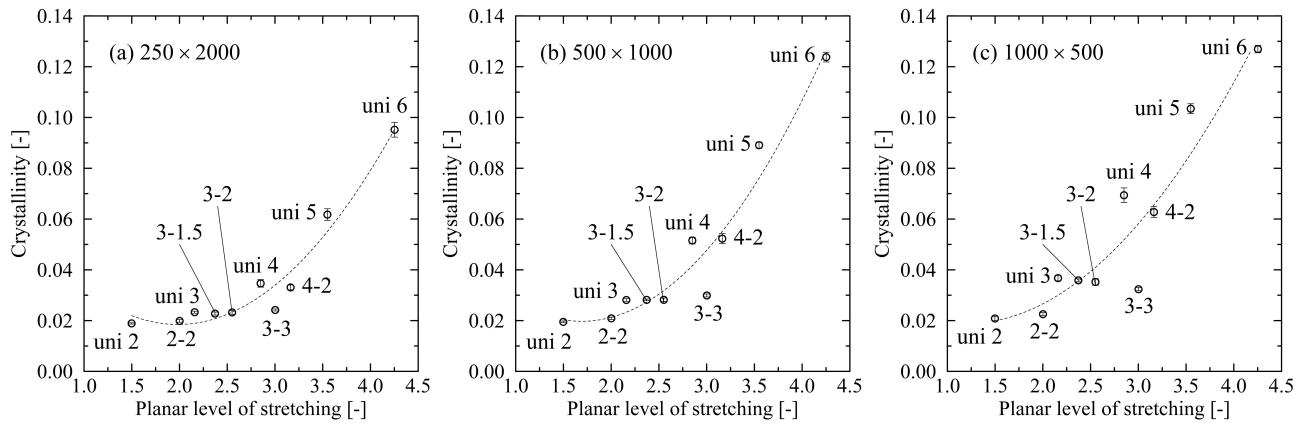
**Figure 6.** Crystallinity plotted over entanglement length  $N_e$  (a) and nematic order parameter  $\bar{S}_{local}$  (b) for different system sizes ( $M \times N$ ). The figure includes data points for all biaxially stretched systems (2-2; 3-1.5; 3-2; 3-3; 4-2) and uniaxially stretched systems (uni 2; uni 3; uni 4; uni 5; uni 6). The dotted lines represent second-order polynomial (a) and exponential fits (b), respectively. They are a guide to the eye only.

Concerning the nematic ordering (Figure 6b), results do not allow one to properly distinguish results for different chain lengths. Moreover, the influence of different biaxial stretchings does not strictly fall in line with the uniaxial data points. Hence, we can only give a general estimation for the expected trend, fitted over all data points.

### 3.3. System State after Cooling Using Free Conditions

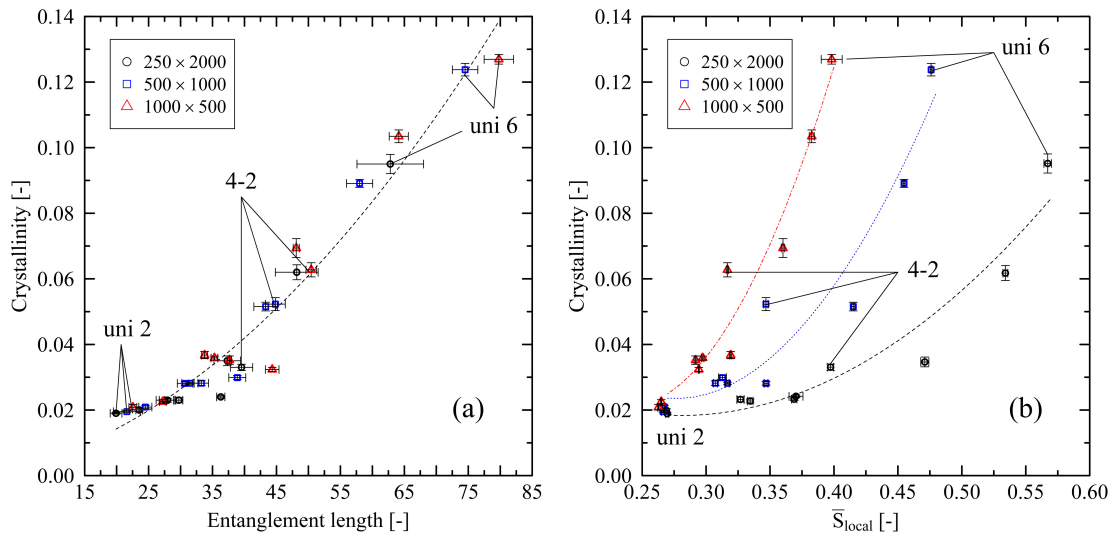
In this subsection, we compare the influence of fixed and free boundary conditions on the results. Figure 7 gives insight into the relation of the planar level of stretching and the resulting level of crystallinity for systems which were stretched under free conditions. In contrast to Figure 4, we monitor increasing slopes across all investigated chain lengths. Moreover, the level of crystallinity now decreases with increasing chain length.

By investigating the micro-mechanical structure of the stretched polymer systems, Figure 8a shows that the entanglement length influences the resulting level of crystallinity. In contrast to the results in Section 3.2, the relation of entanglement length and level of crystallinity is independent of the chain length. This behavior hints towards strongly rebuilding entanglements after immediate release of the systems that is stronger for longer chains (cf. [24]). Figure 9a supports this finding by showing that the ratio of the number of entanglements per chain  $Z$  at the end of the cooling stage ( $Z_{final}$ ) and at the beginning of the cooling stage ( $Z_{init}$ ) increases with increasing chain length. That effect makes results in Figure 8a indistinguishable for different chain lengths. On the other hand, under free conditions, the relevance of local chain ordering becomes the dominating factor with respect to the level of crystallization after cooling (Figure 8b). We want to point out that in systems consisting of shorter chains, a low initial level of nematic ordering is sufficient to induce rapidly increasing levels of crystallinity. Again, this falls in line with Figure 9a, which shows that especially short chains at high levels of stretching do not or only slightly re-fold ( $Z_{final}/Z_{init} \approx 1.0$ ) after release. This indicates that during stretching short chains tend to be pulled apart as whole from each other. That behavior leads to a greater conservation of local crystalline structures (i.e., higher level of crystallinity) in contrast to longer, strongly refolding chains (cf. Figure 7).

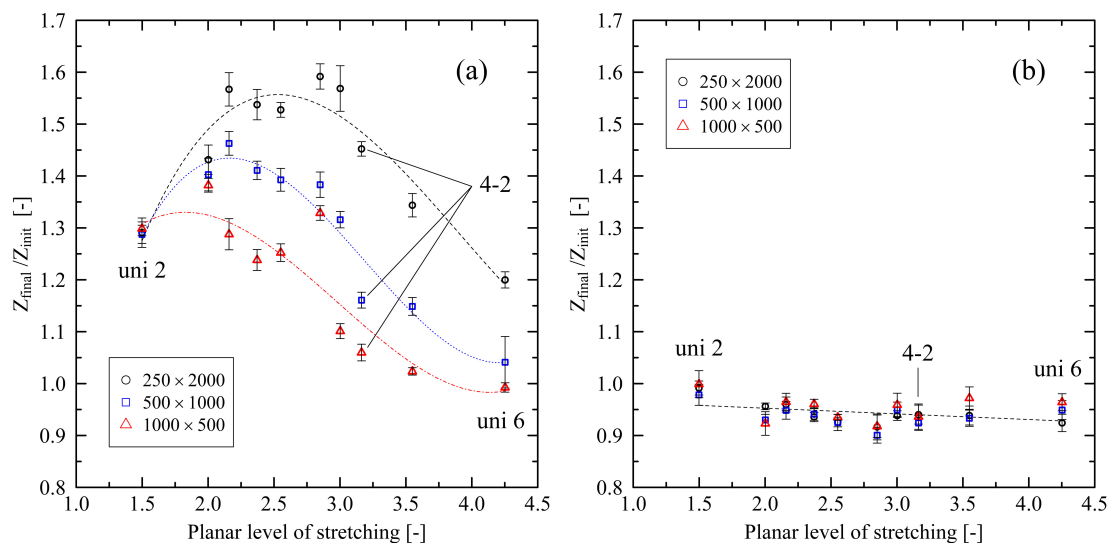


**Figure 7.** Crystallinity plotted over the planar level of stretching for different system sizes ( $M \times N$ ). (a) system size:  $250 \times 2000$ , (b) system size:  $500 \times 1000$ , (c) system size:  $1000 \times 500$ . Inserts denote the levels of stretching for the corresponding data points. The dotted lines represent second-order polynomial fits for each system size. They are a guide to the eye only.

Figure 9a also reveals that for different chain lengths a peak region with respect to their individual potential to refold exists. For comparison, results for the fixed conditions in Figure 9b show that unfolding of chain segments during cooling slightly increases with increasing level of stretching.



**Figure 8.** Crystallinity plotted over entanglement length  $N_e$  (a) and nematic order parameter  $\bar{S}_{local}$  (b) for different system sizes ( $M \times N$ ). The figure includes data points for all biaxially stretched systems (2-2; 3-1.5; 3-2; 3-3; 4-2) and uniaxially stretched systems (uni 2; uni 3; uni 4; uni 5; uni 6). The dotted lines represent second-order polynomial fits. They are a guide to the eye only.



**Figure 9.** Ratio of number of entanglements per chain  $Z$  at the end ( $Z_{final}$ ) and at the beginning of the cooling stage ( $Z_{init}$ ) for different system sizes ( $M \times N$ ). Data are plotted over the planar level of stretching. (a) Results for free conditions, (b) results for fixed conditions. The figures include data points for all biaxially stretched systems (2-2; 3-1.5; 3-2; 3-3; 4-2) and uniaxially stretched systems (uni 2; uni 3; uni 4; uni 5; uni 6). The dotted lines in (a) represent third-order polynomial fits for each investigated chain length. In (b) the dotted line is a linear fit over all data points. All fits are a guide to the eye only.

#### 4. Discussion

As expected, analyzing uni- and biaxially stretched systems reveals strong dependencies on the chain length. As we have already shown in [24], there is significantly more orientation in systems consisting of long chains (cf. Figure 2). We can now augment previous results by reporting that the nematic ordering of chain segments predominantly depends on the major biaxial stretching direction. This finding is supported by the investigations in [25], where they show that ordering of the chain end-to-end vector increases with increasing stretch ratios. This falls precisely in line with our exploration of the uniaxial factor in Figure 1. Extending the results from [25], we can demonstrate that at a fixed stretch ratio, an increasing trend of orientations for higher stretch ratios exists (Figure 1, systems: uni 2; 3-1.5; 4-2).

After cooling the stretched systems below crystallization onset temperature, we monitor two different situations: In the case of the fixed conditions, there is an increasing level of crystallinity with increasing chain length. For the free conditions, relations are reversed. The main differences between these specific cases are re-entangling effects, which have a crucial impact on the crystallization behavior (cf. Figure 9). This supports our findings in [24], where we already revealed that in the case of free conditions, re-entangling effects play the dominating role concerning initial crystallization behavior. Generally, we see higher amounts of crystallinity at the end of the cooling procedure for systems with a high level of local nematic ordering (cf. Figures 6 and 8). Again, this is in line with [25], who reports faster growth of crystalline clusters in biaxially stretched systems with increasing local orientation after stretching.

Finally, our models indicate that the relation of the entanglement length after stretching and resulting crystallinity after cooling (cf. Figure 6) considerably depends on the chain length: we show that short-chain systems ( $N = 500, 1000$ ), in contrast to systems with long chain length ( $N = 2000$ ), exhibit a remarkable non-linear relationship. As demonstrated in [24] this behavior is due to pulling short chains apart as a whole at higher levels of stretching. This effect inhibits such systems from the formation of larger crystalline areas.

Generally, our observations of the combination of disentanglement and the resulting greater orientation and crystal nucleation is in agreement with other simulation studies ([19,20,25]). Comparing our specific results with experimental observations is highly demanding as the investigated initial crystallization phase during fast cooling is experimentally inaccessible. The fastest experimental cooling rates are in the range of 1200 K/s [41]. Nevertheless, trends towards a stretching-induced increase in crystallization as well as orientation-dependent properties are reported in different experimental studies with focus on different polymer processing conditions (blow-molding [6], film blowing [42]). These experimental results as well as our simulation results are in agreement with expectations from flow-induced crystallization (FIC) theory [22,43–45].

## 5. Summary

Our study analyzed the micro-mechanical states after uni- and biaxial stretching procedures for polyethylene systems. Two different approaches were used: (a) “free” conditions, which allow the systems to contract instantaneously after stretching and (b) “fixed” conditions, which hold the box dimensions fixed during solidification of the melt. Both procedures represent loading conditions that occur in real-life polymer processing.

By using large systems with chain lengths up to  $N = 2000$  beads, we can realistically model effects that are relevant on the macro scale. First, analysing the initial structure after stretching reveals that, in many cases, the main stretching direction dominates the micro-mechanical states: Nematic ordering and the entanglement state show distinct dependencies from the major biaxial stretching direction. Beyond that, we are able to demonstrate specific cases where biaxial stretching has a negative impact on the local ordering of chain segments and, in consequence, crystallinity.

A deeper analysis of the crystallization behavior after cooling of the differently stretched systems gives substantially different results for the free and fixed boundary conditions: For the initial crystallization behavior, while cooling, the entanglement length and re-entangling effects play the dominating role, whereas nematic ordering is of minor importance. In the case of fixed boundary condition, this results in high levels of crystallinity for strongly entangled systems ( $N = 2000$ ). In contrast, the use of free conditions enforces low levels of crystallinity in strongly entangled systems due to re-entangling effects.

Finally, our investigations clearly show the impact of chain length on the results. For each investigated chain length, we demonstrate that a specific level of stretching exists, from which chains do not reflect real-life polymer behavior.

In this study, we investigated system states immediately after cooling. In a future study, we will explore how these systems develop during further relaxation processes.

**Author Contributions:** Conceptualization, D.G. and D.R.; methodology, D.G. and D.R.; software, D.G.; validation, D.G., D.R. and M.R.S.; formal analysis, D.G.; investigation, D.G.; resources, D.G.; data curation, D.G.; writing—original draft preparation, D.G.; writing—review and editing, D.G., D.R., M.R.S. and O.B.; visualization, D.G., M.R.S. and D.R.; supervision, D.R. and O.B.; project administration, D.R.; funding acquisition, D.R. and O.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Financial support given by the German Federal Ministry of Education and Research within the project “Ressource Optimized Forming” (ROForm, code: 13FH514KX9) is greatly acknowledged.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Acknowledgments:** We gratefully acknowledge Wolfgang Imhof (University Koblenz-Landau) for his guidance and advice. We would also like to thank our ROForm-colleagues Esther van Dorp, Christian Dresbach and Patrick Michels for many fruitful discussions.

**Conflicts of Interest:** We declare that we have no pecuniary or other personal interest, direct or indirect, in any matter that raises or may raise a conflict with the work presented in this paper.

## References

1. Geyer, R.; Jambeck, J.R.; Law, K.L. Production, use and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Grosso, G.; Troisi, E.M.; Jaensson, N.O.; Peters, G.W.; Anderson, P.D. Modelling flow induced crystallization of IPP: Multiple crystal phases and morphologies. *Polymer* **2019**, *182*, 121806. [[CrossRef](#)]
3. Ma, Z.; Balzano, L.; Peters, G.W.M. Dissolution and re-emergence of flow-induced shish in polyethylene with a broad molecular weight distribution. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2724–2730. [[CrossRef](#)]
4. Wang, Z.; Ma, Z.; Li, L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations. *Macromolecules* **2016**, *49*, 1505–1517. [[CrossRef](#)]
5. Matsuura, T.; Murakami, M.; Inoue, R.; Nishida, K.; Ogawa, H.; Ohta, N.; Kanaya, T. Microbeam Wide-Angle X-ray Scattering Study on Precursor of Shish Kebab. Effects of Shear Rate and Annealing on Inner Structure. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3337–3343. [[CrossRef](#)]
6. Ramakers-van Dorp, E.; Möglinger, B.; Hausnerova, B. Thermal expansion of semi-crystalline polymers: Anisotropic thermal strain and crystallite orientation. *Polymer* **2020**, *191*, 122249. [[CrossRef](#)]
7. Michels, P.; Grommes, D.; Oeckerath, A.; Reith, D.; Bruch, O. An integrative simulation concept for extrusion blow molded plastic bottles. *Finite Elem. Anal. Des.* **2019**, *164*, 69–78. [[CrossRef](#)]
8. Grommes, D.; Bruch, O.; Geilen, J. Investigation of the influencing factors on the process dependent elasticity modulus in extrusion blow molded plastic containers for material modelling in the finite element simulation. In Proceedings of the Regional Conference 2015 of the Polymer Processing Society PPS, Graz, Austria, 21–25 September 2015; Volume 1779, p. 050013.
9. Leopold, T. Rechnergestützte Auslegung Streckblasgeformter Kunststoffhohlkörper. Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 2011.
10. Hopmann, C.; Rasche, S.; Leopold, T. Strukturmechanisches Verhalten gefüllter PET-Flaschen. *Kunststoffe* **2012**, *102*, 70–74.
11. Hopmann, C.; Michaeli, W.; Rasche, S. FE-Analysis of stretch-blow moulded bottles using an integrative process simulation. In Proceedings of the In The 14th International ESAFORM Conference on Material Forming, AIP Publishing, Belfast, UK, 27–29 April 2011; Volume 1353, pp. 868–873.
12. Park, H.J.; Kim, J.; Yoon, I. Stretch blow-molding of pet bottle: Simulation of blowing process and prediction of bottle properties. In Proceedings of the In ANTEC 2003 Plastics: Annual Technical Conference (Volume 1: Processing), Society of Plastics Engineers, Nashville, TN, USA, 4–8 May 2003, pp. 859–865.
13. Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2017.
14. Kremer, K. Computer simulations for macromolecular science. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 257–264. [[CrossRef](#)]
15. Chandran, S.; Baschnagel, J.; Cangialosi, D.; Fukao, K.; Glynos, E.; Janssen, L.M.C.; Müller, M.; Muthukumar, M.; Steiner, U.; Xu, J.; et al. Processing pathways decide polymer properties at the molecular level. *Macromolecules* **2019**, *52*, 7146–7156. [[CrossRef](#)]
16. Flory, P.J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 397–408. [[CrossRef](#)]
17. Lavine, M.S.; Waheed, N.; Rutledge, G.C. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension. *Polymer* **2003**, *44*, 1771–1779. [[CrossRef](#)]
18. Ko, M.J.; Waheed, N.; Lavine, M.S.; Rutledge, G.C. Characterization of polyethylene crystallization from an oriented melt by molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2823–2832. [[CrossRef](#)]
19. Sliozberg, Y.R.; Yeh, I.C.; Kroeger, M.; Masser, K.A.; Lenhart, J.L.; Andzelm, J.W. Ordering and crystallization of entangled polyethylene melt under uniaxial tension: A molecular dynamics study. *Macromolecules* **2018**, *51*, 9635–9648. [[CrossRef](#)]
20. Yamamoto, T. Molecular dynamics simulation of stretch-induced crystallization in polyethylene: Emergence of fiber structure and molecular network. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1695–1706. [[CrossRef](#)]
21. Anwar, M.; Graham, R.S. Molecular dynamics simulations of crystal nucleation in entangled polymer melts under start-up shear conditions. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 084905. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Zhang, W.; Larson, R.G. Effect of flow-induced nematic order on polyethylene crystal nucleation. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7650–7657. [[CrossRef](#)]
23. Romanos, N.; Megariotis, G.; Theodorou, D.N. Molecular dynamics simulations of stretch-induced crystallization in layered polyethylene. *Polym. Cryst.* **2021**, *4*, e10172. [[CrossRef](#)]
24. Grommes, D.; Schenk, M.R.; Bruch, O.; Reith, D. Investigation of crystallization and relaxation effects in coarse-grained polyethylene systems after uniaxial stretching. *Polymers* **2021**, *13*, 4466. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Nie, C.; Peng, F.; Xu, T.; Ding, Y.; Sheng, J.; Chen, W.; Li, L. Biaxial stretch-induced crystallization of polymers: A molecular dynamics simulation study. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9794–9803. [[CrossRef](#)]
26. Zhang, Y.; Qiao, L.; Fan, J.; Xue, S.; Jar, P.B. Molecular dynamics simulation of plastic deformation in polyethylene under uniaxial and biaxial tension. *Proc. Inst. Mech. Eng. L* **2022**, *236*, 389–403. [[CrossRef](#)]
27. Hagita, K.; Fujiwara, S.; Iwaoka, N. Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 115108. [[CrossRef](#)]

28. Eichenberger, A.P. Molecular Dynamics Simulation of Alkanes and Proteins: Methodology, Prediction of Properties and Comparison to Experimental Data. Ph.D. Thesis, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, 2013.
29. Grommes, D.; Reith, D. Determination of relevant mechanical properties for the production process of polyethylene by using mesoscale molecular simulation techniques. *Soft Mater.* **2020**, *18*, 242–261. [[CrossRef](#)]
30. Moreira, L.; Zhang, G.; Müller, F.; Stuehn, T.; Kremer, K. Direct equilibration and characterization of polymer melts for computer simulations. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, *24*, 419–431. [[CrossRef](#)]
31. Auhl, R.; Everaers, R.; Grest, G.S.; Kremer, K.; Plimpton, S.J. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12718–12728. [[CrossRef](#)]
32. Halverson, J.D.; Brandes, T.; Lenz, O.; Arnold, A.; Bevc, S.; Starchenko, V.; Kremer, K.; Stuehn, T.; Reith, D. ESPResSo++: A modern multiscale simulation package for soft matter systems. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 1129–1149. [[CrossRef](#)]
33. Guzman, H.V.; Tretyakov, N.; Kobayashi, H.; Fogarty, A.C.; Kreis, K.; Krajniak, J.; Junghans, C.; Kremer, K.; Stuehn, T. ESPResSo++ 2.0: Advanced methods for multiscale molecular simulation. *Comput. Phys. Commun.* **2019**, *238*, 66–76. [[CrossRef](#)]
34. Ramasubramani, V.; Dice, B.D.; Harper, E.S.; Spellings, M.P.; Anderson, J.A.; Glotzer, S.C. freud: A Software Suite for High Throughput Analysis of Particle Simulation Data. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *254*, 107275. [[CrossRef](#)]
35. Everaers, R.; Sukumaran, S.K.; Grest, G.S.; Svaneborg, C.; Sivasubramanian, A.; Kremer, K. Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science* **2004**, *303*, 823–826. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Edwards, S.F. The statistical mechanics of polymerized material. *Proc. Phys. Soc.* **1967**, *92*, 9–16. [[CrossRef](#)]
37. Edwards, S.F. The theory of rubber elasticity. *Br. Polym. J.* **1977**, *9*, 140–143. [[CrossRef](#)]
38. de Gennes, P.G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572–579. [[CrossRef](#)]
39. Hsu, H.P.; Kremer, K. Primitive Path analysis and stress distribution in highly strained macromolecules. *ACS Macro Lett.* **2017**, *7*, 107–111. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Litvinov, V.M.; Ries, M.E.; Baughman, T.W.; Henke, A.; Matloka, T.W. Chain entanglements in polyethylene melts. Why is it studied again? *Macromolecules* **2013**, *46*, 541–547. [[CrossRef](#)]
41. Toda, A.; Taguchi, K.; Nozaki, K.; Konishi, M. Melting behaviors of polyethylene crystals: An application of fast-scan DSC. *Polymer* **2014**, *55*, 3186–3194. [[CrossRef](#)]
42. Chen, Q.; Wang, Z.; Zhang, S.; Cao, Y.; Chen, J. Structure Evolution and Deformation Behavior of Polyethylene Film during Biaxial Stretching. *ACS Omega* **2020**, *5*, 655–666. [[CrossRef](#)]
43. Nafar Sefiddashti, M.H.; Edwards, B.J.; Khomami, B. A Thermodynamically Inspired Method for Quantifying Phase Transitions in Polymeric Liquids with Application to Flow-Induced Crystallization of a Polyethylene Melt. *Macromolecules* **2020**, *53*, 10487–10502. [[CrossRef](#)]
44. Graham, R.S. Understanding flow-induced crystallization in polymers: A perspective on the role of molecular simulations. *J. Rheol.* **2019**, *63*, 203–214. [[CrossRef](#)]
45. Cui, K.; Ma, Z.; Wang, Z.; Ji, Y.; Liu, D.; Huang, N.; Chen, L.; Zhang, W.; Li, L. Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5276–5285. [[CrossRef](#)]

## 5 Publikation 4

Auf Basis von Publikation 3 wird die Entwicklung der Polyethylensysteme über den Abkühlvorgang hinaus beobachtet. Untersucht wird, in welcher Weise sich die Mikrostruktur über einen längeren Zeitraum (bis zu 200 ns) entwickelt, wenn keine mechanischen Randbedingungen auf die Systeme wirken. Auf den realen Extrusionsblasformprozess übertragen entspricht dies dem Zustand nach der Entformung des Bauteils. Es werden die Verhaltensweisen der Systeme in Abhängigkeit der unterschiedlichen thermomechanischen Vorgeschichte und der Kettenlänge beleuchtet. Hierbei wird insbesondere die zuvor nicht behandelte Fragestellung nach dem Einfluss der Kühlzeit adressiert, für die Wechselwirkungen mit den mechanischen Randbedingungen erwartet werden. Ebenso wird die Frage beantwortet, in welchen lokalen Zonen der Polymersysteme Kristallisation bevorzugt stattfindet.

Dieser Abschnitt basiert auf der folgenden Veröffentlichung, welche durch meinen Doktorvater und weitere wissenschaftliche Kollegen aus der gemeinsamen Forschungsgruppe mitverfasst wurde. Die bibliografischen Details einschließlich aller Autoren sind:

D. Grommes, O. Bruch, D. Reith. „Mimicking Polymer Processing Conditions On The Meso-Scale: Relaxation and Crystallization in Polyethylene Systems After Uni- and Biaxial Stretching“. In: *Molecules* 29 (2024), 3391.

Mein Beitrag zu diesem Artikel beinhaltet die Konzeptionierung und Durchführung der Simulationen. Des Weiteren erfolgten eigenständig die Literaturrecherche, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse, Erstellung des Manuskripts sowie aller Abbildungen. Eine vollständige Kopie des Manuskripts ist diesem Kapitel beigelegt. Der Eigenanteil beträgt ca. 95 %.



Article

# Mimicking Polymer Processing Conditions on the Meso-Scale: Relaxation and Crystallization in Polyethylene Systems after Uni- and Biaxial Stretching

Dirk Grommes <sup>1,2,\*</sup>, Olaf Bruch <sup>1,2</sup>  and Dirk Reith <sup>1,3</sup> 

<sup>1</sup> Institute of Technology, Resource and Energy-Efficient Engineering (TREE), Bonn-Rhein-Sieg University of Applied Sciences, Grantham-Allee 20, 53757 Sankt Augustin, Germany; olaf.bruch@h-brs.de (O.B.); dirk.reith@h-brs.de (D.R.)

<sup>2</sup> Dr. Reinold Hagen Stiftung, Kautexstrasse 53, 53229 Bonn, Germany

<sup>3</sup> Fraunhofer Institute for Algorithms and Scientific Computing (SCAI), Schloss Birlinghoven, 53754 Sankt Augustin, Germany

\* Correspondence: dirk.grommes@h-brs.de

**Abstract:** Highly varying process conditions drive polymers into nonequilibrium molecular conformations. This has direct implications for the resulting structural and mechanical properties. This study rigorously investigated processing-property relations from a microscopic perspective. The corresponding models use a mesoscale molecular dynamics (MD) approach. Different loading conditions, including uniaxial and biaxial stretching, along with various cooling conditions, were employed to mimic process conditions on the micro-scale. The resulting intricate interplay between equi-biaxial stretching, orientation, and crystallization behavior in long polyethylene chains was reviewed. The study reveals notable effects depending on different cooling and biaxial stretching procedures. The findings emphasize the significance of considering distributions and directions of chain ordering. Local inspections of trajectories unveil that crystal growth predominantly occurs in regions devoid of entanglements.



**Citation:** Grommes, D.; Bruch, O.; Reith, D. Mimicking Polymer Processing Conditions on the Meso-Scale: Relaxation and Crystallization in Polyethylene Systems after Uni- and Biaxial Stretching. *Molecules* **2024**, *29*, 3391. <https://doi.org/10.3390/molecules29143391>

Academic Editor: Boris Solomonov

Received: 20 June 2024

Revised: 14 July 2024

Accepted: 16 July 2024

Published: 18 July 2024



**Copyright:** © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Keywords:** mesoscale coarse-graining; polyethylene; biaxial stretching; relaxation; crystallization; local chain orientation

## 1. Introduction

During the design process of plastic components, engineers face complex situations: not only the part itself but also the production process must be considered for the objective of an optimal product. As semi-crystalline polymers significantly change their properties during processing, especially under the occurrence of flow fields or stretching processes [1–4], these changes need to be quantified. With respect to typical polymer processing techniques such as deep drawing, film blowing or extrusion blow molding stretching procedures as well as conditions during cooling have significant influence on the material and thus part properties [5–9]. Experimental results clearly show that the mechanical properties such as the elastic modulus depend on the level of stretching during processing [10,11]. Relaxation and corresponding shrinkage effects after cooling show similar dependencies [7,10]. Local orientations of chains and associated effects on crystal growth have been demonstrated [6,12–14]. Although these effects are well documented, experiments do not give full insights into the dynamics that happen under processing conditions [15]. The underlying micro-structural phenomena are experimentally not accessible.

Molecular dynamics (MD) simulation models are, therefore, a good starting point for a deeper understanding of mechanisms that drive the polymer's behavior under real-life processing conditions. MD simulations of the crystallization behavior of priorly stretched polyethylene systems are found in [16–23]. The focus of these studies is on uniaxially stretched or sheared systems. Investigations of biaxially stretched systems are found in [24].

In contrast to our work, [24] used a constant total level of stretching for all investigations ( $\lambda_{\text{biaxial}} = 9$  according to the definition in [24]). They reported a significant influence of the different stretch ratios on orientation and crystallization behaviors. Also, Zhang et al. [25] investigated uni- and biaxially stretched polyethylene systems. Their focus was on the influence of different stretching approaches on stress–strain properties and failure behavior. Hall et al. [26] used a coarse-grained polyethylene model (mapping of three CH<sub>2</sub> units into one superbead), which resembles the model used in our study. They investigated various static and dynamic properties of polyethylene, including its crystallization behavior from quiescent melt. Studies specifically examining the influence of entanglements on the crystallization behavior of polymers have been published by Zou et al. [27] and Zhu et al. [28]. A comparison of the crystallization behavior of polyethylene by the use of different united atom force fields is found in Hagita et al. [29]. Concerning underlying theories, it is well-established that flow-enhanced nucleation (FEN) occurs during the stretching of polymer melts, as explained by Flory’s conformational entropy reduction model (CERM) [30].

In preceding contributions [22,31], we investigated the behavior of coarse-grained polyethylene systems under different uni- and biaxial stretching processes. By using MD methods, relationships between the micro-mechanical state after stretching and the following initial crystallization behavior have been determined. Since the studied time span in a previous work [31] was only 10 ns, which is very short, the question of how these systems develop over a longer period remains unanswered. Therefore, in this work, the evolution of these systems is examined over an extended time span of up to 200 ns. As in the previous publication, the approach of using boundary conditions that mimic those found in real-life processes is maintained. In this context, we basically try to mimic conditions found in the extrusion blow molding process. In contrast to other studies, our research describes the entire loading history of the polyethylene melt from the stretching (blowing process) through cooling (under mold constraint or free conditions) to the subsequent relaxation process after demolding of the part. All of this is examined purely on the micro-scale by using coarse-grained MD simulations. The main focus of the study is on the system behavior after cooling from the melt state (500 K) to room temperature (293.15 K) is finished. The impact of different uni- and biaxially stretch ratios on the relaxation and crystallization behavior of the polymer systems is examined. In addition, the influence of different cooling procedures on the microscopic structure of the polyethylene systems is evaluated. These conditions mimic the effect of mold constraints during cooling, corresponding to typical conditions in the extrusion blow molding process. For the purpose of comparison, systems are also cooled under free conditions without any mechanical constraints. Additionally, cooling times are varied. The evolution of the investigated systems is evaluated by the analysis of microscopic observables such as the orientations of chain segments, nematic ordering, number and location of entanglements, and the level of crystallinity.

## 2. Results

In the following subsections, the effects that occur in priorly stretched and cooled polyethylene systems are described. The presentation of results starts by reporting the general system behavior depending on different stretching levels and the chain length. Subsequently, the influence of varying boundary conditions and cooling time is discussed.

### 2.1. General Crystallization and Relaxation Behavior

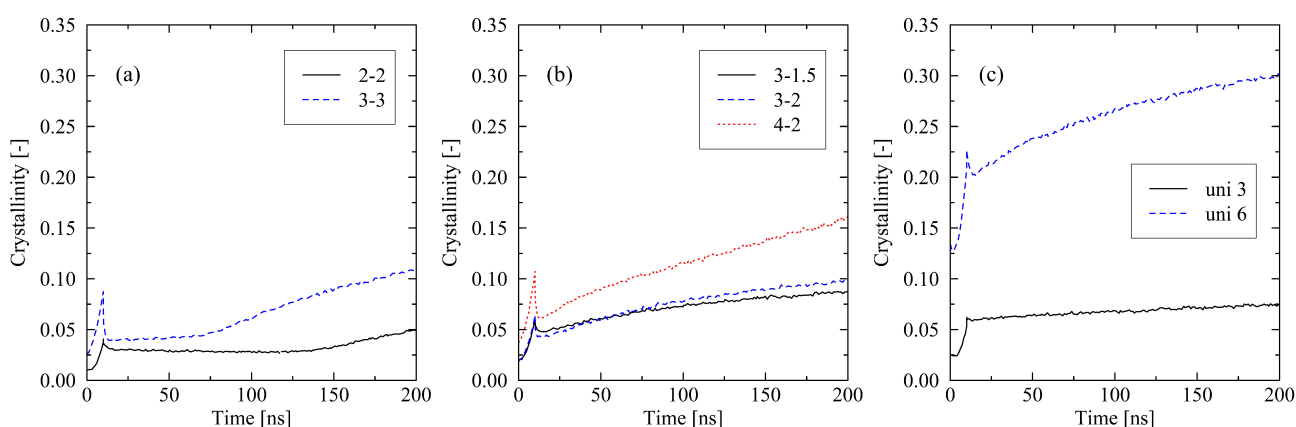
First, how the investigated systems crystallize after the cooling finishes is evaluated. We describe the behavior of systems that are subject to fixed boundary conditions during cooling. From Figure 1, it is seen that during the cooling stage (0 . . . 10 ns), crystal growth is initialized. The formation of crystals during that stage is described in our previous publication [31]. At 10 ns, a strong decrease in the level of crystallinity is obvious. This is caused by the release of the fixed boundary conditions after the cooling phase. From that point on, systems can change their shape and size. Subsequently, we monitor distinctively

different system behaviors, which strongly depend on the level of (biaxial) stretching. For systems that were previously stretched by the use of a dominating main direction (3-1.5, 3-2, 4-2), we report immediate (strong) increasing levels of crystallization after release (10 ns). In the case of the uniaxially stretched systems, a slow but constantly increasing level of crystallinity for the uni 3 system and strong crystallization for the uni 6 system is obvious. The equi-biaxially stretched systems develop quite differently. For a significant period of time, these systems tend not to or only very slowly crystallize. After a certain reorganization phase is passed, the systems start to rapidly crystallize (2-2:  $t > 140$  ns; 3-3:  $t > 70$  ns).

The differently monitored crystallization behavior can be explained by the interplay of local ordering of chain segments and their entanglements. Concerning the local chain ordering, evaluated by the local order parameter  $\bar{S}_{\text{local}}$  (Figure 2), we report that the initial loss of local ordering is generally larger for higher levels of stretching. The loss of order is most notable in the case of the widely stretched 3-3 system.

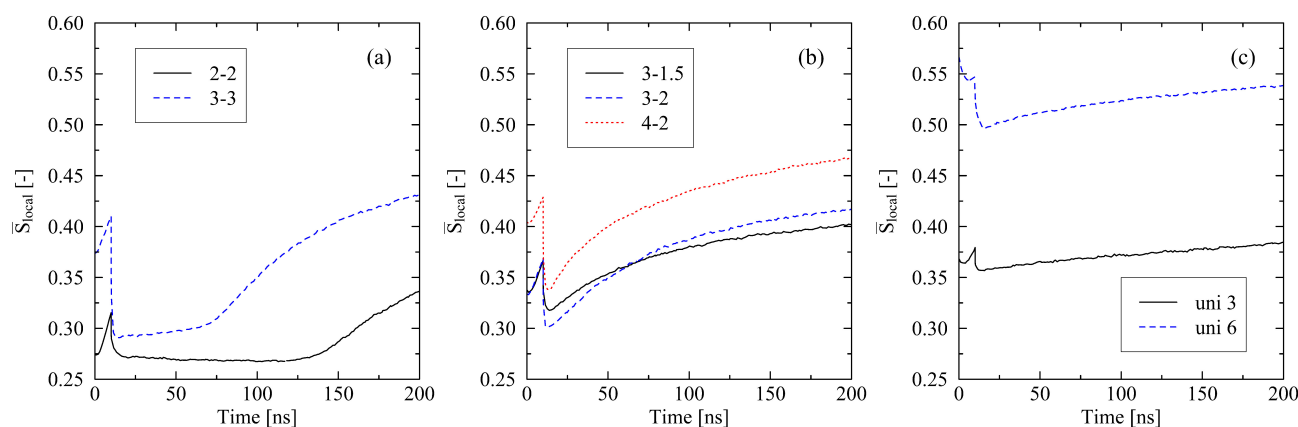
A deeper inspection of the 3-3 (and analogously of the 2-2) system reveals that the orientation of local bond vectors  $\delta_{\text{bond}}$  as well as chain end-to-end vectors  $\delta_{\text{end-to-end}}$  is almost evenly distributed within the stretching plane (Figure 3). In contrast, systems with a predominant stretching direction clearly exhibit most orientations aligned with this dominating direction. As a consequence, initially, there is no clearly preferred direction for the formation of crystalline zones in the equi-biaxially stretched systems. From a micro-mechanical perspective, this specific orientation behavior is the reason for the monitored delay until chain segments enter a (local) well-parallel ordered state. Only after this reorganization phase does fast formation of crystallites set in (Figure 1a). For all investigated systems, it applies that they tend to reorder after they initially lose their well-ordered state. The ordering of chain segments is a prerequisite for the forming of crystallites, e.g., for the 2-2 system, local reordering starts at about 120 ns, which results in an increasing level of crystallinity after approx. 140 ns.

Connecting Figures 2 and 3 reveals that the initial loss of nematic ordering after release at 10 ns correlates with the orientation of bond and chain end-to-end vectors. For comparable levels of stretching, the following applies: the stronger a preferred direction of orientations (Figure 3), the lesser the loss of nematic order at the end of the cooling process when mechanical constraints are released (Figure 2 (10 ns)). This suggests that relaxation processes with respect to local order are more pronounced in biaxially stretched systems than in uniaxially stretched systems.



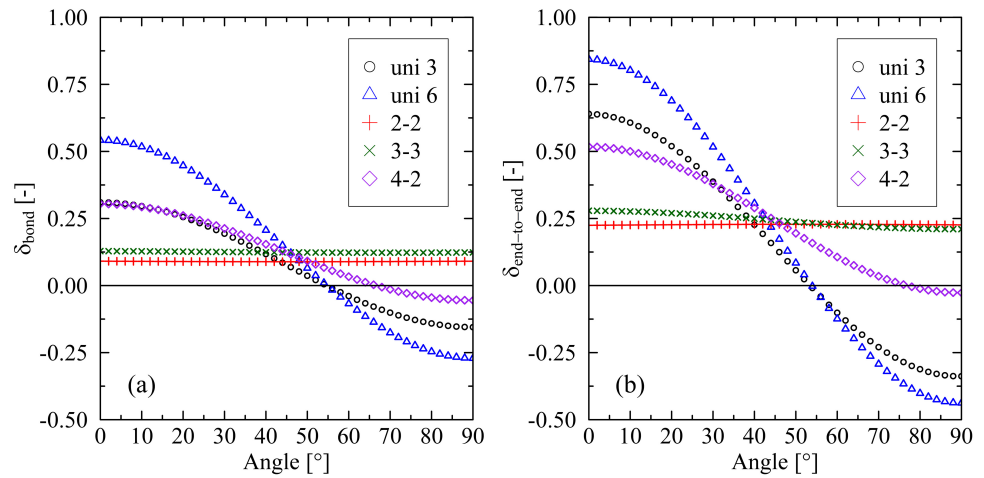
**Figure 1.** Crystallinity plotted over time for different stretching procedures ((a) equi-biaxially stretched systems, (b) biaxially stretched systems, (c) uniaxially stretched systems). The systems (size:  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ )) were subject to fixed boundary conditions during cooling. The figures include the system behavior during cooling from 500 K to 293.15 K (0...10 ns).

Interestingly, the level of nematic ordering for the 4-2 system after release falls below the corresponding value of the uni 3 system ( $\bar{S}_{\text{local}, 4-2} = 0.337$ ,  $\bar{S}_{\text{local}, \text{uni } 3} = 0.357$ ). Afterward, local ordering, as well as the level of crystallinity, increases considerably faster within the 4-2 system. This observation makes it clear that besides the ordering of chain segments, other micro-structural effects have a crucial impact on the crystallization behavior. In the specific case, entanglements of chains play a dominating role. Figure 4 shows that the number of entanglements per chain of the 4-2 system is far below the corresponding value of the uni 3 system. This is because the total level of stretching in the 4-2 system is significantly higher than in the uni 3 system [31], which results in more disentanglements of chains. It follows that the 4-2 system, despite a lower level of local chain ordering, rapidly crystallizes over time. From Figure 4, it is likewise clear that crystallization is connected to a decrease in the number of entanglements. Systematically, all systems disentangle to an increasing extent when crystallization processes occur. However, this continuous disentanglement process during crystallization is low and not the driving force of crystallization, but rather a side effect. The crucial factor for the further crystallization behavior is the increase in the local order of chain segments (Figure 2). Figure 5 gives an insight into the local formation of well-ordered regions and the resulting development of crystalline structures. While at 50 and 100 ns, respectively, only few and small crystals are visible; at 200 ns, larger crystals are monitored. Additionally, a strong increase in local orientations, as a precursor to the formation of crystals, is observed (Figure 5, color plot). From the figure, it becomes finally clear that crystal growth takes place in areas where almost any entanglement points exist.

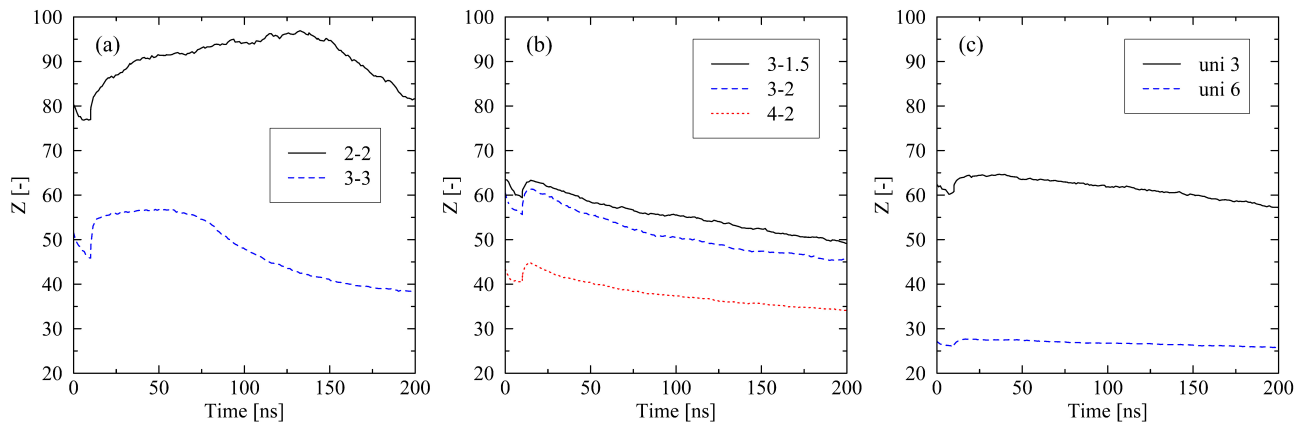


**Figure 2.** Nematic order parameter  $\bar{S}_{\text{local}}$  plotted over time for different stretching procedures ((a) equi-biaxially stretched systems, (b) biaxially stretched systems, (c) uniaxially stretched systems). Systems (size:  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ )) are subject to fixed boundary conditions during cooling. Figures include the system behavior during cooling from 500 K to 293.15 K (0... 10 ns).

With respect to the effect of the chain length, we only present results that occur within a time frame of 100 ns. This specific span of time is sufficient for the identification of the general influence of the chain length on the results. Additionally, we limit the discussion to certain levels of stretching, which represent typically observed behavior. Monitored effects fall in line with our previous investigation of uniaxially stretched and relaxed systems in [22]: systems consisting of short chains crystallize faster than long-chain systems (Figure 6). From the results of the equi-biaxial systems (3-3), it is also obvious that crystallization starts earlier for short chains. As already extensively discussed in [31], these observations can be explained by the lower levels of entanglements per chain and strong orientations in systems with short chains. Hence, further discussion of the influence of the chain length is omitted in this work.



**Figure 3.** Orientation of local bond vectors  $\delta_{\text{bond}}$  (a) and chain end-to-end vectors  $\delta_{\text{end-to-end}}$  (b) plotted over different testing angles within the stretching plane. The figure shows data obtained at the end of the stretching process. An angle of  $0^\circ$  corresponds to the main stretching direction, whereas an angle of  $90^\circ$  belongs to the minor stretching direction. According to the definition in Equation (1), a value of 1.0 represents full orientation in the corresponding direction, whereas a value of 0 implies isotropic distribution with respect to the testing angle. A value of  $-0.5$  indicates full orientation in the perpendicular direction. The system size is  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ).

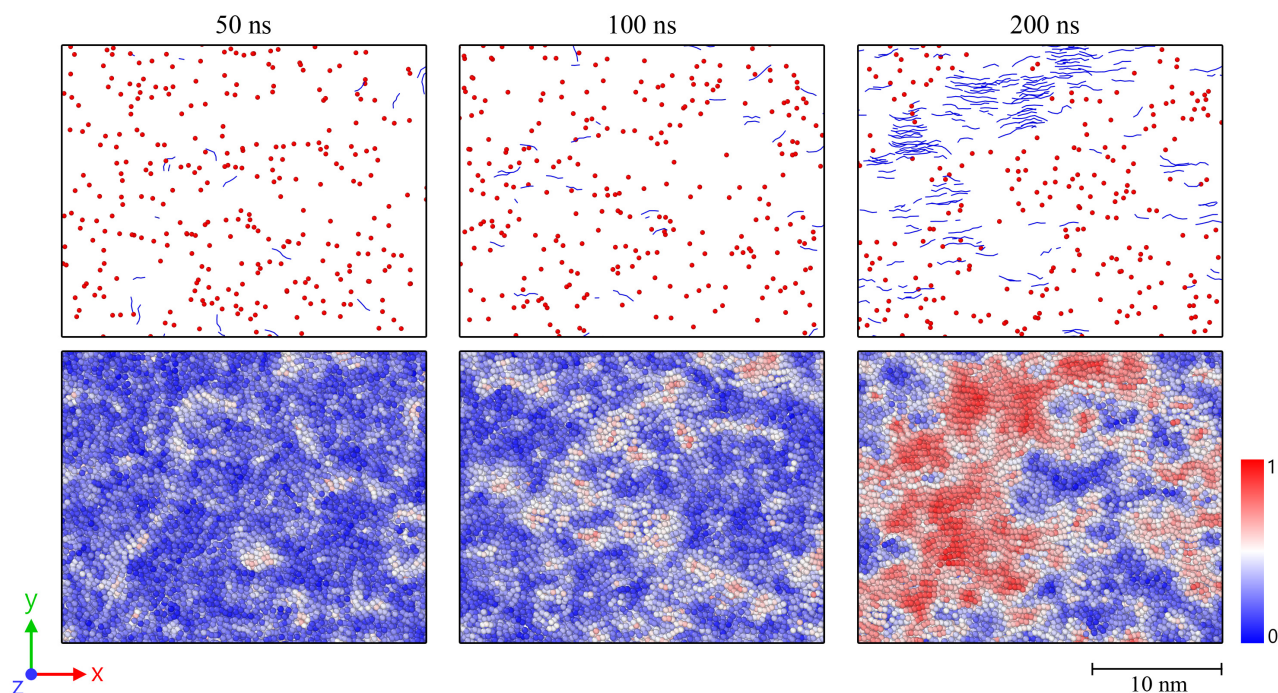


**Figure 4.** Number of entanglements  $Z$  per chain plotted over time for different stretching procedures ((a) equi-biaxially stretched systems, (b) biaxially stretched systems, (c) uniaxially stretched systems). The systems (size:  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ )) were subject to fixed boundary conditions during cooling. The figures include the system behavior during cooling from 500 K to 293.15 K (0...10 ns).

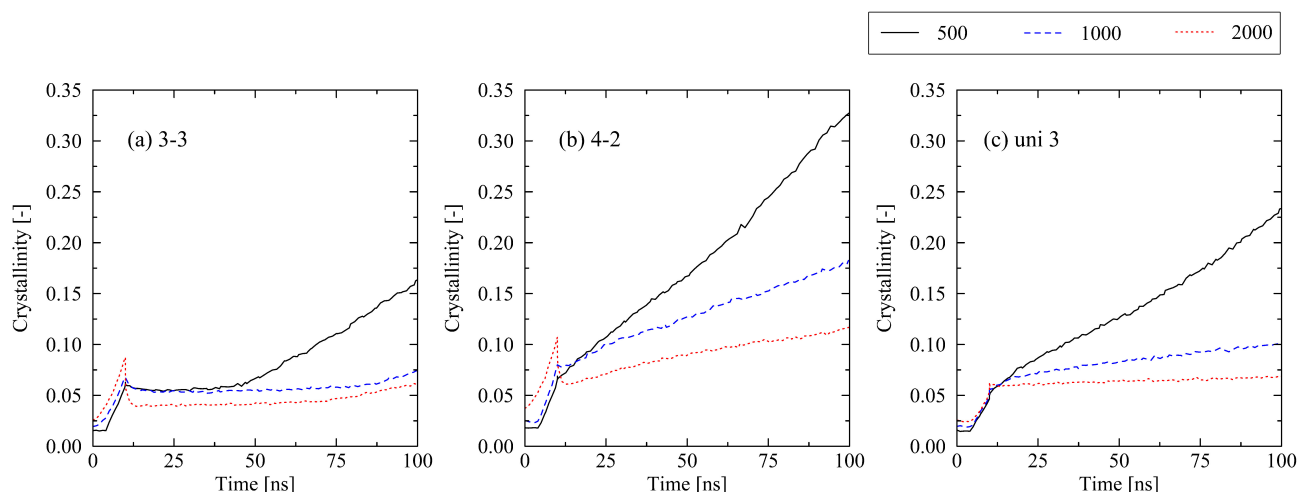
## 2.2. Influence of Varying Conditions at Cooling Stage

### 2.2.1. Mechanical Boundary Conditions

We first compare the impact of free and fully fixed boundary conditions during cooling on the results. Findings from our uniaxial investigations [22] are also valid for the biaxially stretched systems: fixed conditions lead to a generally higher level of crystallization as chains are held in their stretched and oriented state during cooling (Figure 7). This strictly enforces the forming of crystalline structures. We report this behavior throughout all investigated levels of stretching.

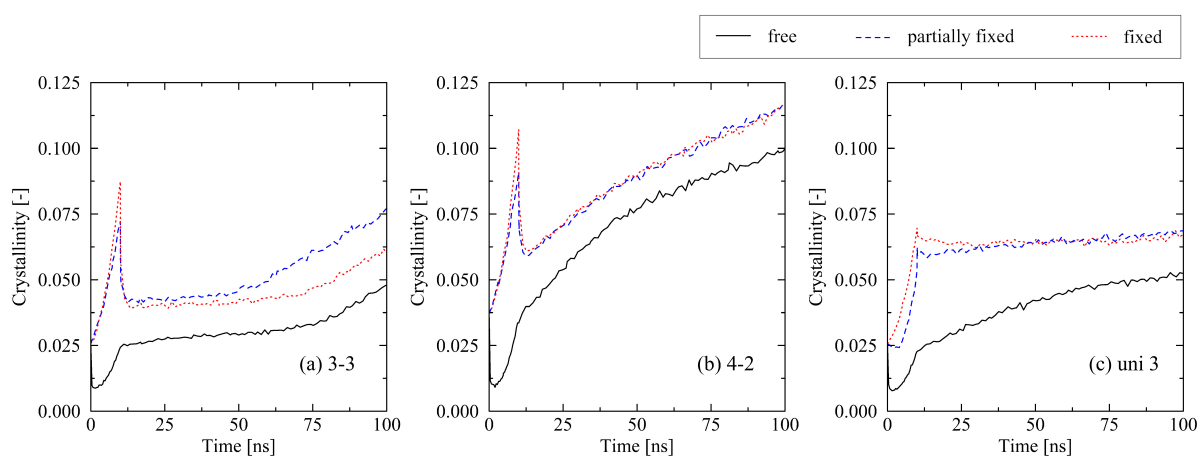


**Figure 5.** Snapshots of an equi-biaxially stretched (3-3) system with size  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) after 50, 100, and 200 ns simulation times, respectively. The snapshots are representative cut-outs from the larger system with a slice thickness of 2 nm (z-direction). The first row displays entanglement points of chains (red dots) and crystalline chain segments (blue lines) according to the definitions in Section 4 (with stem size  $N_{\text{stem}} \geq 5$ ). For reasons of clarity, amorphous regions are not displayed. The second row shows the nematic order parameter calculated for each bead within the cut-out segment. The color scale ranges from 0 to 1, where 1 (red color) represents ideal local alignment of chain segments. Figures were plotted by use of the OVITO visualization package (version 3.7.11) [32].



**Figure 6.** Influence of chain length ( $N = 500, 1000, 2000$ ) on the crystallization behavior of differently stretched systems ((a) equi-biaxial, (b) biaxial, (c) uniaxial). The systems were subject to fixed boundary conditions during cooling. The figures include the system behavior during cooling from 500 K to 293.15 K (0...10 ns).

In addition, we compare fully fixed and partially fixed conditions. In the latter case, the system is able to shrink in the perpendicular direction during cooling. In our previous studies, we assumed that it is valid to use the fully fixed condition for mimicking conditions during cooling under mold constraint [22,31]. Ideally, the real-life conditions correspond more to what is here described as partially fixed conditions. Therefore, it is highly important to verify whether there are substantial differences between the use of partially or fully fixed boundary conditions. Within the investigated cooling time, we report no essential differences between the discussed boundary conditions. Therefore, the investigations of fully fixed systems are regarded as applicable with respect to a comparison with real-life processing conditions. Nevertheless, in the case of the 3-3 system, a slightly earlier start of the fast crystallization regime at around 55 ns for the partially fixed system is obvious. As it is assumed that the exact point at which the equi-biaxially stretched systems start to pass over into the fast crystallization regime is subject to a certain statistical range, this effect needs further investigations in future publications.

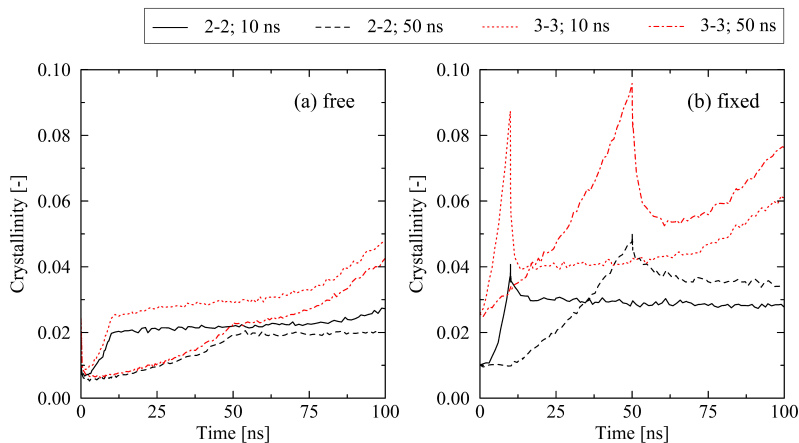


**Figure 7.** Influence of varying boundary conditions (free, partially fixed, fixed conditions) at the cooling stage (0...10 ns) on the crystallization behavior of differently stretched systems ((a) equi-biaxial, (b) biaxial, (c) uniaxial). The system size is  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ).

### 2.2.2. Cooling Time

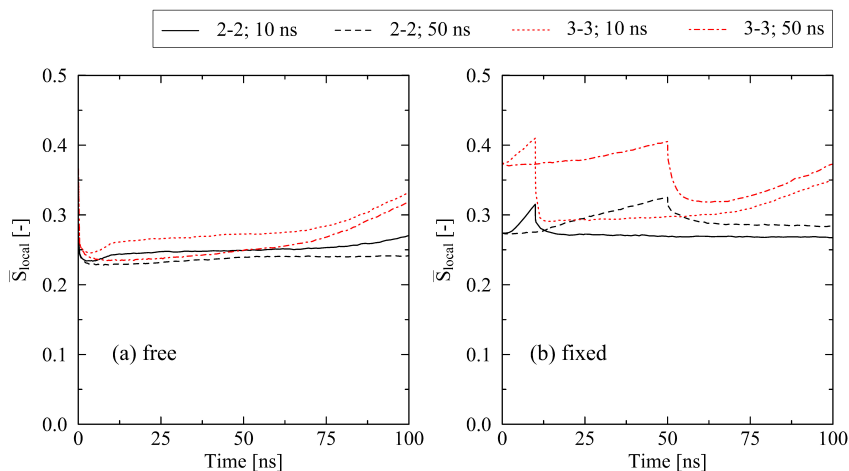
Regarding the influence of the cooling time on the results, it is necessary to also take the mechanical boundary conditions during cooling into account. Results for the equi-biaxially stretched systems (2-2 and 3-3) show occurring effects very clearly: according to Figure 8, two scenarios exist, where the impact of the cooling time has opposite effects on the crystallization behavior. Under free conditions (Figure 8a), a short cooling time (10 ns) results in a higher level of crystallinity, whereas under fixed conditions, a long cooling time (50 ns) is favorable for higher levels of crystallinity (Figure 8b). This effect is explained by the relaxation behavior of chains. For free conditions, a slow cooling procedure gives chains the ability to quickly relax to amorphous structures as (1) instantaneous relaxation due to the early release of systems is enabled, and (2) systems are subject to the temperature range above the crystallization onset temperature ( $T_{c,on} \approx 375$  K [22]) for a longer period of time. In the case of fixed conditions, which hold chains to a significant degree in their well-oriented state from the stretching stage, a slow cooling results in additional time for the formation of highly parallel configurations and, hence, initial crystalline structures. Figure 9 supports these findings by showing the internal ordering of the systems by the nematic order parameter  $\bar{S}_{local}$ . Additionally, in the case of fixed conditions, the level of internal stress at the end of the long cooling procedure is significantly lower compared to the short cooling procedure. This is a crucial factor, especially for highly stretched systems such as the 3-3 system. For this specific system, we observe a decrease in the internal stress (in stretching direction) at the end of the cooling from  $41.9$  N/mm<sup>2</sup> (10 ns cooling

time) to 10.4 N/mm<sup>2</sup> (50 ns cooling time). For the lower stress case, the release of the system at the end of the cooling results in less micro-mechanically disturbing effects; hence, the monitored trend tends towards a stronger conservation of internal ordering as well as crystalline structures (Figures 8b and 9b).



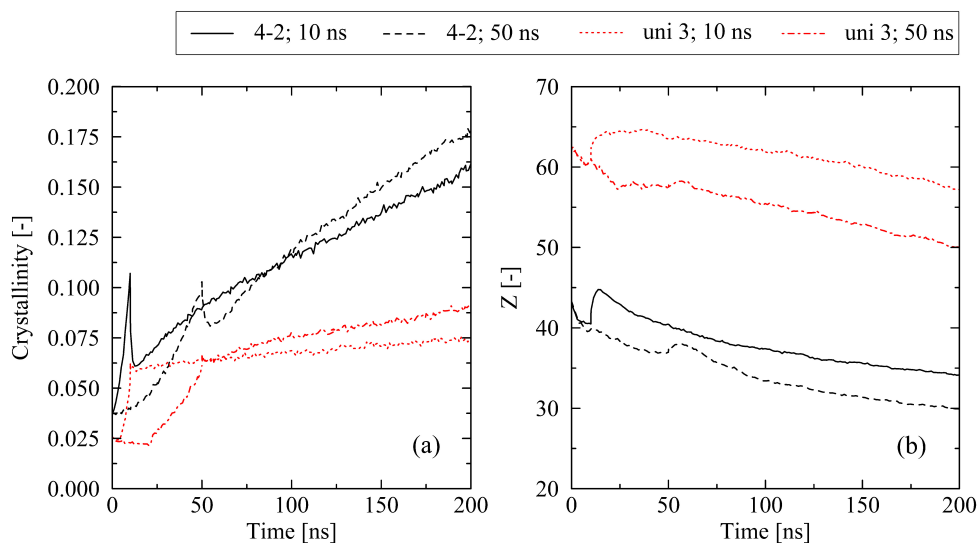
**Figure 8.** Influence of the cooling time (10 ns, 50 ns) on the crystallization behavior of equi-biaxially stretched systems (2-2, 3-3). A comparison of (a) free and (b) fixed conditions reveals a clear interaction effect of boundary conditions and cooling time.

For all other investigated levels of stretching (e.g., 4-2 and uni 3 (Figure 10)), the results display the same general trend as seen for equi-biaxially stretched systems. For fixed boundary conditions, a long cooling time is favorable for high levels of crystallinity, whereas in the case of free conditions, relations are reversed. However, for the fixed conditions, some additional effects must be noted. At the end of the cooling, the level of crystallinity for the 50 ns simulations falls below the corresponding value of the 10 ns cooling time simulations (Figure 10a). This effect occurs due to the missing reorganization phase in the non-equi-biaxially stretched systems (cf. Figure 1). Nevertheless, after the cooling stage is finished, all systems that have been subject to the long cooling time crystallize faster than the corresponding systems at short cooling times. This can be ascribed to a significantly less entangled state after cooling in the 50 ns systems (Figure 10b). As already demonstrated in Section 2.1 as well as in our previous work [22,31], a lower level of entanglements supports fast crystallization processes.



**Figure 9.** Evolution of the nematic order parameter  $\bar{S}_{local}$  depending on the boundary conditions ((a) free, (b) fixed), and cooling time (10 ns, 50 ns) for two different equi-biaxially stretched systems (2-2, 3-3).





**Figure 10.** Crystallization behavior (a) and number of entanglements  $Z$  per chain (b) for bi- and uniaxially stretched systems (4-2, uni 3) depending on the cooling time (10 ns, 50 ns). The systems ( $250 \times 2000$  ( $M \times N$ )) were subject to fixed boundary conditions during cooling.

### 3. Discussion

We report remarkable effects with respect to equi-biaxially stretched systems. The monitored re-organization phase after the release of the systems (Figures 1 and 2) emphasizes that it is not only the amount of mechanically induced orientations of chain segments that influences crystallization behavior. Also, local distributions (directions) of chain ordering must be taken into account. Our previous work [31] as well as [24] already provide hints towards the importance of a dominating stretching direction with respect to the fast growth of crystallites. By performing local inspections of trajectories, we precisely demonstrate that crystal growth predominantly takes place in regions of absence of entanglements (Figure 5). This behavior is consistent with the results observed by Zhu et al. [28] through MD simulations of cyclically stretched polymer systems. Clearly, orientations of chain segments within regions of absence of entanglements are the precursor for crystallization processes. From a global perspective, we were already able to reveal the general relation of entanglement length and resulting crystallinity during cooling processes [31]. Newly monitored chain length effects (Figure 6) are within the expected range ([22,31]).

Surprisingly, the effect of the newly introduced partially fixed boundary conditions is almost negligible (Figure 7). Within the investigated time frame (in particular with respect to cooling time), there is no crucial effect of shrinkage in thickness direction during cooling on the crystallization behavior. This gives rise to the conclusion that using fully fixed conditions, as we previously presumed in [22,31], is a viable assumption for the comparison with real-life conditions.

In contrast, we report a two-way interaction of cooling time and free or fixed boundary conditions, respectively. While at free conditions, a short cooling time results in higher levels of crystallinity; the opposite effect is monitored at the long cooling time (Figure 8). This is explained by different opportunities for chain segments to undergo (a) formation of local well-ordered structures and (b) the relaxation of mechanical stresses. This finding is supported by the experimentally observed behavior [8,9].

It must be noted, however, that the simulations conducted here occur on a timescale that is extremely short compared to the real-life process. As a result, the strain rates are particularly high and the cooling times are very short. As previously detailed in an earlier publication [22], the observed effects are more pronounced. Specifically, it has already been demonstrated that crystallization effects are intensified due to strong orientations of chain

segments [22]. Future investigations at lower strain rates may help to better relate the results obtained here to the actual process.

Nevertheless, in conclusion, this study underscores the complex nature of the crystallization of long polyethylene chains. By clearly revealing the interplay of different biaxial stretchings, orientation, entanglement, and crystallization behavior, we regard our methodology as a viable scientific approach. As we look ahead to the near future, it is our hope to extend the findings presented in this paper to polydisperse systems of different types of polymers. Finally, we would like to highly encourage other groups to explore the behavior of polymers in specific real-life processes through the application of MD methods.

## 4. Simulation Methodology

### 4.1. Force Field

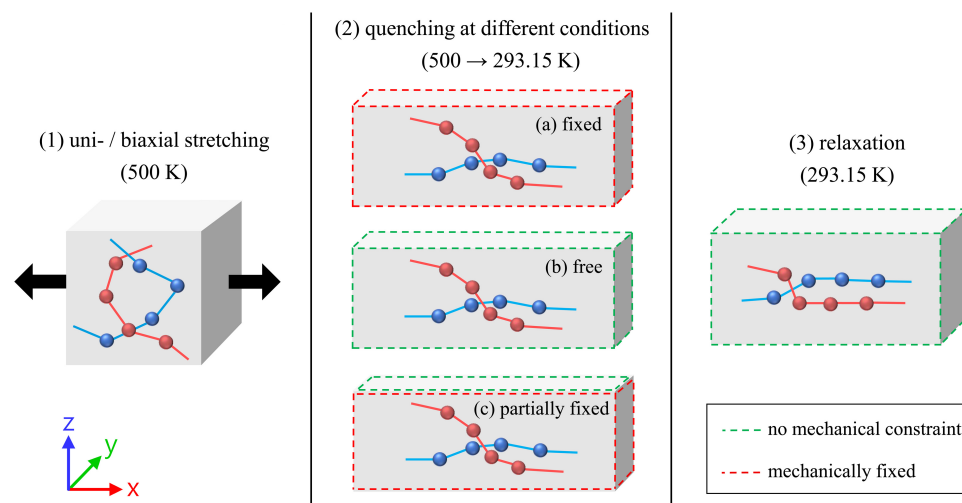
For consistency reasons, we used the coarse-grained polyethylene force field [33] from previous publications [22,31,34], where three consecutive  $\text{CH}_n$  units are mapped into one superbead. A detailed description of the methods used for the development of the coarse-grained model is given in [33]. The force field is basically optimized to have good agreement with the experimental density and heat of vaporization.

As the equilibration of polymer melts is a highly demanding task, we point out that we paid special attention to the necessary procedures. The equilibration process is based on the findings of Auhl et al. [35] and Moriera et al. [36]. The procedure involves placing the chains into the cubic simulation box by a non-reversal random walk (NRRW) algorithm. The algorithm used is designed to ensure that the initial configuration of the chains has correct characteristic internal distances according to the freely rotating chain model [35]. The initial density is set to  $0.75 \text{ g/cm}^3$ . Due to density fluctuations in the initial configuration, a zero-temperature Monte-Carlo (MC) algorithm is employed to minimize these fluctuations. A total of 150,000 MC move trials are conducted, treating the chains as rigid bodies, with each move that reduces fluctuations being accepted. Subsequently, during the warm-up phase, the non-bonded Lennard-Jones interactions are gradually introduced to prevent non-physical repulsive forces between overlapping particles. This stage has 6,500,000 time steps with a time increment of  $\Delta t = 0.2 \text{ fs}$ , using a Langevin thermostat (coupling constant  $0.5 \text{ ps}^{-1}$ ) to set the temperature to 500 K. Finally, the system is relaxed for 2,000,000 time steps ( $\Delta t = 2 \text{ fs}$ ) by using a Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ , 500 K) and a Berendsen barostat ( $\tau_{\text{baro}} = 1000 \text{ ps}$ , 1 bar). The procedure is described in full detail in [34]. With respect to the objectives of this study, systems of different sizes are equilibrated and further investigated (number of chains  $M \times$  chain length  $N$ ):  $1000 \times 500$ ,  $500 \times 1000$ ,  $250 \times 2000$ .

The results of the equilibration procedure are verified by monitoring the mean square internal distances and the static structure factor. These quantities have proven suitable for verifying the equilibration process [35]. For the purpose of validating the coarse-grained force field, it is reported that the systems have a density of the amorphous phase at 293 K ( $\rho_{\text{amorph,293K}}$ ), melt density ( $\rho_{500\text{K}}$ ), coefficient of thermal expansion (CTE), glass transition temperature ( $T_g$ ), and crystallization onset temperature ( $T_{c,\text{on}}$ ) in good agreement with experimental results [22].

### 4.2. Simulation Procedure

The ESPResSo++ package (version 1.9.4.1) [37,38] was used to perform the molecular dynamics simulations. Starting with the equilibrated systems, the simulation procedure consists of three steps: (1) stretching of the samples of amorphous melt, (2) quenching of the samples to a specific temperature at three different conditions, (3) final relaxation at the target temperature. Figure 11 provides an overview of the individual steps as well as information on the boundary conditions.



**Figure 11.** of the three essential simulation steps: (1) uni-/biaxial stretching, (2) quenching, (3) relaxation. The mechanical boundary conditions used for the different mechanical states during quenching (2) are highlighted with different colors (free face (green), fixed face (red)). The differently colored spheres within the boxes represent exemplary superatoms, which belong to different polymer chains (red, blue). For reasons of clarity, the illustration of the stretching procedure (1) only demonstrates a uniaxial stretching in the x-direction.

In the first step, systems are continuously stretched in the melt state at 500 K. An initial strain rate of  $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  is used. The stretching is performed by continuous deformation of the simulation box in corresponding directions. Systems are stretched up to different uni- and biaxial levels: in the case of uniaxial stretching, systems are stretched up to levels  $\lambda_{\text{uni}} = 3$  and 6. In this study, these systems are referred to as “uni 3” and “uni 6”, respectively. Additionally, different biaxial levels of stretching ( $\lambda_x$ - $\lambda_y$ ) ranging from 2-2, 3-1.5, 3-2, 4-2 to 3-3 are used. In this case, systems are stretched simultaneously until the final level of stretching is attained. For the biaxially stretched systems, the initial strain rate of  $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  refers to the main (larger) stretching direction. The strain rate of the minor stretching direction is adjusted so that the systems reach their respective final level of stretching simultaneously. The stretching is performed using the Berendsen barostat for the transversal directions ( $\tau_{\text{baro}} = 10 \text{ ps}$ ), Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ), and periodic boundary conditions (rectangular box).

The cooling of the samples is performed in three distinctively different ways. The first option is choosing (a) “fixed” boundary conditions, which do not allow for the previously stretched melt to contract after the final levels of stretching are attained. This allows for the internal relaxation of stress while the system (the simulation box) cannot change its size and shape. Simultaneously, the system is cooled down to the target temperature (293.15 K) within a time frame of 10 ns or, alternatively, 50 ns by using the Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ). This method is mainly used in this as well as our previous publications [22,31]. The second option is (b) “free” boundary condition: here, the box dimensions are allowed to change during cooling. This is performed by using an anisotropic Berendsen barostat ( $\tau_{\text{baro}} = 1000 \text{ ps}$ ) and setting the pressure to 1 bar in every direction of space. Temperature is controlled by the Berendsen thermostat ( $\tau_{\text{thermo}} = 1 \text{ ps}$ ). The third option uses (c) “partially fixed” boundary conditions by which we try to mimic real-life processing conditions especially with respect to the extrusion blow molding process closely [39]. In this case, the simulation box is fixed with respect to the plane of the previous stretching procedure. In the perpendicular (thickness) direction, the box is allowed to shrink during cooling. For this purpose, the Berendsen barostat is utilized following the definitions stated earlier. The Berendsen thermostat is applied as defined before as well. The integration time step for all simulation steps is set to 4 fs.

### 4.3. Evaluation of the Microscopic Structure

For the investigation of the orientation of bond vectors and chain end-to-end vectors, we refer to a widely established method [16–18,40]. The orientation factor  $\delta_{\text{bond}}$  is defined according to Equation (1) as the projection of the unit bond vectors  $\vec{e}_i$ , which connect consecutive beads that belong to the same chain, on the unit vector  $\vec{e}_{\text{testing}}$ . The vector  $\vec{e}_{\text{testing}}$  is chosen such that it aligns with the specific direction of interest, e.g., the main or minor stretching direction. Brackets in Equation (1) indicate the average over all bond vectors.

$$\delta_{\text{bond}} = \frac{3}{2} \left\langle (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_{\text{testing}})^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \quad (1)$$

The orientation of chain end-to-end vectors  $\delta_{\text{end-to-end}}$  is evaluated analogously. For this purpose, the unit bond vector  $\vec{e}_i$  in Equation (1) is substituted by the unit chain end-to-end vector  $\vec{e}_{\text{end-to-end}}$ . Additionally, the local ordering of chain segments is reviewed by the use of the nematic order parameter. The related nematic tensor can be expressed as

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left( \frac{3}{2} e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (2)$$

where  $N_p$  is the number of evaluated bonds and  $\alpha, \beta \in (x, y, z)$ . The nematic order parameter  $S$  is the largest eigenvalue of this tensor. The local nematic order parameter  $S_{\text{local}}$  is determined for every bead  $i$  by evaluating all bonds found within a cutoff distance  $r_{\text{cut}} = 2\sigma$  from the  $i$ th bead. For the entire system, we define  $\bar{S}_{\text{local}}$  as the mean value over all beads. The analysis is performed using the related implementation in the freud package (version 2.8.0) [41].

Entanglements of chains are evaluated by the primitive path analysis (PPA) according to Everaers et al. [42]. Details concerning the use of the PPA with respect to systems used in this study are given in [22]. On the basis of the PPA, the location of individual entanglement points is determined. The PPA straightens chains between fixed endpoints, while suppressing chain crossings due to the non-bonded interactions. Hence, entanglements show up as clear kinks [42]. We regard the location of these kinks as entanglement points. By the use of the geometric analysis according to Yashiro et al. [43], the location of the individual kinks and, hence, entanglement points are identified.

The level of crystallinity throughout this manuscript is calculated based upon the microscopic definition as described in [22]. The criterion evaluates the distance between non-bonded beads in conjunction with the orientation of corresponding bond vectors. If three or more consecutive beads ( $n_{\text{stem}} \geq 3$ ) within a chain are within appropriate threshold values, these beads are regarded as being in a crystalline state

**Author Contributions:** Conceptualization, D.G. and D.R.; methodology, D.G. and D.R.; software, D.G.; validation, D.G. and D.R.; formal analysis, D.G.; investigation, D.G.; resources, D.G.; data curation, D.G.; writing—original draft preparation, D.G.; writing—review and editing, D.G., D.R., and O.B.; visualization, D.G. and D.R.; supervision, D.R. and O.B.; project administration, D.R.; funding acquisition, D.R. and O.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Financial support given by the German Federal Ministry of Education and Research within the project “Resource Optimized Forming” (ROForm, code: 13FH514KX9) is greatly acknowledged.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Acknowledgments:** We gratefully thank Wolfgang Imhof (University of Koblenz) for many fruitful discussions and advice.

**Conflicts of Interest:** We declare that we have no pecuniary or other personal interests, direct or indirect, in any matter that raises or may raise a conflict with the work presented in this paper.

## References

1. Grosso, G.; Troisi, E.M.; Jaensson, N.O.; Peters, G.W.; Anderson, P.D. Modelling flow induced crystallization of IPP: Multiple crystal phases and morphologies. *Polymer* **2019**, *182*, 121806. [[CrossRef](#)]
2. Ma, Z.; Balzano, L.; Peters, G.W.M. Dissolution and re-emergence of flow-induced shish in polyethylene with a broad molecular weight distribution. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2724–2730. [[CrossRef](#)]
3. Wang, Z.; Ma, Z.; Li, L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations. *Macromolecules* **2016**, *49*, 1505–1517. [[CrossRef](#)]
4. Matsuura, T.; Murakami, M.; Inoue, R.; Nishida, K.; Ogawa, H.; Ohta, N.; Kanaya, T. Microbeam wide-angle X-ray scattering study on precursor of shish kebab. Effects of shear rate and annealing on inner structure. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3337–3343. [[CrossRef](#)]
5. Kalyon, D. Extrusion Blow Molding—Process Dynamics and Product Properties. Ph.D. Thesis, McGill University Montreal, Montréal, QC, Canada, 1980.
6. Grünwald, J. Entwicklung und Erprobung Neuer Werkzeugkonzepte zur Radialen Wanddickenbeeinflussung beim Extrusionsblasformen. Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 2004.
7. Ohlendorf, F. Vorhersage der Mechanischen Eigenschaften bei der Schlauchfolienextrusion. Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 2004.
8. Ramakers-van Dorp, E.; Eger, B.; Raschen, C.; Urbanek, M.; Möglinger, B.; Hausnerova, B. Local process-dependent structural and mechanical properties of extrusion blow molded high-density polyethylene hollow parts. *Polym. Test.* **2019**, *82*, 106314. [[CrossRef](#)]
9. Ramakers-van Dorp, E.; Möglinger, B.; Hausnerova, B. Thermal expansion of semi-crystalline polymers: Anisotropic thermal strain and crystallite orientation. *Polymer* **2020**, *191*, 122249. [[CrossRef](#)]
10. Zhou, H. Structure-Property Relationships: Model Studies on Melt-Extruded Uniaxially-Oriented High Density Polyethylene Films Having Well Defined Morphologies. Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, 1997.
11. Hopmann, C.; Rasche, S.; Leopold, T. Strukturmechanisches Verhalten gefüllter PET-Flaschen. *Kunststoffe* **2012**, *102*, 70–74.
12. Kamal, M.R.; Kalyon, D.; Tan, V. Anisotropy and dimensions of blow-molded polyethylene bottles. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 287–291. [[CrossRef](#)]
13. Kamal, M.R.; Kalyon, D. Heat transfer and microstructure in extrusion blowmolding. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 503–509. [[CrossRef](#)]
14. Choi, K.J.; Spruiell, J.E.; White, J.L. Orientation and crystalline morphology of blow molded polyethylene bottles. *Polym. Eng. Sci.* **1989**, *29*, 463–470. [[CrossRef](#)]
15. Anwar, M.; Turci, F.; Schilling, T. Crystallization mechanism in melts of short n-alkane chains. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 214904. [[CrossRef](#)]
16. Lavine, M.S.; Waheed, N.; Rutledge, G.C. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension. *Polymer* **2003**, *44*, 1771–1779. [[CrossRef](#)]
17. Ko, M.J.; Waheed, N.; Lavine, M.S.; Rutledge, G.C. Characterization of polyethylene crystallization from an oriented melt by molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2823–2832. [[CrossRef](#)]
18. Sliozberg, Y.R.; Yeh, I.C.; Kroeger, M.; Masser, K.A.; Lenhart, J.L.; Andzelm, J.W. Ordering and crystallization of entangled polyethylene melt under uniaxial tension: A molecular dynamics study. *Macromolecules* **2018**, *51*, 9635–9648. [[CrossRef](#)]
19. Yamamoto, T. Molecular dynamics simulation of stretch-induced crystallization in polyethylene: Emergence of fiber structure and molecular network. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1695–1706. [[CrossRef](#)]
20. Anwar, M.; Graham, R.S. Molecular dynamics simulations of crystal nucleation in entangled polymer melts under start-up shear conditions. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 084905. [[CrossRef](#)]
21. Zhang, W.; Larson, R.G. Effect of flow-induced nematic order on polyethylene crystal nucleation. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7650–7657. [[CrossRef](#)]
22. Grommes, D.; Schenk, M.R.; Bruch, O.; Reith, D. Investigation of crystallization and relaxation effects in coarse-grained polyethylene systems after uniaxial stretching. *Polymers* **2021**, *13*, 4466. [[CrossRef](#)]
23. Romanos, N.; Megariotis, G.; Theodorou, D.N. Molecular dynamics simulations of stretch-induced crystallization in layered polyethylene. *Polym. Cryst.* **2021**, *4*, e10172. [[CrossRef](#)]
24. Nie, C.; Peng, F.; Xu, T.; Ding, Y.; Sheng, J.; Chen, W.; Li, L. Biaxial stretch-induced crystallization of polymers: A molecular dynamics simulation study. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9794–9803. [[CrossRef](#)]
25. Zhang, Y.; Qiao, L.; Fan, J.; Xue, S.; Jar, P.B. Molecular dynamics simulation of plastic deformation in polyethylene under uniaxial and biaxial tension. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl.* **2022**, *236*, 389–403. [[CrossRef](#)]
26. Hall, K.W.; Sirk, T.W.; Klein, M.L.; Shinoda, W. A coarse-grain model for entangled polyethylene melts and polyethylene crystallization. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 244901. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

27. Zou, L.; Zhang, W. Molecular dynamics simulations of the effects of entanglement on polymer crystal nucleation. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4899–4906. [[CrossRef](#)]
28. Zhu, C.; Zhao, J. Nucleation and crystallization of polymer melts under cyclic stretching: Entanglement effect. *Macromolecules* **2023**, *56*, 5490–5501. [[CrossRef](#)]
29. Hagita, K.; Fujiwara, S.; Iwaoka, N. Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 115108. [[CrossRef](#)]
30. Flory, P.J. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 397–408. [[CrossRef](#)]
31. Grommes, D.; Schenk, M.R.; Bruch, O.; Reith, D. Initial crystallization effects in coarse-grained polyethylene systems after uni- and biaxial stretching in blow-molding cooling scenarios. *Polymers* **2022**, *14*, 5144. [[CrossRef](#)]
32. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *18*, 015012. [[CrossRef](#)]
33. Eichenberger, A.P. Molecular Dynamics Simulation of Alkanes and Proteins: Methodology, Prediction of Properties and Comparison to Experimental Data. Ph.D. Thesis, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, 2013.
34. Grommes, D.; Reith, D. Determination of relevant mechanical properties for the production process of polyethylene by using mesoscale molecular simulation techniques. *Soft Mater.* **2020**, *18*, 242–261. [[CrossRef](#)]
35. Auhl, R.; Everaers, R.; Grest, G.S.; Kremer, K.; Plimpton, S.J. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12718–12728. [[CrossRef](#)]
36. Moreira, L.; Zhang, G.; Müller, F.; Stuehn, T.; Kremer, K. Direct equilibration and characterization of polymer melts for computer simulations. *Macromol. Theory Simulations* **2015**, *24*, 419–431. [[CrossRef](#)]
37. Halverson, J.D.; Brandes, T.; Lenz, O.; Arnold, A.; Bevc, S.; Starchenko, V.; Kremer, K.; Stuehn, T.; Reith, D. ESPResSo++: A modern multiscale simulation package for soft matter systems. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 1129–1149. [[CrossRef](#)]
38. Guzman, H.V.; Tretyakov, N.; Kobayashi, H.; Fogarty, A.C.; Kreis, K.; Krajniak, J.; Junghans, C.; Kremer, K.; Stuehn, T. ESPResSo++ 2.0: Advanced methods for multiscale molecular simulation. *Comput. Phys. Commun.* **2019**, *238*, 66–76. [[CrossRef](#)]
39. Rosato, D.V. *Blow Molding Handbook*, 2nd ed.; Hanser: Munich, Germany, 2003.
40. Moyassari, A.; Gkourmpis, T.; Hedenqvist, M.S.; Gedde, U.W. Molecular dynamics simulation of linear polyethylene blends: Effect of molar mass bimodality on topological characteristics and mechanical behavior. *Polymer* **2019**, *161*, 139–150. [[CrossRef](#)]
41. Ramasubramani, V.; Dice, B.D.; Harper, E.S.; Spellings, M.P.; Anderson, J.A.; Glotzer, S.C. freud: A software suite for high throughput analysis of particle simulation data. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *254*, 107275. [[CrossRef](#)]
42. Everaers, R.; Sukumaran, S.K.; Grest, G.S.; Svaneborg, C.; Sivasubramanian, A.; Kremer, K. Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science* **2004**, *303*, 823–826. [[CrossRef](#)]
43. Yashiro, K.; Ito, T.; Tomita, Y. Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: Nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension. *Int. J. Mech. Sci.* **2003**, *45*, 1863–1876. [[CrossRef](#)]

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

# 6 Gesamtdiskussion der Resultate

In diesem Abschnitt soll die Gesamtheit an Simulationsmodellen zusammengefasst und deren Resultate diskutiert werden. Hierzu wird der beschrittene Weg zur Simulation des mikromechanischen Verhaltens von Polyethylen auf mesoskopischer Ebene nachgezeichnet.

Eingeleitet wird die Diskussion mit der Equilibrierungsprozedur (Publikation 1). Diese beruht auf bestehenden Methoden aus der Literatur. Dennoch sind Anpassungen an das hier vorliegende Kraftfeld notwendig gewesen, die erläutert werden müssen. Aufgrund der Wichtigkeit des Vorgehens zum Erreichen eines physikalisch zulässigen Anfangszustandes werden erweiterte Daten vorgestellt, die die gewählte Herangehensweise stützen. Da die notwendigen Rechenzeiten von Beginn an ein wichtiger Faktor sind, werden auch diese bereits in Verbindung mit der Equilibrierung analysiert. Es wird mit Blick auf die weiteren Untersuchungen abgeschätzt, welche Systemgrößen bzw. Zeitskalen in einem vertretbaren Zeitrahmen abdeckbar sind.

Nach erfolgreicher Equilibrierung sind die Systeme für die Durchführung verschiedenartiger virtueller Experimente vorbereitet. Insbesondere zur Bestimmung mechanischer Kennwerte (Publikation 1) sowie zur generellen Nachbildung von Verstreckprozessen, wie sie während der Kunststoffverarbeitung auftreten (Publikation 2 bis 4), sind neue Methoden zu entwickeln bzw. Abläufe zu modellieren. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Methode zur Nachbildung des Zugversuchs wird mit Daten, die über die Inhalte in Publikation 1 hinausgehen, verifiziert.

Die Erläuterungen zur Kennwertbestimmung gehen zunächst auf die Ermittlung von mechanischen Größen ein (Publikation 1). Ergänzend werden thermische Kennwerte bestimmt, die in der typischen Ingenieuranwendung von Bedeutung sind (Publikation 1 und 2). Diesen Abschnitt schließend wird eine Methode zur Bestimmung der Kristallschmelztemperatur dargestellt, die einen Einblick in die Mikrodynamik beim Schmelzvorgang erlaubt.

Final wird die Idee zur teilweisen Nachbildung des Extrusionsblasformprozesses auf mikro- bzw. mesoskopischer Ebene behandelt. Beginnend mit uniaxialen Verstreckvorgängen wird der Einfluss des Verstreckvorgangs selbst sowie von Randbedingungen während des Abkühlens auf die innere Mikrostruktur untersucht (Publikation 2). Nach dem Abkühlen und Entfall aller mechanischen Randbedingun-

gen wird das Relaxations- bzw. Schrumpfverhalten betrachtet. Die Untersuchungen werden abschließend mit biaxial verstreckten Systemen fortgeführt (Publikation 3). Hierbei werden Zustände erzeugt, die jenen beim Extrusionsblasformen am nächsten kommen. Es wird, insbesondere auch im Vergleich mit den uniaxialen Untersuchungen, dargestellt, in welcher Weise ein biaxialer Verstreckvorgang Orientierungszustände beeinflusst. Zuletzt werden nachgelagerte Kristallisationsvorgänge über einen längeren Zeitraum beobachtet (Publikation 4). Die mikroskopische Interpretation der Vorgänge gibt einen vertiefenden Einblick in das Systemverhalten nach Verstreckvorgängen.

### 6.1 Equilibrierungsprozedur

Da die etablierten Methoden nach Moreira et al. [139] bzw. Auhl et al. [140] speziell für generische Polymersysteme entwickelt worden sind, sind Anpassungen für die hier geforderte Anwendung an chemisch spezifischen Systemen notwendig. Innerhalb dieses Abschnittes sollen daher insbesondere die eigenen Überlegungen bzw. Anpassungen dargestellt werden, die in Publikation 1 nicht in diesem Detailgrad enthalten sind. Ebenfalls über die Daten in Publikation 1 hinausgehend werden für ein Beispielsystem weitere Resultate präsentiert, die die Zulässigkeit des hier gewählten Vorgehens bei der Equilibrierung belegen. Exakte technische Details wie Zeitschrittweiten, Zeitkonstanten für die verwendeten Thermostate etc. sind Publikation 1 zu entnehmen. Es sei abermals auf Anhang I verwiesen, der eine ausführlichere Darstellung der Equilibrierungsprozedur enthält.

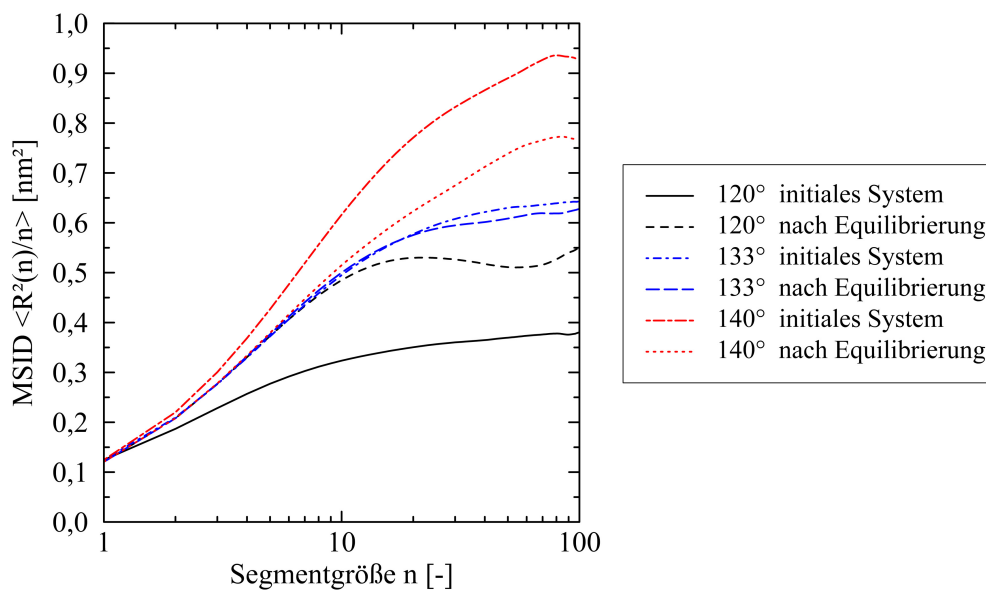
#### **Vorgenommene Anpassungen**

Moreira et al. verwenden beim Aufwärmen der zu equilibrierenden Systeme einen Regelalgorithmus, der die inneren Teilchenabstände der Ketten beeinflusst [139]. Hierdurch sollen Störungen dieser verhindert werden. Der Regelalgorithmus basiert auf der Anpassung des Cut-Off Wertes für den repulsiven Part des nicht-bindenden Potentials, welches für die übernächsten Nachbarpartikel definiert ist. Dieses ist im hier verwendeten Kraftfeld jedoch exkludiert, so dass der Algorithmus im vorliegenden Fall nicht angewendet werden kann. Darüber hinaus nutzen Moreira et al. Masterkurven die einen idealen Verlauf der inneren Abstände beschreiben. Die Masterkurven dienen somit einerseits als Sollgrößen für den erwähnten Regelalgorithmus, andererseits sind sie Vorlage bei der initialen Erstellung der Polymersysteme. Bei Annahme der Gültigkeit des Freely Rotating Chain (FRC) Modells [146] stehen Kettensteifigkeit bzw. innere Teilchenabstände über die Bindungswinkel  $\theta$  in direkter Beziehung zueinander (vgl. Gleichung I.1 und I.2). Daher kann über die Masterkur-



ven ein mittlerer Bindungswinkel ermittelt werden, der beim initialen Erstellen der Systeme genutzt werden kann, um bereits zu Beginn der Equilibrierung ein möglichst ideal aufgestelltes System zu erhalten.

Da Moreira et al. ein Vorgehen via Brute-Force zur Erzeugung der Masterkurven nutzen, ist der numerische Aufwand mit 100 Millionen Zeitschritten sehr hoch [139]. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit mit einem alternativen Ansatz gearbeitet, der sich wie folgt gestaltet: Um einen initialen Bindungswinkel für das genutzte Polyethylenmodell zu finden, werden mehrere Systeme der Größe  $1000 \times 100$  (Kettenanzahl  $M \times$  Kettenlänge  $N$ ) mittels des in Publikation 1 bzw. nachfolgend dargestellten Ablaufes equilibriert. Dies geschieht bei einer Temperatur von 500 K, da bei dieser Temperatur sichergestellt ist, dass sich die Polyethylensysteme im rein amorphen Schmelzzustand befinden. Beim initialen Setup werden für diese Systeme jeweils unterschiedliche mittlere Bindungswinkel angenommen. Die Endergebnisse der Equilibrierungsprozeduren zeigen, dass die Systeme bestrebt sind, einen Gleichgewichtszustand hinsichtlich der inneren Abstände einzunehmen (Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1** Darstellung der mittleren quadratischen inneren Abstände (MSID) für verschieden angenommene, mittlere initiale Bindungswinkel. Die Grafik zeigt sowohl die inneren Abstände, wie sie initial über den NRRW erzeugt wurden als auch nach vollständig durchlaufener Equilibrierungsprozedur. Nur für den Fall, dass sich der initial angenommene Bindungswinkel im Bereich des tatsächlich angestrebten Endzustandes des Systems befindet, ist eine erfolgreiche Equilibrierung möglich. Im vorliegenden Fall trifft dies für die Simulation mit einem Winkel von  $133^\circ$  zu. Die verwendete Systemgröße ist  $1000 \times 100$  ( $M \times N$ ) (CG3).

Es wird für initial zu groß gewählte Bindungswinkel beobachtet, dass die Ketten während der Equilibrierungsprozedur in Richtung geringerer innerer Abstände

und damit eines kleineren mittleren Bindungswinkels tendieren. Für zu kleine initiale Winkel wird umgekehrtes Verhalten ermittelt. Auch wird anhand von Abbildung 6.1 deutlich, dass eine möglichst gute Wahl des initialen Bindungswinkels Voraussetzung ist, um am Ende der Equilibrierungsprozedur eine Struktur zu erhalten, die – der Theorie folgend [146] – monoton steigend in ein Plateauniveau hinsichtlich der inneren Abstände übergeht.

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass ein initialer Bindungswinkel existiert, bei dem, wie im Ansatz von Moreira bzw. Auhl et al. erwartet, lediglich lokale Relaxation während der Equilibrierung stattfindet. Folglich bleiben die inneren Abstände der Ketten für einen bestimmten initialen Bindungswinkel und damit die globale Struktur während der gesamten Equilibrierungsprozedur nahezu unverändert. Im Rahmen von Publikation 1 wurde ein initialer Bindungswinkel von 133 Grad für das beschriebene Verfahren angenommen. Dieser Wert stellt eine gute Näherung dar, die ausreichend exakt ist, um die zu equilibrierenden Produktivsysteme initial zu erzeugen (Publikation 1, Abbildung 1 und 2). Der vollständig angewendete Equilibrierungsvorgang bringt die einzelnen Systeme in einen für die nachfolgenden Untersuchungen gut geeigneten Zustand.

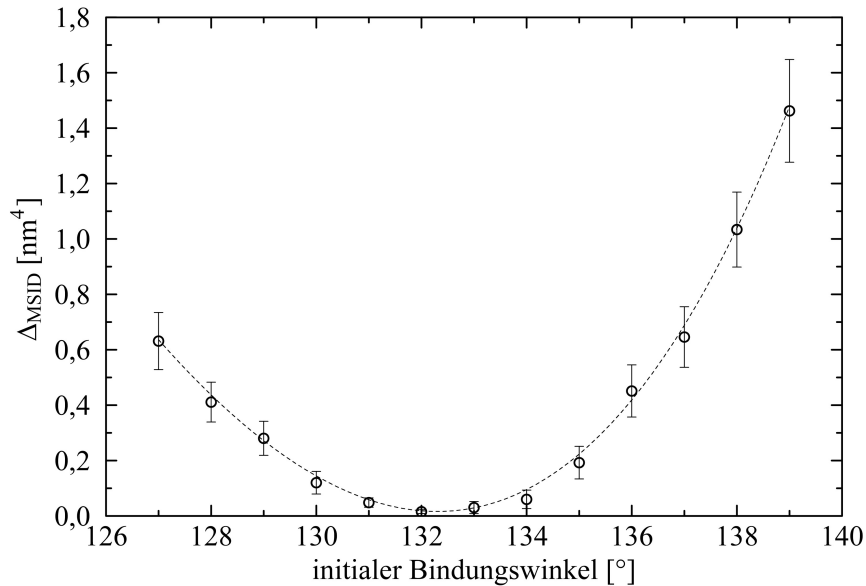
Nach Veröffentlichung von Publikation 1 sind weitere Simulationen durchgeführt worden, die die Lage des idealen Startwinkels präzisieren sollen. Ausschließlich betrachtet werden Systeme mit Vergrößerungsgrad CG3, da zum weit überwiegenden Anteil diese Systeme Inhalt der vorliegenden Arbeit sind. Für die Detailuntersuchung werden jeweils 8 Systeme der Größe  $1000 \times 100$  ( $M \times N$ ) mit initial angenommenen Bindungswinkeln zwischen  $127^\circ$  und  $139^\circ$  equilibriert. Anschließend wird die Differenz der mittleren inneren Abstände zwischen initial aufgestelltem und vollständig equilibriertem System bestimmt. Die Differenz wird gemäß Gleichung 6.1 gebildet:

$$\Delta_{\text{MSID}} = \sum_{n=1}^{n=99} \left[ \left( \frac{\langle R^2(n) \rangle}{n} \right)_{\text{initial}} - \left( \frac{\langle R^2(n) \rangle}{n} \right)_{\text{equilibriert}} \right]^2 \quad (6.1)$$

Abbildung 6.2 veranschaulicht die erhaltenen Ergebnisse. Es zeigt sich, dass für initiale Bindungswinkel im Bereich um  $132^\circ$  bzw.  $133^\circ$  tatsächlich die Abweichungen zwischen initialem und vollständig equilibriertem Zustand am geringsten sind. Ein Polynom vierten Grades beschreibt den in Abbildung 6.2 dargestellten Verlauf mit hoher Genauigkeit. Für dieses Polynom wird eine minimale Abweichung bei einem Winkel von  $132,3^\circ$  ermittelt. Folglich kann die in Publikation 1 angewandte Prozedur unter Annahme eines initialen Startwinkels von  $133^\circ$  als zulässig bestätigt werden.

Abschließend bemerkt werden muss, dass die dargestellte Herangehensweise eine Abschätzung des idealen Startwinkels darstellt. Großer Vorteil dieses Vorgehens ist

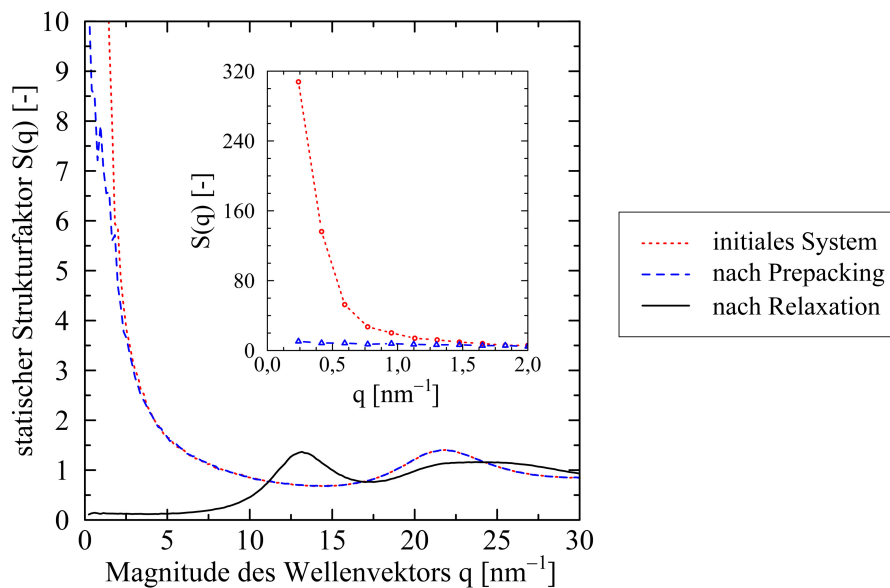
jedoch, dass mit wenigen, parallel ablaufenden Simulationen der benötigte Startwert gefunden werden kann.



**Abbildung 6.2** Darstellung der aufsummierten quadratischen Abweichungen gemäß Gleichung 6.1 über initiale Bindungswinkel zwischen  $127^\circ$  und  $139^\circ$ . Jeder Datenpunkt basiert auf 8 unabhängigen Simulationen. Es wird deutlich, dass die Abweichungen in einer Umgebung zwischen  $132^\circ$  und  $133^\circ$  Grad am geringsten sind. Die gestrichelte Linie ist ein Polynomfit (Polynom vierten Grades), welches der Anschaulichkeit dient. Das Minimum des Polynoms liegt bei  $132,3^\circ$ .

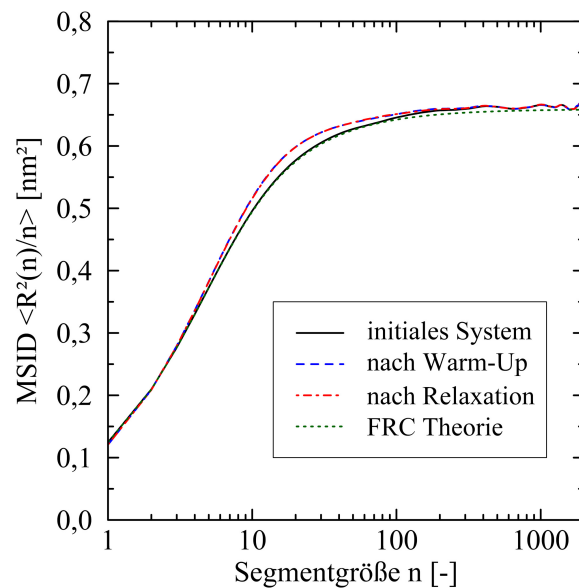
### Equilibrierung eigener Systeme

Die Systeme, die in dieser Arbeit Verwendung finden, werden alle bei einer Temperatur von 500 K equilibriert. Dies stellt sicher, dass sich die Systeme in einem vollständig amorphen Schmelzzustand befinden, der als Ausgangspunkt für alle weiteren Untersuchungen ideal geeignet ist. Unter Verwendung des diskutierten Ansatzes zur Ermittlung eines initialen Bindungswinkels können Polymersysteme bzw. die einzelnen Ketten mittels NRRW aufgestellt werden. Hierbei kann auf einen fest in ESPResSo++ implementierten Algorithmus zurückgegriffen werden. Auch der Prepacking Algorithmus von Auhl et al. [140], der der Reduzierung von lokalen Dichteunterschieden dient, kann in unveränderter Form angewendet werden, da dieser die Ketten rein als Starrkörper betrachtet. Der Erfolg des Vorgehens wird mithilfe von Abbildung 6.3 deutlich. Durch das Prepacking werden Dichteunterschiede im System signifikant gemindert. Dies wird anhand der Auswertung des statischen Strukturfaktors  $S(q)$  ersichtlich, der im Bereich für  $q \rightarrow 0$  erheblich reduziert wird. Erwartungsgemäß werden die Zustände für höhere Wellenzahlen nicht beeinflusst (vgl. [139]).



**Abbildung 6.3** Entwicklung des Verlaufs des statischen Strukturfaktors zum Ende der einzelnen Schritte der Equilibrierungsprozedur (initialer Zustand nach Erstellung der Ketten über den NRRW; Zustand nach dem Prepacking; Zustand nach Warm-Up mit anschließender Relaxation). Grundlage der Grafik ist ein System der Größe  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Die Darstellung besteht aus einer hohen Anzahl an diskreten Punkten, die nur im Insert mit Symbolen dargestellt sind. In der übrigen Grafik wird auf ein Plotten der Symbole verzichtet, da sie die Übersichtlichkeit der Darstellung erheblich stören würden.

Beim anschließenden Aufwärmen (Warm-Up) des Systems wird das LJ Potential zunächst nicht mit dem vollständig wirkenden repulsiven Anteil eingeführt (vgl. Abbildung I.1). Stattdessen wird der repulsive Anteil graduell während des Aufwärmens erhöht, um die Mikrostruktur des Systems in dieser Phase nicht zu stören. Abschließend wird das System bei nun voll wirksamen Potentialen für zunächst 100.000 Zeitschritte bei konstantem Volumen relaxiert. Danach erfolgt die endgültige Relaxation über 2.000.000 Zeitschritte unter Verwendung eines Berendsen Barostaten [141]. Abbildung 6.4 führt die Resultate dieser Prozedur auf. Das initiale System wird vom Algorithmus des NRRW in dichter Nähe zum theoretischen Verlauf gemäß FRC Modell erzeugt. Zum Ende des Warm-Up hat das System bereits seine Endstruktur erreicht. Unterschiede zum nach zusätzlicher Relaxation vollständig equilibrierten System befinden sich innerhalb der Strichstärke. Anhand der Abbildung wird deutlich, dass die FRC Theorie gut auf das hier verwendete System anwendbar ist. Lediglich in mittleren Bereichen (um ca.  $n = 20$ ) zeigen sich leicht größere Abstände als via FRC Theorie vorhergesagt. Diese Beobachtung kann für alle durchgeführten Simulationen berichtet werden.



**Abbildung 6.4** Entwicklung der mittleren quadratischen inneren Teilchenabstände (MSID) im Verlauf der Equilibrierungsprozedur (initialer Zustand nach Erstellung der Ketten via NRRW; Zustand nach dem Warm-Up; Zustand nach der Relaxation). Grundlage der Grafik ist ein System der Größe  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Zusätzlich ist der nach FRC Theorie anzunehmende Verlauf für einen mittleren Bindungswinkel von  $133^\circ$  dargestellt.

### Rechenzeiten

Bereits in diesem ersten Schritt der gesamten Simulationskette wird ein herauszuhebender kritischer Faktor deutlich, der für alle weiteren Untersuchungen streng beachtet werden muss. Aufgrund der notwendigen hohen Anzahl an zu berechnenden Zeitschritten ist bei allen Überlegungen auch die Performance des zur Verfügung stehenden Rechenclusters in Verbindung mit der verwendeten Simulationssoftware zu berücksichtigen. Im Wesentlichen stehen 50 Clusterknoten, die jeweils mit zwei Intel Xeon Gold 6130 (in Summe 32 physische Kerne, 192 GB Arbeitsspeicher) ausgestattet sind, zur Verfügung.

Auf einem Clusterknoten werden für Systeme, die aus 500.000 Superatomen bestehen, ca. 50 Stunden für das Prepacking sowie ca. 10 Tage für Warm-Up (6.500.000 Zeitschritte) mit anschließender Relaxation (2.100.000 Zeitschritte) benötigt. Diese Zeiten verdeutlichen, dass der Berechnungsaufwand der Equilibrierungsprozedur auf der verwendeten Hardware erheblich ist. In Konsequenz der beobachteten Rechenzeiten wird festgelegt, dass die genannte Systemgröße mit 500.000 Partikeln eine Obergrenze im Rahmen dieser Arbeit darstellt. Hieraus resultiert, dass eine Kettenlänge von 2000 Superatomen ebenfalls eine maximal sinnvoll untersuchbare Größe darstellt. Mit 250 Ketten bei Länge 2000 ist eine ausreichende statistische Sicherheit

gewährleistet, wie die in den folgenden Abschnitten diskutierten Ergebnisse zeigen. Weitere typische Systemgrößen ergeben sich zu  $1000 \times 500$  bzw.  $500 \times 1000$  ( $M \times N$ ).

Auf Basis dieser Feststellungen kann ebenfalls bestimmt werden, welche Zeitskalen mit den gewählten Systemgrößen bei Durchführung der angestrebten virtuellen Experimente zugänglich sind. Grundsätzlich ergibt sich eine Performance von etwa 60 Tagen Rechenzeit pro 100 ns physikalischer Zeit auf einem Clusterknoten. Bezieht man in die überschlägige Betrachtung ein, dass die angestrebten Simulationsstudien unter Variation von Parametern wie mechanischer bzw. thermischer Randbedingungen, der Kettenlänge und anderer Größen durchgeführt werden, so ergibt sich eine große Zahl an durchzuführenden Einzelsimulationen. Durch Aufteilung der Einzelsimulationen auf die zur Verfügung stehenden Clusterknoten kann unter Berücksichtigung deren Performance abgeschätzt werden, dass ein Zeitbereich von 100 bis 200 ns gut erfassbar ist. Lediglich einzelne Simulationen können über noch längere Zeiträume betrachtet werden. In Summe bedeuten die Systemgrößen bzw. Zeitskalen vertretbare Berechnungszeiten für den in dieser Arbeit geplanten Umfang.

### Zwischenfazit

Die Equilibrierungsprozedur in Anlehnung an das Vorgehen von Auhl und Moreira et al. konnte erfolgreich für die Anwendung am hier genutzten chemisch spezifischen Polyethylenkraftfeld angepasst werden. Die erzielten Ergebnisse bei Auswertung von statischem Strukturfaktor sowie der mittleren quadratischen inneren Abstände (MSID) belegen diese Schlussfolgerung deutlich. Somit zeigen die Ergebnisse außerdem, dass der Verzicht auf den von Moreira et al. eingeführten Regelalgorithmus beim Warm-Up nicht mit Nachteilen verbunden gewesen ist. Einzig die Rechenzeiten der Modelle sind im Sinne der gegebenen Rahmenbedingungen, insbesondere der Leistungsfähigkeit des zur Verfügung stehenden Rechenclusters, hoch. Vorausschauend auf die angestrebten Untersuchungen ist aber dennoch ein Zeitbereich erfassbar, der die Ermittlung von mechanischen bzw. thermischen Kennwerten erlaubt sowie Einblicke in das Relaxations- und Kristallisationsverhalten ermöglicht.

## 6.2 Ermittlung mechanischer und thermischer Kennwerte

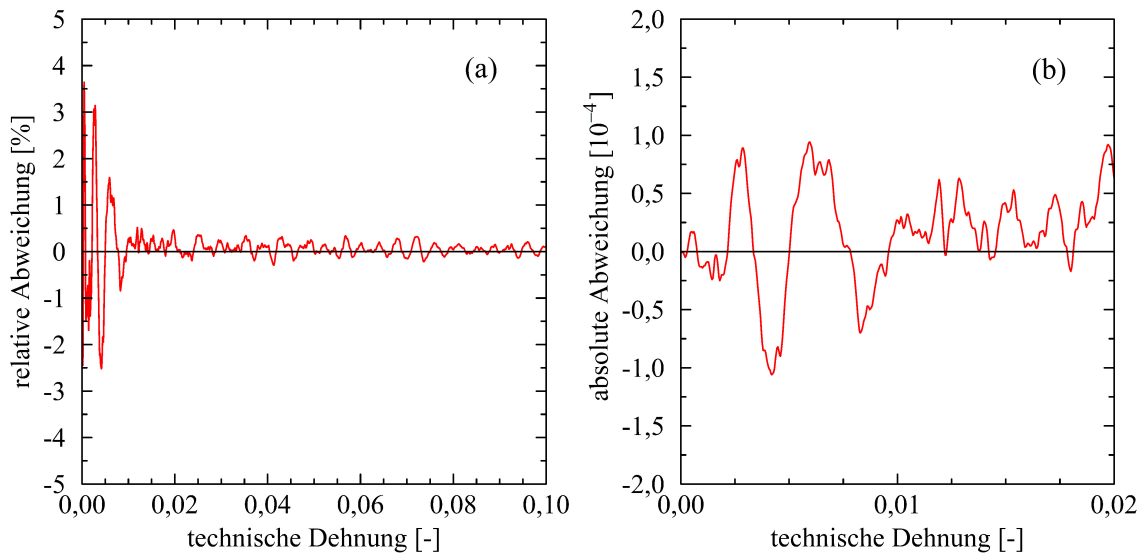
Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, wie die Polymersysteme sicher in einen equilibrierten Zustand zu überführen sind. Zu beachten ist, dass die Equilibrierung

im Schmelzzustand (500 K) stattfindet. Mit dem Ziel, mechanische und thermische Kennwerte zu ermitteln, sind als Nächstes geeignete Abläufe zu modellieren, die die Systeme einerseits einem Abkühlvorgang unterziehen und andererseits mechanischen Belastungen aussetzen. Die ermittelten Kennwerte dienen dazu, die Fähigkeiten der vergrößerten MD Simulation bzw. des verwendeten Kraftfeldes zu testen, indem Vergleiche zu experimentellen Werten herangezogen werden.

### Prozeduren

Ein geeignetes Vorgehen zur Simulation von Abkühlvorgängen ist über den Einsatz eines der in der MD Simulation etablierten Thermostate sichergestellt. In Verbindung mit einem gleichzeitig verwendeten Barostaten wird das temperaturabhängige Ausdehnungsverhalten der Systeme zugänglich gemacht. Festzulegen ist lediglich eine Abkühlrate, die so zu wählen ist, dass Rechenzeiten in vertretbarem Rahmen bleiben, aber dennoch aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden.

Zur Ermittlung mechanischer Kennwerte wird der einachsige Zugversuch auf Mikroebene nachmodelliert. Zu diesem Zweck ist die Möglichkeit zu schaffen, die Simulationsbox dehnratenabhängig uniaxial zu verformen. Eine entsprechende Funktion ist in ESPResSo++ nicht implementiert. Um zunächst nicht den Programmcode selbst modifizieren zu müssen, wird ein Regelalgorithmus entworfen, der in die zur Simulation genutzten Python Skripte integriert wird. Dieses Vorgehen bietet sich an, da alle Simulationen, die mit ESPResSo++ durchgeführt werden, über einfach zu handhabende Python Skripte gesteuert werden. Grundidee ist der Einsatz eines anisotropen (Berendsen) Barostaten, der in Zugrichtung so geregelt wird, dass die Simulationsbox passend zur gewünschten Dehnrate kontinuierlich verstreckt wird. Der genaue Aufbau des Regelalgorithmus ist in Publikation 1 dargestellt. In Ergänzung zeigt Abbildung 6.5 das typische Verhalten des Regelalgorithmus mit Bezug zu dessen Genauigkeit. Es zeigt sich, dass die Regelung in der Lage ist, die Simulationsbox wie angestrebt zu verformen. Differenzen zwischen tatsächlichem und vorgegebenem Dehnungswert sind äußerst gering. Lediglich zu Beginn des simulierten Zugversuchs existieren Abweichungen, die für das betrachtete Beispiel bis zu 3,7% betragen. Eine Inspektion aller durchgeführten Zugversuche ergibt, dass Abweichungen für große Systeme (bestehend aus 500.000 Partikeln) generell unter 5% liegen. Anschließend fallen diese rasch auf ein Maß deutlich unter 1%. Leicht erhöhte Abweichungen des tatsächlichen vom vorgegebenen Dehnungswert sind zu Beginn der Simulation zu erwarten, da der zu regelnde Dehnungswert  $\epsilon$  initial extrem klein ist ( $\epsilon \rightarrow 0$ ). Mit Blick auf die Abbildbarkeit des globalen Spannungs-Dehnungs-Verhaltens wird das Maß an Abweichungen, die durch den Algorithmus verursacht werden, als sehr gering eingestuft.



**Abbildung 6.5** Typische Abweichungen des aktuellen Dehnungswertes der Simulationsbox vom Sollwert der Dehnung bei Einsatz des Regelalgorithmus. Das Beispiel zeigt repräsentative Daten einer Simulation mit Größe  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3) bei einer Dehnrates von  $10^6 \text{ s}^{-1}$ . Die Grafik verdeutlicht, dass relative Abweichungen (a) lediglich bei minimal einzustellenden Dehnungswerten zu Beginn der Simulation leicht erhöht sind. Absolute Abweichungen (b) sind generell auf sehr geringem Niveau, auch bei extrem kleinen Dehnungswerten. Grafik (a) besteht aus 2500 Datenpunkten, Grafik (b) aus 500 Datenpunkten.

Abschließend muss kritisch angemerkt werden, dass die beschriebene Routine die Bestimmung eines Satzes an Regelparametern für jeden durchzuführenden Zugversuch benötigt. Die Bestimmung ist mit wenigen, extrem kurzen Testsimulationen, die den Bereich der maximal zu erwartenden relativen Abweichungen bzgl. der Dehnung abdecken (vgl. Abbildung 6.5(a)), zwar möglich, aber dennoch mit Aufwand verbunden. Infolgedessen wird deutlich, dass dieser erste Ansatz zur Nachbildung von Zugversuchen mittels ESPResSo++ eine suboptimale Lösung zur Erreichung des eigentlichen Zieles darstellt. Es wird nicht die tatsächlich zu kontrollierende Größe, die Boxlänge, definiert verändert, sondern ein Umweg über den verwendeten Barostaten und den zusätzlichen Regelalgorithmus genommen. Aus diesem Grunde wird ein zweites Vorgehen zur dehnratenabhängigen Verformung der Simulationsbox eingeführt. Hierzu wird der ESPResSo++ Programmcode (Sprache: C++) erweitert, so dass die Boxlänge direkt variiert werden kann. Mit Blick auf komplexere Untersuchungen wird der Programmcode so umgesetzt, dass Systeme nicht nur uniaxial, sondern zusätzlich biaxial verstreckt werden können. Dieser Ansatz stellt eine technisch betrachtet ideale Lösung dar. Die somit erheblich verbesserte Variante zur Verformung der Simulationsbox kommt bei der Untersuchung des Kristallisations- und Relaxationsverhaltens der Polymersysteme (Publikation 2 bis 4 bzw. Abschnitt 6.3) zur Anwendung.



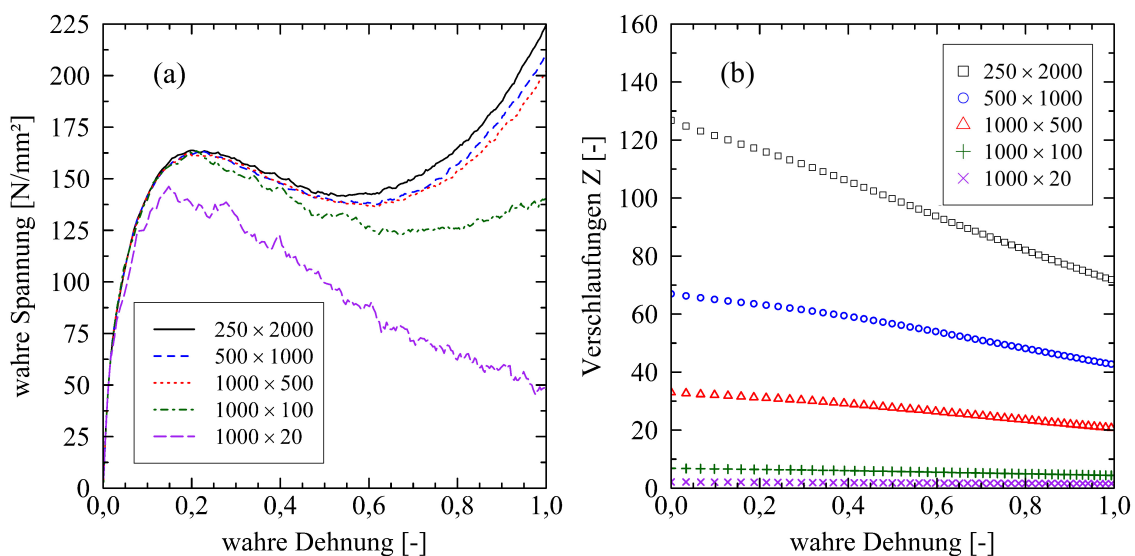
### Mechanische Kennwerte

Die Bestimmung mechanischer Kennwerte beruht auf Größen, die mittels des standardisierten Zugversuchs ermittelbar sind. Qualitativ werden hinsichtlich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens Ergebnisse erzielt, die dem eines typischen Polyethylens gleichen. Der linear-elastische Bereich, gefolgt von einem Maximum, welches in zugehöriger DIN EN ISO 527 Norm als Streckspannung bzw. Streckdehnung definiert ist, wird abgebildet. Ebenso werden Effekte von Dehnungsent- und Dehnungsverfestigung ersichtlich. Herauszuheben ist hierbei, dass die Ausbildung einer klar erkennbaren Streckspannung abhängig von der Dehnrate ist. Diese ist lediglich bei einer Dehnrate von  $10^8 \text{ s}^{-1}$  in den Ergebnissen sichtbar. Hier wird das zu erwartende zäh-harte Verhalten von Polyethylen abgebildet. Bei niedrigeren Dehnraten entfällt der Hochpunkt in der Spannungs-Dehnungs-Kurve, so dass das dargestellte Verhalten eher als weich interpretiert werden kann (Abbildung 8 in Publikation 1). Diese Änderung bzgl. des dehnratenabhängigen Verhaltens wird in anderen Untersuchungen analog beobachtet [147].

Das Spannungs- bzw. Steifigkeitsniveau bei niedrigster Dehnrate ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) und Raumtemperatur befindet sich in einer Größenordnung, die nahe am experimentell ermittelten Wert liegt. Für das langkettigste System ( $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3)) ergibt sich ein E-Modul von  $399,4 \pm 15,2 \text{ N/mm}^2$  sowie eine Streckspannung von  $23,9 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$ . Eigene Untersuchungen an aus Blasformteilen entnommenen Probekörpern des Typs 5B (vgl. DIN EN ISO 527) ergeben Werte von  $612 \pm 5,2 \text{ N/mm}^2$  bzw.  $18,7 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$  (Dehnrate:  $0,05 \text{ min}^{-1}$ ; Materialtype: Lupolen 4261A (Hersteller: LyondellBasell Industries)). Diese Werte suggerieren zunächst eine gute Nähe zum Experiment, jedoch muss angemerkt werden, dass die Zunahme des E-Moduls mit steigender Dehnrate gegenüber dem Experiment erheblich extremer ist. Während im Experiment bei einer Erhöhung der Dehnrate um zwei Größenordnungen der E-Modul lediglich um etwa den Faktor 1,5 zunimmt (Dehnraten:  $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) [148], zeigen die Simulationsergebnisse eine Zunahme von ca. Faktor 9 (Dehnraten:  $10^6 \text{ s}^{-1}$  und  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Ähnliche Verhältnisse können für die Streckspannung berichtet werden. Während sich diese auf experimenteller Seite bei Erhöhung der Dehnrate von  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  auf  $10^3 \text{ s}^{-1}$  lediglich etwa verdoppelt [149], nimmt der mittels Simulation berechnete Wert um etwa den Faktor 6,8 zu (bei Erhöhung der Dehnrate von  $10^6 \text{ s}^{-1}$  auf  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Dies verdeutlicht, auf welchen extremen Zeit- respektive Geschwindigkeitsskalen die virtuellen Zugversuche durchgeführt werden.

Die ermittelten Kennwerte zeigen – in unterschiedlichem Maße – Abhängigkeiten von der Kettenlänge. Es gelingt Untergrenzen hinsichtlich der Kettenlänge aufzuzeigen, unterhalb derer kein polymerhaftes Verhalten mehr beobachtet werden kann.

Unterhalb von  $N = 100$  bzw. 20 ist insbesondere das Maß an Verschlaufungen der Ketten miteinander zu gering, um den typischerweise im makroskopischen Experiment beobachteten Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve abzubilden. Dies wird anhand von Abbildung 6.6 deutlich, die das niedrige Niveau an Verschlaufungen pro Kette (Abbildung 6.6(b)) für die Kettenlängen  $N = 100$  und 20 darstellt. Hierbei wird die Anzahl an Verschlaufungen pro Kette  $Z$  über die Primitive Path Analyse (PPA) nach Everaers et al. [150] ermittelt. Im Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve (Abbildung 6.6(a)) wird erkennbar, dass mit zunehmender Dehnung das Spannungsniveau in den kurz-kettigen Systemen frühzeitig abfällt.



**Abbildung 6.6** Spannungs-Dehnungs-Kurven (a) für Systeme unterschiedlicher Größe und Kettenlänge ( $M \times N$ ; CG3; 293,15 K;  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Grafik (b) stellt die Verschlaufungen pro Kette  $Z$  über der wahren Dehnung für die in (a) aufgeführten Systeme dar.

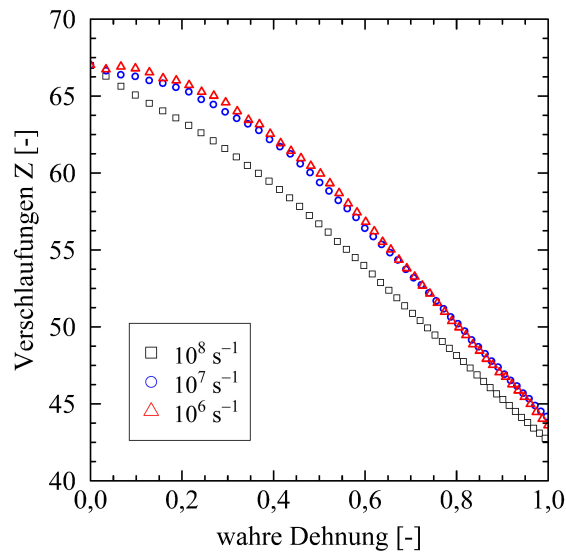
Für die gewählte längste Kettenlänge ( $N = 2000$ ) kann insbesondere hinsichtlich E-Modul und Streckspannung vom Erreichen eines Plateauniveaus ausgegangen werden, bei dem mit zunehmender Kettenlänge lediglich eine geringfügige Zunahme der jeweiligen Größe zu erwarten ist (Publikation 1, Abbildung 10). Resultate bezüglich Querkontraktionszahl und Spannung bei einer Dehnung von 100 % befinden sich in der Nähe eines jeweilig erwartbaren Plateaus. Hier ist lediglich von geringfügigen Änderungen mit zunehmender Kettenlänge auszugehen.

Interessant ist die Adaption des CG2\* Kraftfeldes mit Blick auf die hier durchgeführten Untersuchungen. Die eigene Anpassung der Kraftfeldkonstanten  $K_\theta$  auf einen Wert von 65,0 kJ/mol zeigt hoch signifikante Einflüsse dieses Parameters auf die Ergebnisse. Der ursprünglich von Eichenberger [130] ermittelte Wert (23,3 kJ/mol) hat sowohl hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften als auch mit Bezug zum

thermischen Verhalten (vgl. nachfolgender Paragraph) negative Auswirkungen. So führt der niedrige Originalwert von Eichenberger zu einem vergleichsweise deutlich zu gering ausgeprägten Dehnungsverfestigungsverhalten (Publikation 1, Abbildung 9). Der Vergleich mit dem angepassten Kraftfeld zeigt eindringlich den Einfluss eines zu weich angenommenen Winkelpotentials.

Von mäßiger Qualität wird das temperaturabhängige mechanische Verhalten abgebildet. Veränderungen im Spannungs-Dehnungs-Verhalten sind im untersuchten Temperaturbereich experimentell deutlich extremer zu erwarten, als es über die Simulationsmodelle ersichtlich wird [151, 152]. Lediglich eine leichte Parallelverschiebung entlang der  $y$ -Achse ist im Simulationsmodell zu beobachten (Publikation 1, Abbildung 7). An diesem Punkt wird deutlich, dass Kraftfelder – insbesondere, wenn diese vergrößert sind – für Detailuntersuchungen von temperaturabhängigen Effekten spezifisch zugeschnitten sein müssen. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass die sehr hohe Dehnrate im simulierten Zugversuch den Einfluss variierender Temperaturen deutlich überlagert.

Eine Interpretation des dokumentierten Spannungs-Dehnungs-Verhaltens ist über die Betrachtung der Mikrostruktur im Detail möglich. Für Ketten in Systemen mit sehr kurzer Kettenlänge ( $N \leq 100$ ) ergibt sich, dass diese während des Dehnvorgangs dazu tendieren als Ganzes voneinander separiert zu werden. Dies wird einerseits am niedrigen Niveau an Verschlaufungen der Ketten (Abbildung 6.6(b)) sowie andererseits am geringeren Maß an Orientierungen (Publikation 1, Abbildung 12) deutlich. Auch unterschiedliches mechanisches Verhalten bei variierender Dehnrate wird mikromechanisch interpretierbar. Hohe Dehnraten resultieren in starken lokalen Orientierungen von Kettensegmenten in Belastungsrichtung. Gleichzeitig bleibt einzelnen Ketten global (interpretiert über das Verhalten der End-zu-End Vektoren) wenig Zeit für stärkere Orientierungsvorgänge (Publikation 1, Abbildung 14). Ähnliche Zusammenhänge werden für das Entschlaufungsverhalten beobachtbar (Abbildung 6.7). Ersichtlich wird insbesondere, dass das Entschlaufungsverhalten entscheidend für die Herausbildung einer klar definierten Streckspannung bei einer Dehnrate von  $10^8 \text{ s}^{-1}$  ist. Bei dieser Dehnrate entschlaufen die Ketten zu einem früheren Zeitpunkt besonders stark, so dass infolgedessen das bereits beschriebene Absinken der Zugspannung nach dem Erreichen der Streckspannung beobachtet wird (Abbildung 6.6(a)).



**Abbildung 6.7** Entwicklung der Anzahl von Verschlaufungen pro Kette  $Z$  während des Zugversuchs bei unterschiedlichen Dehnraten. Die Systemgröße ist  $500 \times 1000$  ( $M \times N$ ; CG3; 293,15 K). Für die Dehnrates von  $10^8 \text{ s}^{-1}$  fällt die Anzahl an Verschlaufungen pro Kette gegenüber langsameren Dehnraten frühzeitig ab. Im Unterschied zu der Darstellung in Publikation 1 (Abbildung 15) wird in der hier aufgeführten Abbildung das Maß an Verschlaufungen via PPA bestimmt.

Die Interpretation der Vorgänge beim Auftreten einer klaren Streckspannung in der Spannungs-Dehnungs-Kurve ist über verschiedene theoretische Modelle möglich [153, 154]. Gemein ist diesen Modellen, dass einhergehend mit der Dehnungsentfestigung spannungsinduzierte Beschleunigung der Kettendynamik in der amorphen Phase stattfindet. In diesem Sinne können auch die in der Simulation festgestellten Effekte, die aufgrund von höherer Beweglichkeit der Ketten in Folge des Entschlaufens auftreten, verstanden werden.

### Thermische Kennwerte

Die Analyse thermischer Kennwerte bestätigt die grundsätzliche Tauglichkeit der verwendeten Polyethylenkraftfelder. Sowohl der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (Coefficient of Thermal Expansion (CTE)) wie auch die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) befinden sich in Regionen, die gut mit dem Experiment übereinstimmen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (vgl. Tabelle 4 in Publikation 1) liegt dabei über alle Kettenlängen und Vergrößerungsgrade hinweg innerhalb des Spektrums der experimentellen Ergebnisse. Abgesehen von den Resultaten für das CG4 Kraftfeld sind die einzelnen Werte äußerst dicht beieinander. Generell ergeben die Ergebnisse für das CG4 Kraftfeld über alle Kettenlängen hinweg ca. 8% niedrigere Werte als jene, die für das CG2 bzw. CG3 Kraftfeld berechnet werden.

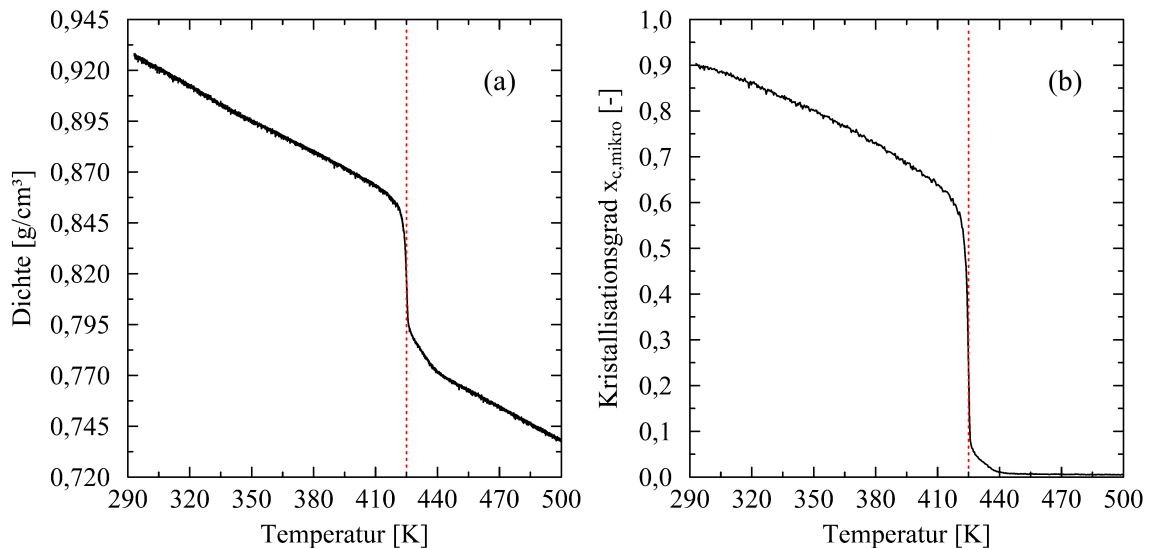
Mit Blick auf die Glasübergangstemperatur fallen die Werte des CG4 Kraft-

feldes erneut gegenüber den anderen inspizierten Kraftfeldern auf. In diesem Falle wird die Glasübergangstemperatur mit Werten zwischen  $230 \pm 1 \text{ K}$  und  $235 \pm 3 \text{ K}$  auch gegenüber dem Experiment ( $195 \pm 10 \text{ K}$  [155]) deutlich abweichend ermittelt. Herauszuheben sind zusätzlich die Resultate für das CG2 Kraftfeld, welches – analog zu den Feststellungen hinsichtlich der mechanischen Kennwerte – Ergebnisse von wenig sinnvoller Qualität erzeugt. So wird die Glasübergangstemperatur mit  $115 \pm 2 \text{ K}$  (System:  $250 \times 2000 (M \times N)$ ) mit einer erheblichen Abweichung zum Experiment bestimmt. Das angepasste CG2\* Kraftfeld hingegen reproduziert, ebenso wie das CG3 Kraftfeld, die Glasübergangstemperatur in einem über alle Kettenlängen hinweg stabilen Bereich, der nahe am experimentell ermittelten Wert liegt ( $201 \pm 5 \text{ K} \leq T_{g,CG2^*} \leq 207 \pm 9 \text{ K}$ ;  $209 \pm 3 \text{ K} \leq T_{g,CG3} \leq 210 \pm 3 \text{ K}$  (vgl. Tabelle 3 in Publikation 1)).

Im Rahmen der Diskussion von thermischen Kennwerten kann auch das temperaturabhängige Kristallisationsverhalten betrachtet werden. Wie weiterführende Untersuchungen belegen, bringen die uniaxialen Verstreckvorgänge die Systeme in einen Zustand, der Kristallisationsvorgänge beschleunigend initiiert (vgl. Publikation 2 bis 4). Grund dafür ist die stark parallele Ausrichtung von Kettensegmenten in jeweilige Verstreckrichtung. Dieser Zustand kann beim Abkühlen der Systeme aus dem Schmelzezustand genutzt werden, um Kristallisationsvorgänge in ihrem Anfangsstadium zu beobachten. Hierzu wird das zuvor verstreckte System auf die gewünschte Zieltemperatur abgekühlt. Kurz nach dem Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur ist es möglich, in einem lediglich 20 ns langen Zeitbereich eine initiale Kristallisationsrate abzuschätzen (vgl. Publikation 2, Abbildung 10). Die entwickelte Methodik ist dazu geeignet, die Kristallisationstemperatur beim Abkühlvorgang aus der Schmelze ( $T_{c,on}$ ) zu bestimmen. Der ermittelte Wert von 375,65 K stimmt für ein beispielhaft analysiertes System ( $250 \times 2000 (M \times N)$  (CG3)) mit guter Genauigkeit mit dem Experiment ( $\approx 379 \text{ K}$  [156]) überein. Eingeschränkte Aussagekraft haben Modell bzw. Methodik hinsichtlich der Bestimmung der Temperatur, bei der die Kristallisation mit maximaler Geschwindigkeit abläuft. Die experimentell ermittelte Temperatur [157] wird mit einer Abweichung von ca. 70 K deutlich unterschätzt.

In Ergänzung zu den Resultaten, die in den einzelnen Veröffentlichungen dargestellt worden sind, wird das Schmelzverhalten von Kristallen untersucht. Hierzu werden linear gestreckte Ketten in einem orthorhombischen Gitter aufgestellt. Diese Struktur wird im Experiment in Proben, die unter mechanischer Spannung abgekühlt worden sind, beobachtet [158]. Dies entspricht dem Zustand, wie er in den hier verstreckten Systemen auftritt. Zur Bestimmung der Kristallschmelztemperatur ( $T_{melt}$ ) werden Systeme der Größe  $2040 \times 100 (M \times N)$  (CG3) genutzt. Die

Kettenlänge von 100 Superatomen (entspricht  $300 \text{ CH}_n$  Einheiten) garantiert hierbei eine stabile, störungsfreie innere Struktur des Kristalls. Herauszuheben ist, dass die Systeme so aufgestellt werden, dass sich in Orientierungsrichtung der Ketten jeweils zwei Ketten hintereinander in der Box befinden. Dies verhindert, dass aufgrund der periodischen Randbedingungen Ketten mit sich selbst interagieren. Zusätzlich sind die Kettenenden durch einen Zufallsalgorithmus statistisch in der Box verteilt, so dass eine ungewollte örtliche Konzentration von Kettenenden vermieden wird. Die Equilibrierung der Produktivsysteme erfolgt analog zu dem in Publikation 2 dargestellten Vorgehen. Der simulierte Aufheizprozess startet bei  $293,15 \text{ K}$ . Verwendet werden Heizraten im Bereich zwischen  $0,625 \text{ K/ns}$  und  $4 \text{ K/ns}$ . Die Kristallisationstemperatur wird anhand des Wendepunktes im Verlauf der Dichte über der Temperatur ermittelt (Abbildung 6.8).

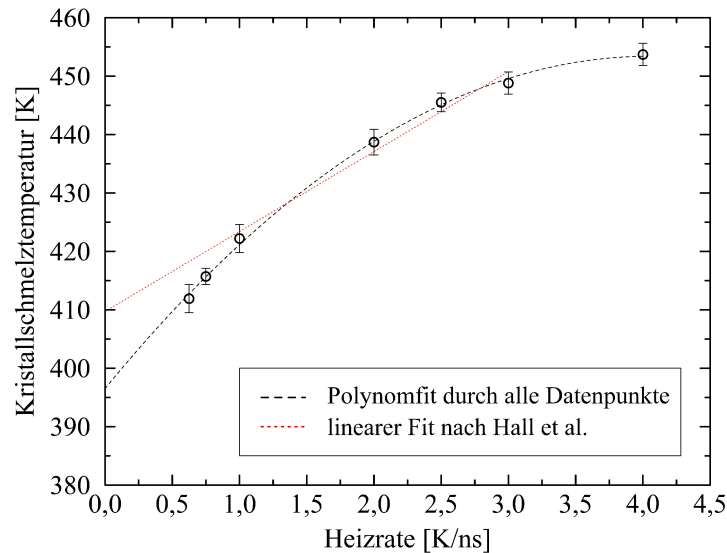


**Abbildung 6.8** Plot der Dichte (a) sowie des Kristallisationsgrades (b) über der Temperatur während des Aufheizprozesses für ein repräsentatives System (Größe:  $2040 \times 100$  ( $M \times N$ )) (CG3). Die Kristallschmelztemperatur wird über den Wendepunkt im Verlauf der Dichte bestimmt (rote Linie). Der in (b) dargestellte Kristallisationsgrad  $x_{c,\text{mikro}}$  basiert auf dem eigenen mikroskopischen Kriterium (siehe Publikation 2). Da bei Anwendung dieses Kriteriums die offenen Kettenenden nicht streng als kristallin bewertet werden, liegt der Kristallisationsgrad zu Beginn der Simulation bei einem Wert von ca. 0,9. In Grafik (b) ist zwecks Anschaulichkeit die anhand von Grafik (a) bestimmte Kristallschmelztemperatur ebenfalls eingezeichnet.

Die Resultate ergeben, dass die Kristallschmelztemperatur über die Aufheizprozedur darstellbar ist. Der Verlauf der Dichte über der Temperatur (Abbildung 6.8(a)) entspricht qualitativ sehr gut dem experimentell erwartbaren Verhalten [159]. Ein klarer Sprung der Dichte ist beim Aufschmelzen des Kristalls ersichtlich. Dieser Beobachtung folgend verhält sich der Kristallisationsgrad  $x_{c,\text{mikro}}$  (Abbildung 6.8(b)),

der auf Grundlage des eigenen, mikroskopischen Kriteriums (siehe Publikation 2) ermittelt wird. Eine Inspektion der Trajektorie des Systems zeigt, dass der Kristall im Moment des Schmelzens quasi instantan vollständig in den amorphen Zustand übergeht (vgl. Abbildung II.1).

Mit Bezug zum Einfluss der Heizrate wird festgestellt, dass ein Zusammenhang zwischen Heizrate und ermittelter Schmelztemperatur existiert, der mit einem Polynom zweiten Grades approximiert werden kann (Abbildung 6.9). Extrapoliert man die Modellwerte des Polynoms für eine Heizrate gegen 0, so kann eine Kristallschmelztemperatur abgeschätzt werden, die mit experimentellen Werten vergleichbar ist. Hierbei wird über das verwendete Regressionsmodell ein Wert von  $396,5 \pm 1,1$  K (95 % Konfidenzintervall) ermittelt. Auf experimenteller Seite geben Ungar et al. [160] für Ketten mit einer vergleichbaren Länge von 294  $\text{CH}_n$  Einheiten eine Kristallschmelztemperatur von  $403,6 \pm 0,3$  K an. Für Polyethylen liegen experimentelle Werte laut Weeks [161] zwischen 407 K und 410 K. Über Fast-Scan Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmte Werte bei einer Kühlrate von 10 K/ms ergeben sich zu ca. 408 K [156]. Die mit eigenen Simulationen ermittelten Werte befinden sich somit dicht bei den experimentellen Werten, insbesondere mit Blick auf eine vergleichbare Kettenlänge.



**Abbildung 6.9** Darstellung der Kristallschmelztemperatur in Abhängigkeit der Heizrate. Die verwendete Systemgröße ist  $2040 \times 100$  ( $M \times N$ ) (CG3). Jedem Datenpunkt liegen 10 unabhängig equilibrierte und aufgeheizte Systeme zugrunde. Dargestellt ist zusätzlich ein Polynomfit (2. Grades) für alle in der Grafik enthaltenen Datenpunkte. Der für eine Kühlrate gegen 0 extrapolierte Schnittpunkt mit der y-Achse ergibt sich zu 396,5 K. Darüber hinaus enthält die Grafik in Anlehnung an Hall et al. [82] einen linearen Fit für die Datenpunkte bei Heizraten zwischen 1,0 K/ns und 3,0 K/ns. Der hier ebenfalls extrapolierte Schnittpunkt mit der y-Achse liegt bei 409,5 K.

Ähnliche Ergebnisse werden von Hall et al. [82] unter Verwendung eines ebenfalls mesoskaligen Modells (CG MD) für kurzkettinge Systeme ( $C_{171}H_{244}$ ) beobachtet. Aus den von Hall et al. ermittelten Daten ergibt sich ein linear anzunehmender Zusammenhang zwischen Heizrate und Schmelztemperatur. Eine durchgeführte Extrapolation des Modells für Heizraten gegen 0 führt laut Hall et al. zu einem Wert von  $448,5 \pm 0,5$  K. Dieser liegt deutlich oberhalb des aus dem Experiment zu erwartenden Resultats, das sich in einem Bereich von knapp unter 400 K befindet [160].

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte können zu Vergleichszwecken ebenfalls für die von Hall et al. untersuchten Heizraten (1; 2; 2,5; 3 K/ns)<sup>1</sup> ausgewertet werden. Unter der Annahme bzw. Extrapolation eines linearen Modells ergibt sich eine Kristallschmelztemperatur von  $409,5 \pm 3,3$  K (95 % Konfidenzintervall). Es muss jedoch angemerkt werden, dass die eigenen Daten auch für diesen engeren Heizratenbereich auf einen quadratisch statt linear zu approximierenden Zusammenhang schließen lassen. Ergänzende Resultate mit Bezug zu Vorgängen des Kristallschmelzens sind in Anhang II dargestellt.

### Zwischenfazit

Dieser Abschnitt diene zunächst der Darstellung der Methodenentwicklung innerhalb der von ESPResSo++ gegebenen Möglichkeiten. Der rein über Python Skripte realisierte Zugversuch mit ESPResSo++ ist mit hoher Genauigkeit bzgl. kontinuierlicher Dehnung der Systeme durchführbar. Die notwendige Ermittlung von Regelparametern schränkt die praktische Anwendung jedoch ein. Abseits der simulierten Zugversuche (Publikation 1) wird daher auf die in den ESPResSo++ Programmcode implementierte Methode der direkten Verformung der Simulationsbox zurückgegriffen.

Mit Blick auf die unterschiedlich vergrößerten Kraftfelder bildet das CG3 Kraftfeld die verschiedenen untersuchten Observablen mit der besten Näherung zu experimentellen Werten ab. Aus diesem Grunde werden ausschließlich Ergebnisse auf Basis dieses Kraftfeldes zusammenfassend bewertet. Hierin begründet sich ebenfalls die Entscheidung – im Vorgriff auf die nachfolgenden Kapitel – ausschließlich Resultate auf Grundlage des CG3 Kraftfeldes zu betrachten. Die Bestimmung von mechanischen Kennwerten, in grober Annäherung an den nach Norm definierten Zugversuch, gelingt qualitativ sehr gut. Auch quantitativ liegen die via MD Simulation ermittel-

---

<sup>1</sup>Hall et al. [82] skalieren die Zeitskala ihres vergrößerten Modells über die Ermittlung des Selbstdiffusionskoeffizienten. Dieser wird mit einem experimentellen Vergleichswert [162] ins Verhältnis gesetzt, so dass eine quantitative Abschätzung der beschleunigten Dynamik des vergrößerten Systems möglich ist. Die in der vorliegenden Arbeit aufgeführten Werte von Hall et al. sind zu Vergleichszwecken ohne den Skalierungsfaktor angegeben.



ten Werte bei niedrigster angewendeter Dehnrage in einer Größenordnung, die mit dem Realexperiment übereinstimmt.

Kritisch muss allerdings gesehen werden, dass die untersuchten Systeme, im Gegensatz zu realem Polyethylen, in rein amorphem Zustand sind. Für teilkristallines Polyethylen werden erwartete Zusammenhänge aus mikromechanischer Perspektive signifikant komplexer, da neben dem Verhalten rein kristalliner bzw. rein amorpher Bereiche auch das Verhalten von Übergängen zwischen den beiden Phasen (Tie Moleküle) detailliert zu bewerten ist [163, 164]. Zusätzlich ist die angewendete Dehnrage in der Simulation um Größenordnungen höher als im Realexperiment. Aus diesen Einschränkungen folgt, dass die Ergebnisse des Zugversuchs quantitativ nicht direkt dazu geeignet sind, auf makroskopische Verhältnisse übertragen zu werden.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient, Glasübergangstemperatur und Kristallisationstemperatur beim Abkühlen aus der Schmelze liegen nahe bis sehr nahe an den experimentellen Werten. Auch die Kristallschmelztemperatur wird unter Verwendung der genutzten initialen Kristallstruktur in guter Übereinstimmung mit dem Experiment bzw. aus der Theorie zu erwartenden Werten bestimmt. Tabelle 6.1 fasst die ermittelten Kennwerte mit zugehörigen experimentellen Resultaten zusammen.

**Tabelle 6.1** Übersicht der mittels Simulation ermittelten thermischen Kennwerte. Korrespondierende experimentell bestimmte Werte sind zum Vergleich aufgeführt.

	CTE [ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ]	$T_g$ [K]	$T_{c,on}$ [K]	$T_{melt}$ [K]
sim.	$^1 2,015 \pm 0,013$	$210 \pm 3$	375,65	$^6 396,5 \pm 1,1$
exp.	$^2 0,95 \pm 0,05$ [38] $^3 2,19 \pm 0,03$ [38]	$195 \pm 10$ [155]	$^4 379$ [156] $^5 393,75 \dots 389,65$ [165]	$^7 403,6 \pm 0,3$ [160]

<sup>1</sup>ermittelt im Abkühlvorgang von 333,15 K auf 273,15 K; <sup>2</sup>spritzgegossene Probe, Temperaturbereich: 298,15 K bis 328,15 K, ermittelt quer zu Einspritzrichtung; <sup>3</sup>spritzgegossene Probe, Temperaturbereich: 333,15 K bis 373,15 K, ermittelt in Einspritzrichtung; <sup>4</sup>Fast-Scan DSC, Kühlrate: 1200 K/s; <sup>5</sup>Kühlrate: 2,5 K/min bis 20 K/min; <sup>6</sup>Kettenlänge: 100 Superatome (entspricht 300 CH<sub>n</sub> Einheiten); <sup>7</sup>Kettenlänge: 294 CH<sub>n</sub> Einheiten

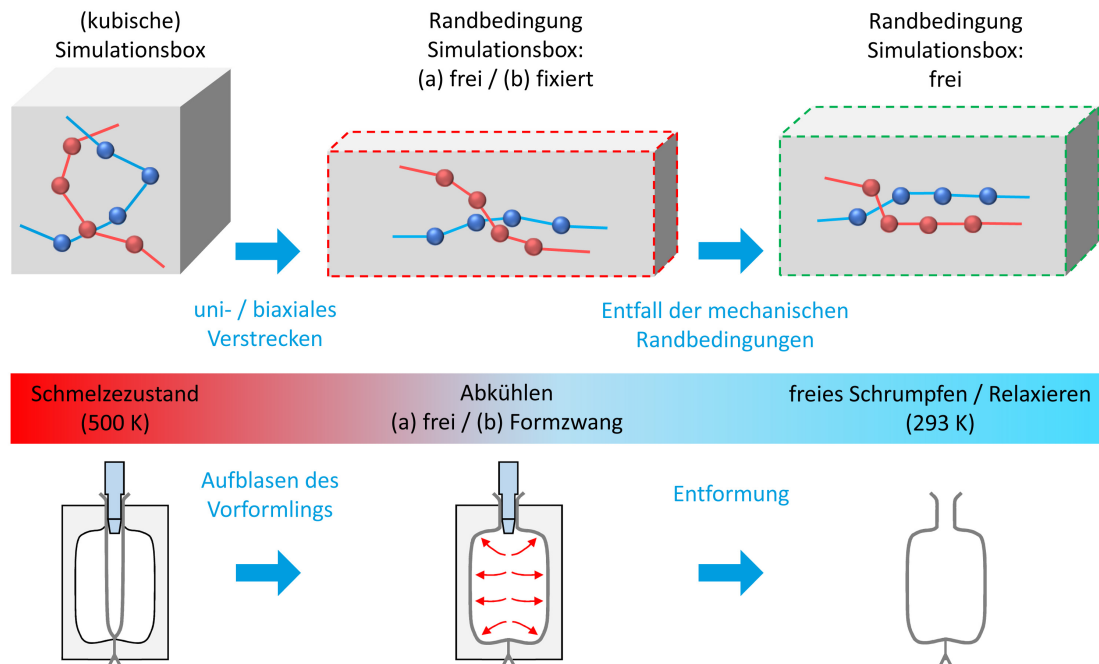
Abschließend kann festgestellt werden, dass das einfach gehaltene Kraftfeld nicht vollumfänglich in der Lage ist, alle hier untersuchten Observablen mit hoher Genauigkeit abzubilden. Da das Kraftfeld nicht hinsichtlich der hier untersuchten Größen spezifisch optimiert ist, ist dies auch nicht zu erwarten. Aufgrund der generell guten Abbildung verschiedener Eigenschaften von Polyethylen erweist sich das Kraftfeld in jedem Falle für die weiteren mikromechanischen Untersuchungen als geeignet.

## 6.3 Effekte von Verstreckvorgängen in der Schmelze auf die Mikrostruktur

Verstreckvorgänge, wie bereits im Rahmen der simulierten Zugversuche diskutiert, haben direkte Auswirkungen auf die mikroskopische Struktur der (erstarrten) Schmelze. Umgekehrt hat beispielsweise das Maß an Verschlaufungen von Polymerketten Einfluss auf das beobachtbare Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Diese Zusammenhänge sind im vorangegangenen Abschnitt an vollständig amorphen Polyethylensystemen bei Raumtemperatur untersucht worden. Um sich darüber hinaus Zuständen, wie sie bei der Verarbeitung im Extrusionsblasformen auftreten, zu nähern, werden Verstreckvorgänge im Schmelzestand betrachtet. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur ist zu beobachten, in welcher Art und Weise sich der mikromechanische Zustand im Polymersystem entwickelt. Es können beispielsweise Schrumpfeffekte interpretiert werden, die aufgrund der zuvor eingebrachten starken Orientierungen zu erwarten sind. Hinzu kommen thermisch induzierte Einflüsse auf das Schrumpfverhalten sowie signifikante Kristallisationseffekte.

Abbildung 6.10 verdeutlicht schematisch das gewählte Vorgehen und stellt spezifische Schritte des Simulationsmodells den jeweils zugehörigen Stationen im Extrusionsblasformprozess gegenüber. Im Vergleich zum Realprozess gilt, dass der simulierte Verstreckvorgang die Situation beim Aufblasen des Vorformlings nachbildet. Insbesondere die fixierten Randbedingungen im MD Modell entsprechen dem Zustand des Formzwangs beim Abkühlvorgang in der geschlossenen Form. Das Lösen der Randbedingungen entspricht der Entformung des Blasteils mit anschließend ermöglichtem freiem Schrumpf.

Die Untersuchungen werden zunächst für rein uniaxial verstreckte Polyethylensysteme diskutiert. Anschließend werden biaxial verstreckte Systeme betrachtet. Letztere Untersuchungen sind von besonderer Relevanz, da sie die im Extrusionsblasformen auftretenden Verhältnisse in guter Näherung abbilden.



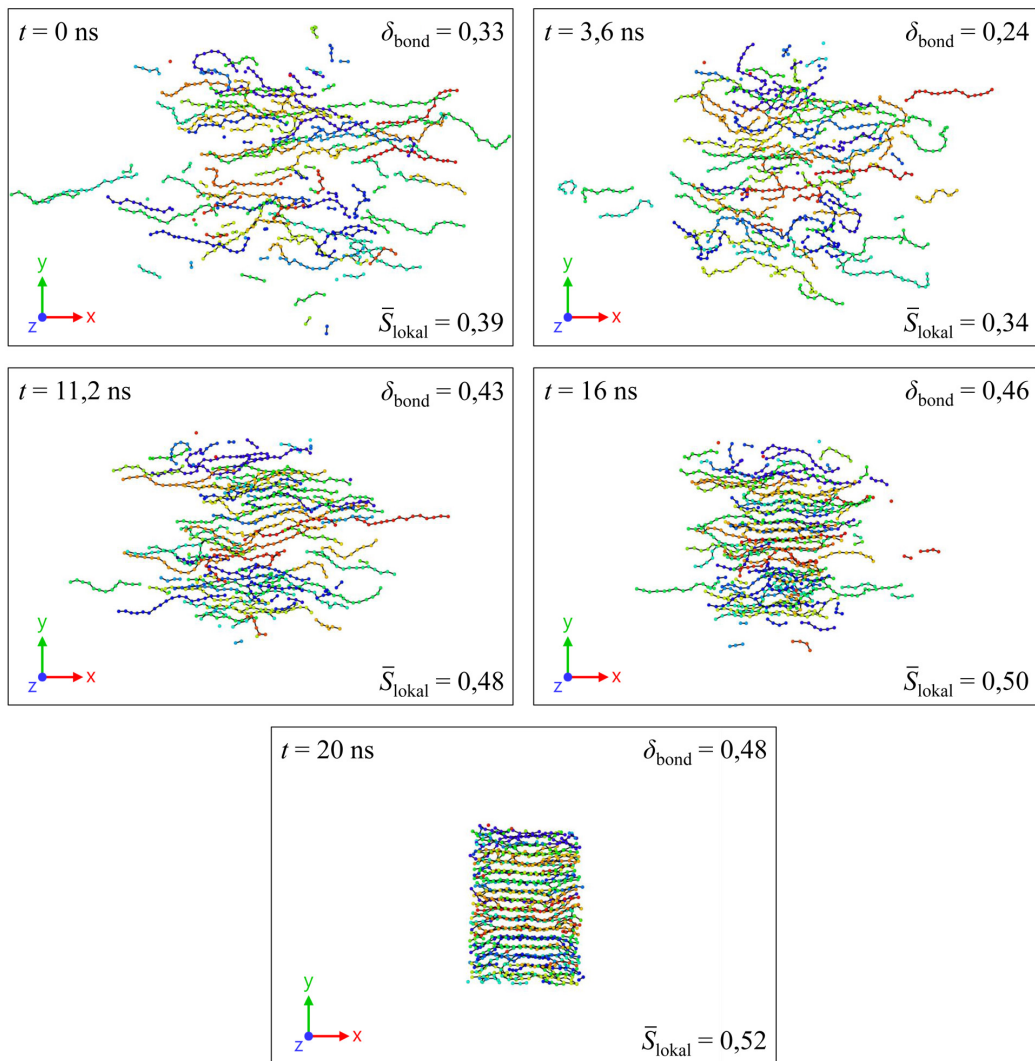
**Abbildung 6.10** Schematische Darstellung der in der Simulation umgesetzten Verstreck- und Abkühlprozedur mit Verbindung zum Realprozess. Abgebildet sind die drei Stationen der Simulationskette: Zunächst wird das im Schmelzzustand equilibrierte System uni- bzw. biaxial verstreckt. Anschließend wird das System unter (a) freien oder (b) fixierten mechanischen Randbedingungen definiert abgekühlt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (293 K) werden die Randbedingungen auch im Falle von zuvor fixierten Boxdimensionen gelöst. Das globale Schrumpf- und Kristallisationsverhalten wird über einen längeren Zeitraum (bis 600 ns) beobachtet.

### 6.3.1 Uniaxiale Verstreckvorgänge

Die untersuchten Systeme werden zunächst im Schmelzzustand (500 K) bis zu einem Verstreckgrad von  $\lambda = 6$  verstreckt und anschließend unter verschiedenen Randbedingungen abgekühlt. Diese Randbedingungen entsprechen unterschiedlichen Zuständen, wie sie bei der Polymerverarbeitung auftreten können: (a) freies Abkühlen, (b) Abkühlen unter Formzwang.

Die erzielten Resultate mit Blick auf das globale Schrumpfverhalten ergeben für den untersuchten Zeitbereich, dass Kristallisationseffekte von entscheidender Bedeutung sind. Zunächst relaxieren die verschiedenen Systeme nach dem Verstrecken und Abkühlen wie erwartet: In vormalige Verstreckrichtung schrumpfen die Systeme, in Querrichtung schwellen diese auf. Anschließend jedoch schwellen alle Systeme in vormaliger Verstreckrichtung auf. Dieser zunächst unerwartete Effekt ist nach mikromechanischer Inspektion darauf zurückzuführen, dass Ketten durch den Verstreckvorgang erheblich entschlauft werden. Darüber hinaus existiert eine starke

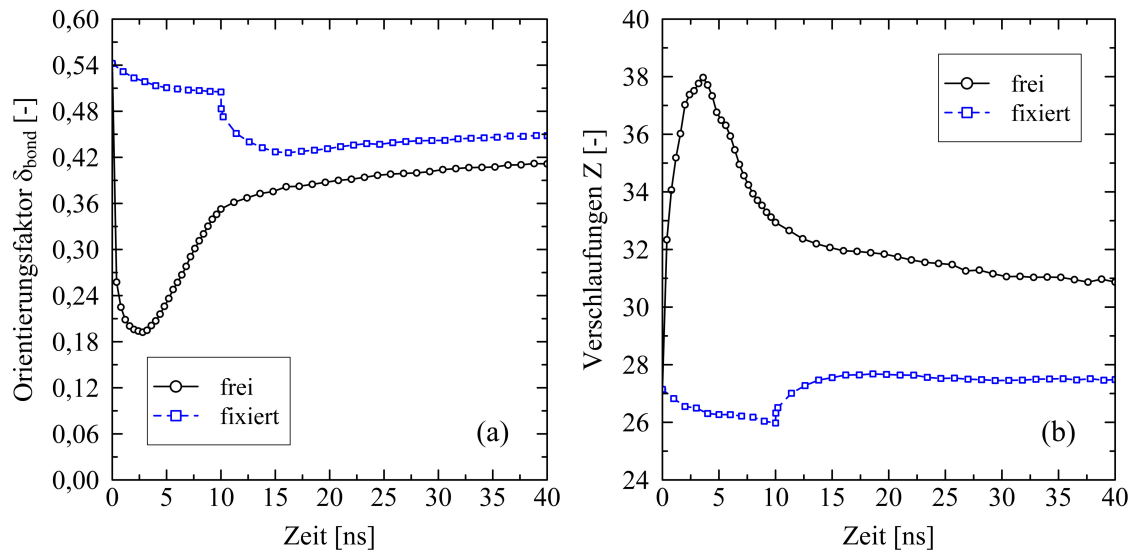
Vororientierung von Kettensegmenten in vormalige Verstreckrichtung. Beides fördert die schnelle Bildung von kristallinen Bereichen im System. Aus der Vororientierung in Verstreckrichtung folgt, dass sich kristallin orientierte Bereiche mit Wachstumsrichtung in eben diese Richtung ausbilden. Abbildung 6.11 verdeutlicht den Vorgang für eine Auswahl an Kettensegmenten, die nach 20 ns einen kristallinen Bereich innerhalb des Gesamtsystems bilden.



**Abbildung 6.11** Beispielhafte Darstellung der Bildung eines kristallinen Bereiches. Ein System der Größe  $1000 \times 500$  ( $M \times N$ ) (CG3) wird uniaxial bei einer Temperatur von 500 K in x-Richtung verstreckt. Anschließend wird das System unter freien Bedingungen auf 293,15 K (Kühlzeit: 10 ns) abgekühlt. Zu verschiedenen Zeitpunkten sind ausgewählte Kettensegmente als Teil des Gesamtsystems dargestellt, die bei  $t = 20$  ns einen kristallinen Bereich ausbilden. In den einzelnen Abbildungen sind sowohl der Orientierungsfaktor der Bindungsvektoren ( $\delta_{\text{bond}}$ ) in x-Richtung als auch der lokale Ordnungsparameter ( $\bar{S}_{\text{lokal}}$ ) für das Gesamtsystem angegeben. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ns ist der Verstreckvorgang abgeschlossen und der Abkühlvorgang beginnt. Segmente, die zu unterschiedlichen Ketten gehören, sind zum Zweck der Unterscheidbarkeit farblich verschieden dargestellt.

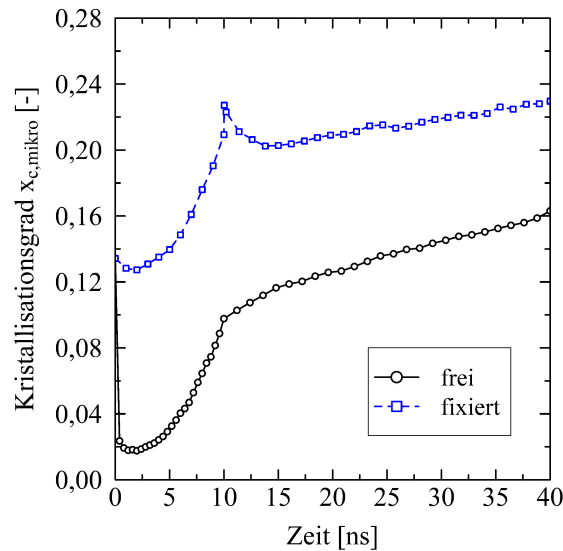
Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ns ist das System bis zu einem Verstreckgrad von  $\lambda = 6$  verstreckt. Zu erkennen ist die starke Orientierung der Kettensegmente in vormalige Verstreckrichtung (x-Richtung). Der Zustand wird durch den hohen Wert des Orientierungsfaktors der Bindungsvektoren ( $\delta_{\text{bond}}$  (siehe Definition in Publikation 1)) in x-Richtung gekennzeichnet. Zusätzlich wird der nematische Ordnungsparameter  $\bar{S}_{\text{lokal}}$  als Maß für die generelle Ordnung im System herangezogen (siehe Definition in Publikation 3). Der ermittelte Wert von  $\bar{S}_{\text{lokal}} = 0,39$  weist deutlich auf eine orientierte Struktur hin. Während des Abkühlens unter freien Bedingungen schrumpft das System in x-Richtung zunächst ( $t = 3,6$  ns). Die die Orientierung beschreibenden Parameter  $\delta_{\text{bond}}$  und  $\bar{S}_{\text{lokal}}$  gehen gegenüber dem Ausgangszustand deutlich zurück. Anschließend ( $11,2 \text{ ns} \leq t \leq 20 \text{ ns}$ ) nimmt die Orientierung in vormalige Verstreckrichtung erheblich zu. Das System verdichtet sich insbesondere in Querrichtung (y-Richtung).

Einflüsse durch die unterschiedlichen Bedingungen während des Abkühlens sind in den Resultaten zunächst deutlich sichtbar. Ein Abkühlen ohne Zwangsbedingungen bewirkt, dass die stark gestreckten Ketten quasi instantan in deutlichem Maße zurückschlaufen und entsprechend in einen ungeordneteren, amorphen Zustand übergehen (Abbildung 6.12).



**Abbildung 6.12** Darstellung von mikrostrukturellen Größen für Systeme, die freien bzw. fixierten Randbedingungen ausgesetzt worden sind: (a) Orientierungsfaktor der Bindungsvektoren  $\delta_{\text{bond}}$  in Verstreckrichtung, (b) Anzahl der Verschlaufungen pro Kette  $Z$ . Beide Größen werden über der Zeit geplottet. Die Systemgröße ist  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Die Grafiken beginnen mit dem Start des Abkühlvorgangs (0 ns, 500 K). Bei  $t = 10$  ns ist die Zieltemperatur von 293,15 K erreicht. Im Falle fixierter Randbedingungen werden diese bei  $t = 10$  ns gelöst.

Bei Unterschreiten der Kristallisationstemperatur werden die angedeuteten Kristallisationseffekte zur treibenden Kraft. Das zu diesem Zeitpunkt immer noch niedrige Niveau an Verschlaufungen in Verbindung mit signifikanten Orientierungen in vormalige Verstreckrichtung ist ideale Voraussetzung für schnelle Kristallisationsvorgänge (Publikation 2, Abbildung 2 sowie Abbildung 6.13).



**Abbildung 6.13** Verlauf des Kristallisationsgrades  $x_{c,mikro}$  für Systeme, die freien bzw. fixierten Randbedingungen während des Abkühlvorgangs ausgesetzt worden sind. Die Systemgröße ist  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Die Grafik beginnt mit dem Start des Abkühlvorgangs (0 ns, 500 K). Bei  $t = 10$  ns ist die Zieltemperatur von 293,15 K erreicht. Im Falle fixierter Randbedingungen werden diese bei  $t = 10$  ns gelöst.

Erwartungsgemäß ist die Dynamik in Systemen, die unter Formzwang abgekühlt worden sind, signifikant verschieden. Durch ein Unterbinden des Schrumpfs während des Abkühlvorgangs werden Ketten in ihrem orientierten Zustand gehalten (Abbildung 6.12(a)). Auch das Maß an Verschlaufungen nimmt nur geringfügig ab (Abbildung 6.12(b)). Dies hat zur Folge, dass in diesen Systemen früh gebildete kristalline Strukturen zu Beginn des Abkühlprozesses erhalten bleiben und nach unterschreiten der Kristallisationstemperatur weitere Zunahme des Kristallisationsgrades beobachtet werden kann (Abbildung 6.13). Die Konsequenz ist, dass Kristallisationsgrade bei Abschluss des Abkühlvorgangs in unter Formzwang abgekühlten Systemen signifikant höher sind als bei freier Abkühlung. Anschließend jedoch werden die mechanischen Randbedingungen auch für die unter Formzwang abgekühlten Systeme gelöst. So ergibt es sich, dass nun – zumindest in Systemen mit relevanter Kettenlänge  $N = 2000$  – der Schrumpfvorgang einsetzt (Publikation 2, Abbildung 5). Die unvermeidlichen Umlagerungsvorgänge von Polymerketten führen, ganz im Gegensatz zu den beobachteten Vorgängen in frei abgekühlten Systemen, in diesem Zustand nur

zu leichten Veränderungen von Größen wie der Anzahl an Verschlaufungen oder dem Maß an Orientierungen. Dies zeigt deutlich die höhere Stabilität des erreichten physikalischen Zustandes. Folglich bleiben kristalline Strukturen auch nach Rücknahme der mechanischen Randbedingungen weitestgehend erhalten. Anschließend, erneut getrieben durch das hohe Maß an Vororientierungen, nimmt der Kristallisationsgrad kontinuierlich zu.

Einflüsse der Kettenlänge werden deutlich beobachtet. Im Unterschied zu den in Abschnitt 6.2 diskutierten Untersuchungen ist das Verhalten der Polymersysteme bei den hier genutzten hohen Verstreckgraden nur für lange Ketten mit  $N = 2000$  sinnvoll. Ausschließlich diese Systeme bleiben nach dem Verstrecken derart dicht verschlauft, so dass Schrumpfeffekte trotz starker Überlagerung durch die Kristallisation sichtbar gemacht werden können. Im Gegensatz dazu neigen kurzkettigere Systeme ( $N \leq 1000$ ) bei den verwendeten hohen Verstreckgraden zu nahezu vollständiger Entschlaufung (Publikation 2, Abbildung 4). Sie können somit nicht mehr zur Untersuchung der Eigenschaften von dicht verschlauften Polymersystemen herangezogen werden. Die Resultate zeigen, dass Ketten in diesen kurzkettigen Systemen eine hohe Beweglichkeit haben. Damit einher geht ein gegenüber langkettigen Systemen schneller ablaufender Kristallisationsprozess. Des Weiteren weisen die Ergebnisse darauf hin, dass sich in den Systemen mit kürzester untersuchter Kettenlänge ( $N = 500$ ) diese als Ganzes gegeneinander verschieben bzw. aneinander abgleiten. Darauf deutet beispielsweise das starke Längen des Systems mit Kettenlänge  $N = 500$  nach dem Abkühlen unter fixierten Randbedingungen hin (Publikation 2, Abbildung 5).

#### **Zwischenfazit**

Das mit den hier verwendeten Modellansätzen generierte Verhalten spiegelt das im makroskopischen Experiment beobachtete Schrumpfverhalten nicht in Gänze wieder. Zu sehr überragt das durch die starke Verstreckung induzierte Kristallisationsverhalten die Strukturbildung. Was die Simulationsmodelle zeigen, ist somit ein mikroskopisch auftretender Extremfall, welcher im Realexperiment ausschließlich als Ausnahmeerscheinung in lokal extrem orientierten Bereichen auftreten kann. Jedoch gibt es keine Hinweise darauf, dass bei den hier zum Vorbild dienenden Verarbeitungsprozessen, wie dem Blasformen oder Tiefziehen, global derart starke Orientierungen auftreten. Die Abschätzung des Schrumpfverhaltens ist über die hier genutzten Modelle somit nur sehr eingeschränkt möglich.

Dennoch geben die unter den genutzten Randbedingungen gewonnenen Erkenntnisse einen detaillierten Einblick in die mikromechanischen Vorgänge stark verstreckter Polyethylenschmelze. Es können grundsätzliche Mechanismen abgeleitet werden,

die dazu dienen, Vorgänge in Polymersystemen mikromechanisch zu interpretieren. So hat sich deutlich gezeigt, dass unterschiedliche mechanische Randbedingungen während der Kühlphase einen erheblichen Einfluss auf die Mikrostruktur und das Kristallisationsverhalten haben. Diese Unterscheidung ist trotz einer extrem kurzen Kühlzeit von 10 ns bereits sicher möglich.

Darüber hinaus ist zusammenzufassen, dass insbesondere das Maß an Verschlaufungen nach dem Verstreckvorgang die weitere Entwicklung der Systeme sowohl hinsichtlich des Schrumpf- als auch des Kristallisationsverhaltens bestimmt. Ausschließlich langkettige Systeme sind für die Untersuchung stark verstrecker Strukturen geeignet, da diese auch nach dem Verstreckvorgang dicht genug verschlauft sind, um polymerhaftes Verhalten beobachtbar zu machen.

Aus diesen Erkenntnissen folgt, dass in einem nächsten Schritt noch zu prüfen ist, wie längere Kühlzeiten die Resultate beeinflussen. Des Weiteren ist die Frage zu beantworten, ab welchem Verstreckgrad Systeme bestimmter Kettenlänge nicht mehr dazu geeignet sind, die Eigenschaften einer dicht verschlauften Polymerschmelze wiederzugeben. Diese Punkte werden im nächsten Abschnitt aufgegriffen und diskutiert.

### 6.3.2 Biaxiale Verstreckvorgänge

Die Untersuchung biaxialer Verstreckvorgänge vertieft die Einblicke in das mikromechanische Verhalten von Polyethylensystemen in erheblicher Weise. Mit Blick auf die Vergleichbarkeit der Resultate mit dem Prozess des Extrusionsblasformens ist es unerlässlich, nicht nur uniaxiale, sondern auch biaxiale Verstreckvorgänge mikroskopisch zu untersuchen. Die Komplexität der Zusammenhänge nimmt in allen Phasen der Simulationskette gegenüber den uniaxialen Untersuchungen zu.

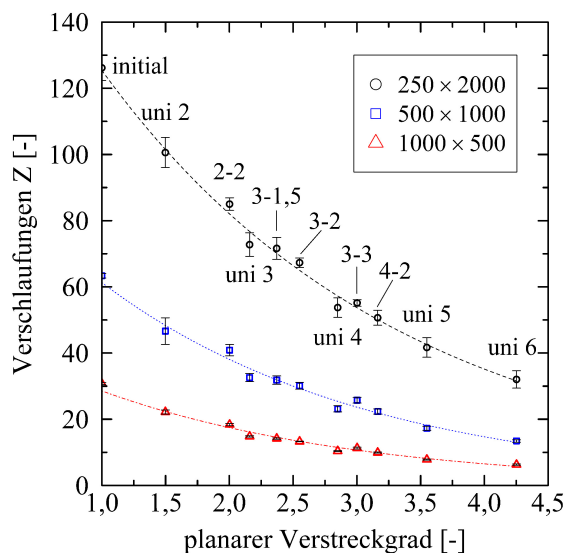
#### Struktur nach dem Verstrecken

Bereits der Einfluss des reinen Verstreckvorgangs birgt eine Vielzahl an verschiedenartigen Erkenntnissen. Die Untersuchung des Verstreckgradverhältnisses (Publikation 3, Abbildung 1) zeigt, dass dieses alleine nicht die innere Verteilung von Orientierungen bestimmt. Vielmehr stellt sich heraus, dass eine extremere Verstreckung (uni 2  $\rightarrow$  3-1,5  $\rightarrow$  4-2) – bei gleichem Verstreckgradverhältnis (hier: 2) – für zunehmend uniaxial ausgeprägte Orientierungen in Hauptverstreckrichtung sorgt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Verstreckgradverhältnis alleine den Zustand in Polymersystemen nicht vollständig charakterisiert. Somit sind Resultate in einer früheren eigenen Publikation [14], die genau von dieser Annahme ausgehen, kritisch zu betrachten.



Von noch größerer Bedeutung ist die Beobachtung, dass bei fixem Verstreckgrad in Hauptverstreckrichtung ein zusätzliches Verstrecken in Querrichtung zu einem insgesamt geringer ausgeprägten Maß an lokaler Orientierung führt (Publikation 3, Abbildung 2). Dies verdeutlicht, dass das im vorherigen Abschnitt diskutierte Verhalten unter rein uniaxialem Verstrecken als mikromechanischer Extremfall gesehen und entsprechend interpretiert werden muss.

Weiter zeigt sich, dass die Definition des planaren Verstreckgrades (Planar Level of Stretching, siehe Publikation 3) sehr günstig für die Datenauswertung gewählt ist. Für unterschiedliche Observablen (Anzahl an Verschlaufungen pro Kette, Kristallisationsgrad etc.) wird die Darstellung der Zusammenhänge als kontinuierlicher Kurvenverlauf möglich. So demonstriert Abbildung 6.14, dass das Maß an Verschlaufungen mit steigendem planarem Verstreckgrad kontinuierlich abnimmt.

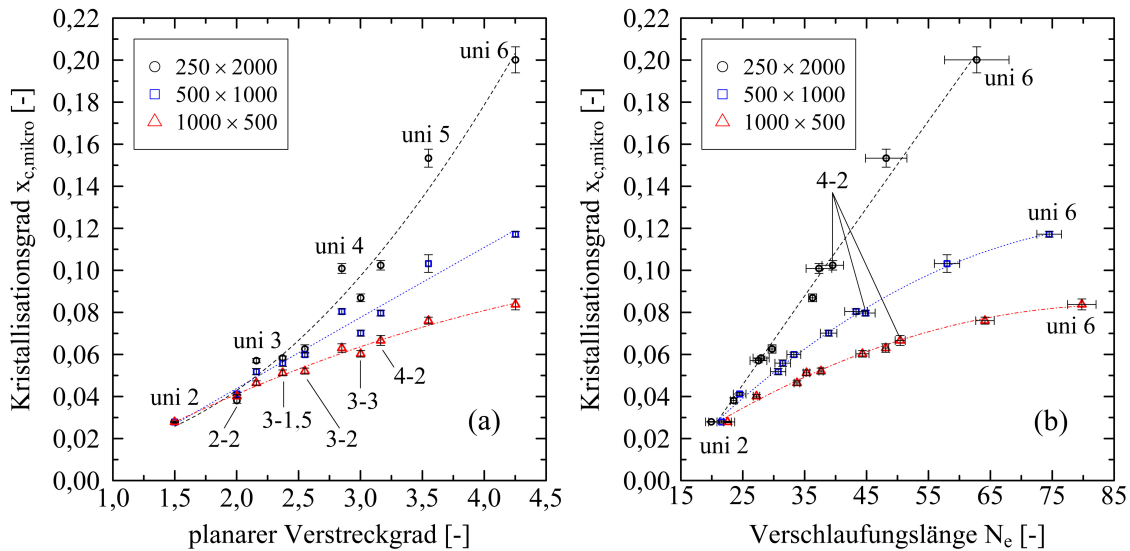


**Abbildung 6.14** Entwicklung der Anzahl der Verschlaufungen pro Kette  $Z$  dargestellt über den planaren Verstreckgrad für verschiedene Systemgrößen ( $M \times N$ ) (CG3). Die Grafik enthält Resultate auf Basis unterschiedlicher uni- wie auch biaxialer Verstreckgrade.

### Struktur nach dem Abkühlen

Für die Bewertung der Mikrostruktur nach dem Abkühlen muss erneut klar zwischen den genutzten Randbedingungen differenziert werden. Bei der Anwendung fixer Randbedingungen ist der Grad an Verschlaufungen der Ketten nach dem Verstreckvorgang entscheidender Faktor bei der Ausbildung kristalliner Bereiche. Abbildung 6.15 verdeutlicht hierzu die mikroskopischen Phänomene. Zunächst wird ersichtlich, dass mit steigendem Verstreckgrad das Maß an Kristallinität in den Systemen zunimmt (Abbildung 6.15(a)). Erneut ist der planare Verstreckgrad sehr gut geeignet die Zusammenhänge zu veranschaulichen. Zusätzlich ist erkennbar, dass der

Kristallisationsgrad mikroskopisch betrachtet eng mit dem Maß an Verschlaufungen (konkret hier: mit der Verschlaufungslänge  $N_e$ ) verknüpft ist (Abbildung 6.15(b)). Mit zunehmender Kettenlänge wird bei gleicher Verschlaufungslänge ein höherer Kristallisationsgrad erreicht.



**Abbildung 6.15** Mikroskopische Entwicklung von Systemen unterschiedlicher Größe und Kettenlänge ( $M \times N$ ) (CG3) nach uni-/biaxialem Verstrecken und Abkühlen. In (a) wird der Kristallisationsgrad  $x_{c,mikro}$  über den planaren Verstreckgrad gemäß Definition in Publikation 3 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Kristallisationsgrad und Verschlaufungslänge  $N_e$  wird in (b) veranschaulicht. In den Grafiken sind zu ausgewählten Datenpunkten die Verstreckgrade angegeben.

Interpretiert werden kann, dass sich zwischen den Verschlaufungspunkten gestreckte bzw. parallel geordnete Strukturen ausbilden, die sich zu kristallinen Bereichen während des Abkühlvorgangs zusammenfinden. Kurze Ketten werden als Folge des signifikant geringeren Maßes an Verschlaufungen zunehmend als Ganzes gegeneinander verschoben statt gestreckt. Infolgedessen sind erst ausreichend häufig verschlaufte Ketten, ergo lange Ketten, in der Lage, ein hohes Maß an Orientierungen zu erreichen und damit früh kristalline Strukturen zu bilden (Publikation 3, Abbildung 6). Diese Erkenntnisse bestätigen die Beobachtungen, die in Abschnitt 6.3.1 für uniaxial verstreckte Systeme festgestellt worden sind.

Aus Abbildung 6.15(b) kann eine wichtige weitere Erkenntnis abgeleitet werden. Der dargestellte Zusammenhang lässt eine Einschätzung zu, bis zu welchem Verstreckgrad ein System mit Kettenlänge  $N$  ein mit realen (dicht verschlaufenen) Polymeren vergleichbares Verhalten repräsentiert. Diese Abschätzung ist möglich, da der Zusammenhang zwischen Verschlaufungslänge und Kristallinität für die untersuchten Ketten zunächst (annähernd) lineares Verhalten aufweist (Abbildung 6.15(b)).

Die Abbildung belegt, dass kurz-kettige Systeme einen initial angenommenen linearen Bereich frühzeitig verlassen und mit zunehmender Verschlaufungslänge in Richtung eines absehbaren Plateauniveaus bzw. Grenzwertes streben. Die in Publikation 3 ermittelten Grenzwerte der Verschlaufungslänge  $N_e$ , bis zu denen die Systeme unterschiedlicher Kettenlänge ausreichend dicht verschlauft sind, ergeben sich zu  $N_{e,\text{limit}} = 38$  für Kettenlänge  $N = 500$ , 52 für Kettenlänge  $N = 1000$  sowie 72 für Kettenlänge  $N = 2000$ . Ordnet man diese Werte Verstreckgraden zu, so kann daraus beispielsweise für rein uniaxiale Verstreckvorgänge bestimmt werden, dass bei einer Kettenlänge von  $N = 500$  bereits bei einem Verstreckgrad von  $\lambda_{\text{uni,limit}} = 3,3$  eine Untergrenze hinsichtlich der Dichte von Verschlaufungen erreicht ist. Für die Kettenlänge  $N = 1000$  ergibt sich ein Wert von 4,6. Bei längster untersuchter Kettenlänge  $N = 2000$  kann durch Extrapolation ein Wert von 6,5 angegeben werden. Diese (Grenz-)Werte untermauern deutlich die in Abschnitt 6.3.1 diskutierten Beobachtungen. Der verwendete uniaxiale Verstreckgrad von  $\lambda = 6$  liegt erheblich außerhalb eines zulässigen Bereiches bzgl. der Dichte an Verschlaufungen für die Kettenlängen  $N = 500$  und 1000. Somit erklärt sich an dieser Stelle nochmals das beobachtete extreme Verhalten jener Systeme.

Unter freien Abkühlbedingungen ergibt sich substanziell anderes Verhalten. Für alle untersuchten Verstreckgrade, im Sinne des planaren Verstreckgrades, zeigt sich ein Anstieg der Kristallinität, der grob einem Polynom zweiten Grades folgt (Publikation 3, Abbildung 7). Zusätzlich weisen jetzt die Systeme mit der kürzesten Kettenlänge die höchsten auftretenden Kristallisationsgrade auf. Grund für dieses Verhalten ist, dass unter freien Bedingungen das Rückschlaufverhalten der Ketten die dominierende Rolle einnimmt. Stark zurückschlaufende, lange Ketten sind nicht in der Lage frühe kristalline Strukturen aus dem Verstreckvorgang zu erhalten. Stattdessen sind es die stark entschlauferten, aneinander abgleitenden kurzen Ketten, die ihre lokal orientierte Struktur beibehalten und folglich zügig in der Lage sind, kristalline Strukturen aufzubauen (Publikation 3, Abbildung 8).

### Struktur nach Entfall aller Randbedingungen

Abschließend ist die Entwicklung der inneren Struktur von biaxial verstreckten Systemen nach Abschluss des Abkühlvorgangs zu bewerten. Auch im Falle von unter Formzwang abgekühlten Systemen entfallen nun die Randbedingungen. Hierbei treten teils Effekte zutage, die in rein uniaxial verstreckten Systemen so nicht beobachtet worden sind. Zum einen kann differenziert werden, dass Systeme, die unter Anwendung einer dominierenden Verstreckrichtung verstreckt worden sind, im weiteren zeitlichen Verlauf (untersucht bis  $t = 200$  ns) ansteigende Kristallisationsgrade aufweisen. Equi-biaxial verstreckte Systeme durchlaufen jedoch erst einen als

Latenzphase beschreibbaren Zeitbereich, innerhalb dessen keine Zunahme des Kristallisationsgrades beobachtet werden kann. Dieser Effekt tritt aufgrund des Fehlens einer Vorzugsrichtung von Orientierungen von Kettensegmenten auf. Erst später formieren sich diese zu derart gleichmäßig geordneten Strukturen, so dass wachsende Kristalle beobachtet werden können (Publikation 4, Abbildung 1 und 2). Analysen der Trajektorie lassen hierbei den Schluss zu, dass die Bildung kristalliner Strukturen in Zonen stattfindet, die frei von Verschlaufungspunkten sind und ein hohes Maß an Orientierung besitzen (Publikation 4, Abbildung 5).

Hochinteressant ist der Einfluss der Kühlzeit auf die Entwicklung der Systeme nach dem Abschluss des Abkühlvorgangs. Dieser bisher nicht diskutierte Punkt verdeutlicht anhand des Beispiels von equi-biaxial verstreckten Systemen, dass eine klare Wechselwirkung zwischen Randbedingungen während des Abkühlvorgangs und der Kühlzeit existiert (Publikation 4, Abbildung 8 und 9). Unter freien Bedingungen sorgen kurze Kühlzeiten dafür, dass Umlagerungsvorgänge (Zurückschlaufen von Ketten, Abbau von Orientierungen) tendenziell unterdrückt werden und so der Kristallisationsgrad nach dem Abkühlvorgang auf einem höheren Niveau erhalten bleibt. Folge ist, dass auch im weiteren zeitlichen Verlauf diese Systeme ein hohes Maß an Kristallinität aufweisen. Dahingegen sorgen lange Kühlzeiten bei Anwendung von freien Bedingungen für einen stärkeren Rückgang von Orientierungen. Dies ist Konsequenz einer erhöhten Kettenbeweglichkeit aufgrund des für längere Zeit durchlaufenen Bereiches höherer Temperaturen. Entsprechend geringer sind die beobachteten Kristallisationsgrade. Unter fixierten Randbedingungen sind die Verhältnisse umgekehrt. Hier begünstigen lange Kühlzeiten nicht nur den Erhalt, sondern gar eine Zunahme von lokalen Orientierungen, da die Ketten (länger) in ihrer gestreckten Struktur gehalten werden. Dies führt unweigerlich dazu, dass auch nach dem Abkühlvorgang die Systeme einen höheren Kristallisationsgrad aufweisen, die längeren Kühlzeiten unterworfen gewesen sind.

Zusätzlich ist zu erwähnen, dass der Einfluss einer dritten Randbedingung auf das Verhalten der Polymersysteme untersucht worden ist. Die bisher genutzte (voll-)fixierte Randbedingung, bei der auch die Dickenrichtung während des Abkühlvorgangs festgesetzt ist, stellt einen mechanischen Extremfall dar. Daher wird auch der Einfluss einer teilfixierten Randbedingung untersucht, die einen entsprechenden Schrumpf in Dickenrichtung während des Abkühlens zulässt. Die Resultate geben im Bereich der untersuchten Kühlzeit keinen signifikanten Hinweis darauf, dass sich die Ergebnisse bei Verwendung von teilfixierten Randbedingungen erheblich von jenen unterscheiden, die unter (voll-)fixierten Randbedingungen ermittelt worden sind (Publikation 4, Abbildung 7).

### Zwischenfazit

Die erzielten Resultate zum Systemverhalten nach biaxialen Verstreckvorgängen sind von vielfältiger Natur. Mit Blick auf den Verstreckvorgang selbst können mikro-mechanische Zustände in Abhängigkeit der Verstreckgrade eindeutig differenziert werden. Insbesondere der Orientierungszustand hängt sensibel von den gewählten biaxialen Verstreckgraden ab. Die Ergebnisse zeigen, dass die vereinfachende Annahme, mit einem reinen Verstreckgradverhältnis zu arbeiten, unzulässig ist. Darüber hinaus wird deutlich, dass uniaxiale im Vergleich zu biaxialen Verstreckvorgängen einen Extremfall für die resultierende innere Struktur des Polymers darstellen. Mit Blick auf eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen mit dem realen Blasformprozess muss somit zwingend mit biaxialen Untersuchungen gearbeitet werden.

Effekte, wie die Beobachtung der Latenzphase vor dem Einsetzen der Kristallisation in equi-biaxial verstreckten Systemen oder die Wechselwirkung aus Kühlzeit und mechanischen Randbedingungen, tragen deutlich zum Verständnis der Dynamik von Kristallisationsvorgängen bei. Sie können das im makroskopischen Experiment beobachtete Verhalten erklären.

Für die gewählten Simulationsmodelle wird erfolgreich gezeigt, dass eine Kettenlänge von  $N = 2000$  Superatomen hinreichend lang gewählt ist, um auch nach starken Verstreckvorgängen eine ausreichende Verschlaufungsdichte zu erhalten. Kürzere Ketten sind nicht geeignet, um ein Verhalten, das mit realen, langkettigen Polymeren vergleichbar ist, auch bei hohen Verstreckgraden abzubilden. Eine Methodik zur Abschätzung von Grenzwerten, bis zu denen Systeme bestimmter Kettenlänge verstreckt werden können, ohne negative Einflüsse einer zu hohen Verschlaufungslänge zu erhalten, wird aufgezeigt.

Mit Blick auf das Ziel, Zustände, wie sie im Extrusionsblasformen herrschen, nachzubilden, können aus den aufgeführten Punkten folgende Bemerkungen abgeleitet werden: Das Simulationsmodell ist bei Verwendung einer Kettenlänge von  $N = 2000$  Superatomen auch für die Untersuchung von höheren Verstreckgraden, wie sie beispielsweise in Radien an Randbereichen von Flaschen oder Kanistern vorkommen (vgl. [14]), geeignet. Die gewählten Randbedingungen, sowohl (voll-)fixiert als auch teilfixiert, zur Nachbildung eines Kühlens unter Formzwang haben sich bewährt. Zumindest im untersuchten zeitlichen Rahmen (insbesondere hinsichtlich der Kühlzeit) liefern die (voll-)fixierten Randbedingungen qualitativ mit teilfixierten Randbedingungen vergleichbare Resultate. Bei längeren Kühlzeiten ist jedoch davon auszugehen, dass beobachtbare Unterschiede zunehmen. Für zukünftige Untersuchungen wird daher der konsequente Einsatz von teilfixierten Randbedingungen empfohlen, um möglichst nahe bei den Zuständen, die im Extrusionsblasformen

herrschen, zu bleiben. Die verwendete Dehnrate von  $10^8 \text{ s}^{-1}$  ist verglichen mit dem Realprozess extrem hoch. Die Nutzung einer solch hohen Dehnrate ist vollständig auf eine Begrenzung von Rechenzeiten zurückzuführen. Zukünftige Bestrebungen sollten mindestens um eine Größenordnung niedrigere Dehnraten bei Verstreckvorgängen berücksichtigen. Hierdurch kann zumindest abgeschätzt werden, inwiefern sich Resultate bei Anwendung niedrigerer Dehnraten gegenüber der in dieser Arbeit genutzten Dehnrate verschieben. Dies wäre bei der Interpretation der Simulationsergebnisse im Vergleich mit dem Realprozess von großem Wert.

Abschließend bleibt anzumerken, dass die vollständige Abbildung von (1) Verstreckvorgängen während des Aufblasens, (2) dem Abkühlen unter Formzwang sowie (3) dem Verhalten nach Formöffnung (freie Relaxation) insgesamt gelingt. Die in dieser Arbeit erfassten Zeitbereiche in der finalen Relaxationsphase (bis 200 ns bzw. in Ausnahmen bis 600 ns) sind hinreichend lang, um die mikromechanisch ablaufenden Effekte im Grundsatz zu erfassen. Dahingegen limitieren auch in diesem Zusammenhang Rechenzeiten die vollständige Abbildung von Relaxations- bzw. Kristallisationseffekten, bis ein stabiler Endzustand erreicht ist. Hieraus folgt, dass die Modelle einerseits die genaue Interpretation von mikroskopischen Effekten ermöglichen, insbesondere hinsichtlich der entscheidenden Zustände zu Beginn von Orientierungs- und Kristallisationsvorgängen. Andererseits jedoch ist es nicht möglich, final erreichte Kristallisationsgrade oder den Schrumpf exakt vorherzusagen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Rückblickend auf die Vielzahl an durchgeführten, verschiedenartigen Simulationen ergibt sich ein Bild, das den angestrebten tieferen Einblick in das mikromechanische Verhalten von Polyethylen ermöglicht. Von besonderer Attraktivität ist hierbei die Wahl des über analytische Potentiale einfach zu beschreibenden, mesoskopischen Kraftfeldes für Polyethylen gewesen. Im Falle des 3:1 (3  $\text{CH}_n$  Einheiten  $\rightarrow$  1 Superatom) vergrößerten PE Modells waren mit dieser Entscheidung keine wesentlichen Nachteile verbunden. Die aus der Literatur übernommenen Methoden zur Equilibrierung der Polymersysteme konnte erfolgreich für das verwendete materialspezifische Kraftfeld angepasst werden. Ein physikalisch begründeter Ausgangszustand für alle Untersuchungen wurde auf diese Weise sichergestellt.

Auf Seiten der eigens entwickelten Methoden sind die Ansätze zur Verstreckung der Polymersysteme zu nennen. Für den zunächst ausgearbeiteten Algorithmus über Regelung des Berendsen Barostaten kann ohne Einschränkungen bestätigt werden, dass dieser tauglich zur Nachbildung des (makroskopischen) Zugversuchs ist. Aufgrund der notwendigerweise zu bestimmenden Regelparameter ist dieser Ansatz jedoch unvorteilhaft. Konsequenterweise ist für den überwiegenden Teil an Simulationen in dieser Arbeit daher die Möglichkeit geschaffen worden, die Simulationsbox direkt dehnratenabhängig zu verformen. Nachfolgend eingeführte Simulationsabläufe dienen der Nachbildung der im Extrusionsblasformverfahren spezifisch auftretenden Randbedingungen. Hierbei wurden insbesondere die biaxialen Verstreckungen beim Aufblasvorgang, das Abkühlen des Polymers unter mechanischen Zwangsbedingungen in der Form sowie das Relaxationsverhalten nach Entformung auf mikroskopischer Ebene nachgebildet. Zusätzliche Methodiken sind zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur entwickelt worden, die auf Basis weniger Nanosekunden langer Simulationen in der Lage sind, eine Abschätzung zu liefern. Ebenso wurde ein eigenes, auf mikroskopischen Größen basierendes Kriterium zur Bestimmung des Kristallisationsgrades eingeführt und erfolgreich validiert.

Von den genannten Modellen und Methoden ausgehend sind zunächst typische ingenieurwissenschaftliche Größen bestimmt worden. Herausragend ist, dass eine hohe Bandbreite an unterschiedlichen Observablen in guter Näherung zum Experiment wiedergegeben wird. Insbesondere die thermischen Parameter, wie der Wärmeausdehnungskoeffizient, die Kristallisations- und die Kristallschmelztemperatur,

werden in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ermittelt. Die Abbildung des mechanischen Spannungs-Dehnungs-Verhaltens gelingt qualitativ ebenfalls in Übereinstimmung mit dem experimentell erwartbaren Verlauf. Auch die zugehörigen mechanischen Kennwerte liegen in Größenordnungen, die den makroskopischen Werten entsprechen. Die Gesamtheit der Resultate führt zu dem Fazit, dass das verwendete Kraftfeld in Kombination mit den eingesetzten Simulationsabläufen in der Lage ist, das Verhalten von Polyethylen auf mikroskopischer Ebene abzubilden.

Die Untersuchungen der Verfahrenseinflüsse auf die Mikrostruktur, insbesondere auf das Kristallisationsverhalten, geben zahlreiche Hinweise auf die Dynamik im System während Verstreckung, Abkühlung und Relaxation. Hierbei konnte aufgezeigt werden, dass die verwendete längste Kettenlänge von  $N = 2000$  Superatomen auch für extreme Verstreckvorgänge von ausreichender Länge ist, um das Verhalten von langkettigem, dicht verschlauftem Polyethylen abzubilden. Die herausgearbeiteten Unterschiede in Bezug zu Orientierungs- und Kristallisationsverhalten zwischen rein uni- und biaxialen Verstreckvorgängen sind erheblich. So konnte dargelegt werden, dass uniaxiale Verstreckvorgänge hinsichtlich des Orientierungszustandes stets einen Extremfall darstellen. Erst sehr hohe biaxiale Verstreckgrade erzeugen vergleichbare Zustände. Dies wiederum hat deutliche Konsequenzen für das beobachtete Kristallisationsverhalten, was insbesondere am Beispiel von equi-biaxial verstreckten Systemen gezeigt werden konnte, die gegenüber andersartig verstreckten Systemen Besonderheiten aufweisen. Mit Blick auf Schrumpfvorgänge, wie sie nach der Produktion von blasgeformten Hohlkörpern im Realprozess auftreten, wird andererseits die Grenze des hier angewendeten Modells deutlich. Die via mesoskopischer MD Simulation erreichten Zustände bilden einen lokal begrenzten Ausnahmefall ab, der im Realprozess global auf diese Weise nicht wiederzufinden ist. Dementsprechend werden die Vorgänge in den Simulationsmodellen von makroskopischen Szenarien abweichend beobachtet. So überlagert der Kristallisationsvorgang, einschließlich der damit verbundenen Umlagerungen von Kettensegmenten, die Relaxations- und Schrumpfeffekte in erheblicher Weise.

In Summe können die erzielten Resultate als äußerst wertvoll bewertet werden. Das Ziel eines erweiterten Verständnisses des Verhaltens von Polyethylen bei der Verarbeitung wird erreicht. Generell gilt, dass für mesoskopische Kraftfelder kein universell gültiges Verhalten angenommen werden kann. Zudem wurde das Kraftfeld nicht für die hier untersuchten Größen speziell optimiert. Vor diesem Hintergrund sind die erzielten Resultate gerade bezüglich der Kennwertermittlungen mit ihren geringen Abweichungen vom Realexperiment als erstaunlich gut zu bewerten.

Die Diskussion zum genutzten Kraftfeld führt abschließend zum Ausblick auf zu-



künftige Untersuchungen und Forschungsfragen. Es bietet sich an, die Studien mit insbesondere temperaturspezifisch angepassten Kraftfeldern für Polyethylen fortzuführen. Die hohe Breite des in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Temperaturbereichs reizt die Gültigkeit des genutzten Kraftfeldes in jedem Falle aus. Eine genauere Bestimmung von Materialkennwerten kann auf diese Weise erreicht werden.

Darüber hinaus gilt es, sich in Zukunft von der Betrachtung rein monodisperser Systeme zu lösen. Der Einfluss von Polydispersität auf die verschiedenen Resultate ist von dringendem Interesse. Ähnliches gilt für die Berücksichtigung von Seitenketten. Sofern der Fokus auf stark linearem und sehr gering verzweigtem hochdichtem Polyethylen bleibt, ist letztgenannter Einfluss von zweitrangiger Bedeutung. Bisher aufgeführte Problemstellungen sind von technischer Natur und bei akzeptablem Aufwand sicher umsetzbar. Von höherer Schwierigkeit ist eine weitere Problemstellung, die tiefergehende Überlegungen erfordert. Insbesondere die Kennwertbestimmung erfolgte bisher an rein amorphen Systemen. Es ist daher für teilkristalline Polymere, wie eben Polyethylen, ein geeignetes Vorgehen zu entwickeln, wie idealer Weise ein teilkristallines System zu erzeugen bzw. in einen equilibrierten Zustand zu überführen ist. Die eigenen Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere für makroskopisch relevante Kettenlängen die Kristallisationsvorgänge derart langsam ablaufen, dass eine Erzeugung eines Ausgangszustandes über die vollständige Simulation des Kristallisationsvorganges numerisch bzw. aus Gründen der Rechenzeit nicht sinnvoll ist. Geeignete alternative Methoden werden in der aktuellen Literatur nicht in vollständiger, allgemeingültiger Weise berichtet. Entsprechend existieren bisher keine Veröffentlichungen, die die hier durchgeführten Versuche auf teilkristalline Systeme anwenden. Ein Schließen dieser Lücke ist somit ein hoch attraktives Forschungsziel für zukünftige Untersuchungen. Abschließend bleibt, selbstverständlich, der Hinweis darauf, die in dieser Arbeit eingeführten Vorgehensweisen auf andere Polymertypen oder Verarbeitungsverfahren zu übertragen.

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Hopmann und W. Michaeli. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. 7. Auflage. Hanser, München, 2015.
- [2] Plastics Europe. *Plastics - The Fast Facts 2023*. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/>. Zugriff am 01.07.2024.
- [3] Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie e.V. *Statistiken anlässlich der Aschermittwochs-Pressekonferenz am 14. Februar 2024*. <https://www.gkv.de/de/statistik/>. Zugriff am 01.07.2024.
- [4] Umweltbundesamt. *Kunststoffabfälle*. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#kunststoffe-produktion-verwendung-und-verwertung>. Zugriff am 19.05.2024.
- [5] World Wide Fund For Nature. *Verpackungswende jetzt!* <https://www.wwf.de/themen-projekte/plastik/verpackungen>. Zugriff am 28.05.2024.
- [6] Deutschlandfunk. *Der schwierige Kampf gegen den Plastikmüll*. <https://www.deutschlandfunk.de/das-problem-mit-dem-kunststoff-der-schwierige-kampf-gegen-100.html>. Zugriff am 19.05.2024.
- [7] R. C. Hale, M. E. Seeley, M. J. La Guardia, L. Mai und E. Y. Zeng. „A Global Perspective on Microplastics“. In: *Journal of Geophysical Research: Oceans* 125(1) (2020), e2018JC014719.
- [8] J. Bertling, C. G. Bannick, L. Barkmann, D. K. U. Braun, C. Kraas, F. N. L. Mederake, B. Philipp, I. S. M. Rabe, H. Schritt, U. Stein, K. Wencki, K. Wendt-Potthoff und J. Woidasky. *Kunststoff in der Umwelt*. 2. Auflage. Ecologic Institut, Berlin, 2022.
- [9] I. C. Welzenbach-Vogel, K. Werling, B. Barkela und J. Milde. „Plastics in Mass Media. A Content Analysis of German Media Coverage of Plastic-Associated Risks and Sustainable Alternatives to Plastics“. In: *Environmental Communication* 16(2) (2022), S. 179–194.

- 
- [10] Europäische Kommission. *Eine europäische Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018DC0028&from=LT>. Zugriff am 19.05.2024.
- [11] J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G. L. Delogu und A. Kumar. „Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications“. In: *Polymers* 14(5) (2022), 983.
- [12] M. Flórez, P. Cazón und M. Vázquez. „Selected Biopolymers’ Processing and Their Applications: A Review“. In: *Polymers* 15(3) (2023), 641.
- [13] C. Hopmann, W. Michaeli und S. Rasche. „FE-Analysis of Stretch-Blow Moulded Bottles Using an Integrative Process Simulation“. In: *The 14th International ESAFORM Conference on Material Forming*, Belfast, Vereinigtes Königreich, 27.-29.4.2011. AIP Publishing, 2011, Bd. 1353, S. 868–873.
- [14] P. Michels, D. Grommes, A. Oeckerath, D. Reith und O. Bruch. „An Integrative Simulation Concept for Extrusion Blow Molded Plastic Bottles“. In: *Finite Elements in Analysis and Design* 164 (2019), S. 69–78.
- [15] H.-J. Park, J. Kim und I. Yoon. „Stretch Blow Molding of PET Bottle: Simulation of Blowing Process and Prediction of Bottle Properties“. In: *ANTEC 2003: Annual Technical Conference (Volume 1: Processing)*, Nashville, USA, 4.-8.5.2003. Society of Plastics Engineers, 2003, S. 859–865.
- [16] T. Leopold. „Rechnergestützte Auslegung streckblasgeformter Kunststoffhohlkörper“. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2011.
- [17] C. Hopmann, S. Rasche und T. Leopold. „Strukturmechanisches Verhalten gefüllter PET-Flaschen“. In: *Kunststoffe* 102(9) (2012), S. 70–74.
- [18] H. S. Park, D. X. Phuong und S. Kumar. „AI Based Injection Molding Process for Consistent Product Quality“. In: *7th International Conference on Changeable, Agile, Reconfigurable and Virtual Production (CARV2018)*, Nantes, Frankreich, 8.-10.10.2018. Elsevier Procedia, 2019, Bd. 28, S. 102–106.
- [19] A. Gaspar-Cunha, F. Monaco, J. Sikora und A. Delbem. „Artificial Intelligence in Single Screw Polymer Extrusion: Learning from Computational Data“. In: *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 116 (2022), 105397.
- [20] S. Cassola, M. Duhovic, T. Schmidt und D. May. „Machine Learning for Polymer Composites Process Simulation – A Review“. In: *Composites Part B: Engineering* 246 (2022), 110208.

- [21] T. B. Martin und D. J. Audus. „Emerging Trends in Machine Learning: A Polymer Perspective“. In: *ACS Polymers Au* 3(3) (2023), S. 239–258.
- [22] S. Pfaller, M. Rahimi, G. Possart, P. Steinmann, F. Müller-Plathe und M. C. Böhm. „An Arlequin-Based Method to Couple Molecular Dynamics and Finite Element Simulations of Amorphous Polymers and Nanocomposites“. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 260 (2013), S. 109–129.
- [23] S. Pfaller. „Multiscale Simulation of Polymers - Coupling of Continuum Mechanics and Particle-Based Modelling“. Dissertation. Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.
- [24] A. Gooneie, S. Schuschnigg und C. Holzer. „A Review of Multiscale Computational Methods in Polymeric Materials“. In: *Polymers* 9(1) (2017), 110208.
- [25] C. Bauer, M. Ries und S. Pfaller. „Accelerating Molecular Dynamics Simulations by a Hybrid Molecular Dynamics-Continuum Mechanical Approach“. In: *Soft Materials* 20(4) (2022), S. 428–443.
- [26] D. V. Rosato. *Blow Molding Handbook*. 2. Auflage. Hanser, München, 2003.
- [27] M. Thielen, K. Hartwig und P. Gust. *Blasformen von Kunststoffhohlkörpern*. 2. Auflage. Hanser, München, 2019.
- [28] G. L. Beall und J. L. Throne. *Hollow Plastic Parts : Design and Manufacture*. 1. Auflage. Hanser, München, 2004.
- [29] N. C. Lee. *Understanding Blow Molding*. 2. Auflage. Hanser, München, 2007.
- [30] M. Thielen. *Extrusion Blow Molding*. 1. Auflage. Hanser, München, 2021.
- [31] M. Bonnet. *Kunststoffe in der Ingenieursanwendung*. 1. Auflage. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [32] A. Menrad. „Beurteilung des Versagensverhaltens von Gefahrgutbehältern aus Polyethylen hoher Dichte auf Basis relevanter Werkstoffkennwerte“. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2013.
- [33] J. Betten. *Kontinuumsmechanik - Elastisches und inelastisches Verhalten isotroper und anisotroper Stoffe*. 2. Auflage. Springer, Berlin, 2001.
- [34] H. Lobo und J. Hurtado. „Characterization and Modeling of Nonlinear Behavior of Plastics“. In: *Proceedings of the ABAQUS Users' Conference*, Boston, USA, 23.-25.5.2006.

- 
- [35] Z. Benrabah, H. Mir und Y. Zhang. „Thermo-Viscoelastic Model for Shrinkage and Warp Prediction During Cooling and Solidification of Automotive Blow Molded Parts“. In: *SAE International Journal of Materials and Manufacturing* 6(2) (2013), S. 349–364.
- [36] H. Dominighaus. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Hrsg. von P. Eyerer, P. Elsner und T. Hirth. 6. Auflage. Springer, Berlin, 2005.
- [37] E. Ramakers van Dorp, B. Eger, C. Raschen, M. Urbanek, B. Möglinger und B. Hausnerova. „Local Process-Dependent Structural and Mechanical Properties of Extrusion Blow Molded High-Density Polyethylene Hollow Parts“. In: *Polymer Testing* 82 (2019), 106314.
- [38] E. Ramakers van Dorp, B. Möglinger und B. Hausnerova. „Thermal Expansion of Semi-Crystalline Polymers: Anisotropic Thermal Strain and Crystallite Orientation“. In: *Polymer* 191 (2020), 122249.
- [39] D. Grommes, O. Bruch und J. Geilen. „Investigation of the Influencing Factors on the Process Dependent Elasticity Modulus in Extrusion Blow Molded Plastic Containers for Material Modelling in the Finite Element Simulation“. In: *Proceedings of the Regional Conference of the Polymer Processing Society PPS*, Graz, Österreich, 21.-25.9.2015. AIP Publishing, 2016, Bd. 1779, 050013.
- [40] M. Allen und D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. 2. Auflage. Oxford University Press, Oxford, 2017.
- [41] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. 3. Auflage. Academic Press, London, 2023.
- [42] F. Müller-Plathe. „Coarse-Graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back“. In: *ChemPhysChem* 3(9) (2002), S. 754–769.
- [43] D. Reith, M. Pütz und F. Müller-Plathe. „Deriving Effective Mesoscale Potentials from Atomistic Simulations“. In: *Journal of Computational Chemistry* 24(13) (2003), S. 1624–1636.
- [44] C. Peter und K. Kremer. „Multiscale Simulation of Soft Matter Systems from the Atomistic to the Coarse-Grained Level and Back“. In: *Soft Matter* 22(5) (2009), S. 4357–4366.
- [45] T. Verho, A. Paajanen, J. Vaari und A. Laukkannen. „Crystal Growth in Polyethylene by Molecular Dynamics: The Crystal Edge and Lamellar Thickness“. In: *Macromolecules* 51(13) (2018), S. 4865–4873.

- [46] A. Moyassari, T. Gkourmpis, M. S. Hedenqvist und U. W. Gedde. „Molecular Dynamics Simulations of Short-Chain Branched Bimodal Polyethylene: Topological Characteristics and Mechanical Behavior“. In: *Macromolecules* 52(3) (2019), S. 807–818.
- [47] W. Kaiser. *Kunststoffchemie für Ingenieure*. 3. Auflage. Hanser, München, 2011.
- [48] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. 7. Auflage. Pearson, London, 2014.
- [49] V. Van Speybroeck. „Challenges in Modelling Dynamic Processes in Realistic Nanostructured Materials at Operating Conditions“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 381(2250) (2023), 20220239.
- [50] G. D. Barmparis, Z. Lodziana, N. Lopez und I. N. Remediakis. „Nanoparticle Shapes by Using Wulff Constructions and First-Principles Calculations“. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6 (2015), S. 361–368.
- [51] A. Bormuth. „Untersuchung der Polymerdynamik in Abhängigkeit von Kettenlänge, Temperatur und Druck mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [52] X. Wu und P. Su. „Chapter 1 - Very Brief Introduction to Quantum Chemistry“. In: *Quantum Chemistry in the Age of Machine Learning*. Hrsg. von P. O. Dral. 1. Auflage. Elsevier, 2022, S. 3–25.
- [53] M. P. Allen. „Introduction to Molecular Dynamics Simulation“. In: *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*. Hrsg. von N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller und K. Kremer. NIC series. Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2004, Bd. 23, S. 1–28.
- [54] S. Hayward. „A Retrospective on the Development of Methods for the Analysis of Protein Conformational Ensembles“. In: *The Protein Journal* 42(3) (2023), S. 181–191.
- [55] J. Šponer, G. Bussi, M. Krepl, P. Banáš, S. Bottaro, R. A. Cunha, A. Gil-Ley, G. Pinamonti, S. Poblete, P. Jurečka, N. G. Walter und M. Otyepka. „RNA Structural Dynamics as Captured by Molecular Simulations: A Comprehensive Overview“. In: *Chemical Reviews* 118(8) (2018), S. 4177–4338.
- [56] K. Liebl und M. Zacharias. „The Development of Nucleic Acids Force Fields: From an Unchallenged Past to a Competitive Future“. In: *Biophysical Journal* 122(14) (2023), S. 2841–2851.

- 
- [57] C. J. Dickson, R. C. Walker und I. R. Gould. „Lipid21: Complex Lipid Membrane Simulations with AMBER“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 18(3) (2022), S. 1726–1736.
- [58] M. De Vivo, M. Masetti, G. Bottegoni und A. Cavalli. „Role of Molecular Dynamics and Related Methods in Drug Discovery“. In: *Journal of Medicinal Chemistry* 59(9) (2016), S. 4035–4061.
- [59] P. Ren, S. Li, S. Wang, X. Zhang und F. Bai. „Computer-Aided Prediction of the Interactions of Viral Proteases with Antiviral Drugs: Antiviral Potential of Broad-Spectrum Drugs“. In: *Molecules* 29(1) (2024), 225.
- [60] Y. Gao und F. Müller-Plathe. „Molecular Dynamics Study on the Thermal Conductivity of the End-Grafted Carbon Nanotubes Filled Polyamide-6.6 Nanocomposites“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122(2) (2018), S. 1412–1421.
- [61] Z. Fang, Y. Yan, Z. Li, A. Zhang und Y. Geng. „Molecular Dynamics Simulation of the Tool Geometry Effect on Nanowire Formation Behavior During Nanoskiving“. In: *Materials & Design* 225 (2023), 111498.
- [62] S. Sen, Y. Han, P. Rehak, L. Vuković und P. Král. „Computational Studies of Micellar and Nanoparticle Nanomedicines“. In: *Chemical Society Reviews* 47 (2018), S. 3849–3860.
- [63] S. Adibi und J. W. Wilkerson. „Evolving Structure–Property Relationships in Metals with Nonequilibrium Concentrations of Vacancies“. In: *Journal of Applied Physics* 127(13) (2020), 135901.
- [64] W.-P. Wu, Z.-J. Ding, Y.-L. Li, C. Yu und G. Kang. „Molecular Dynamics Simulation of Thermomechanical Fatigue Properties of Ni-based Single Crystal Superalloys“. In: *International Journal of Fatigue* 173 (2023), 107667.
- [65] Y. Li, Q. Wang und S. Wang. „A Review on Enhancement of Mechanical and Tribological Properties of Polymer Composites Reinforced by Carbon Nanotubes and Graphene Sheet: Molecular Dynamics Simulations“. In: *Composites Part B: Engineering* 160 (2019), S. 348–361.
- [66] S. Barbhuiya und B. B. Das. „Molecular Dynamics Simulation in Concrete Research: A Systematic Review of Techniques, Models and Future Directions“. In: *Journal of Building Engineering* 76 (2023), 107267.

- [67] A. F. Behbahani, A. Rissanou, G. Kritikos, M. Doxastakis, C. Burkhart, P. Polińska und V. A. Harmandaris. „Conformations and Dynamics of Polymer Chains in Cis and Trans Polybutadiene/Silica Nanocomposites Through Atomistic Simulations: From the Unentangled to the Entangled Regime“. In: *Macromolecules* 53(15) (2020), S. 6173–6189.
- [68] N. Romanos, G. Megariotis und D. N. Theodorou. „Molecular Dynamics Simulations of Stretch-Induced Crystallization in Layered Polyethylene“. In: *Polymer Crystallization* 4(3) (2021), e10172.
- [69] N. I. Sigalas, S. A. T. Van Kraaij und A. V. Lyulin. „Effect of Temperature on Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene: A Molecular-Dynamics Study“. In: *Macromolecules* 56(21) (2023), S. 8417–8427.
- [70] H. Lei, S. Qi und D. Wu. „Hierarchical Multiscale Analysis of Polyimide Films by Molecular Dynamics Simulation: Investigation of Thermo-Mechanical Properties“. In: *Polymer* 179 (2019), 121645.
- [71] C. A. Lemarchand. „Molecular Dynamics Simulations of Several Linear Homopolymers: Assessment and Comparison of Shock Properties“. In: *Polymer* 290 (2024), 126524.
- [72] E. J. García, D. Bhandary, M. T. Horsch und H. Hasse. „A Molecular Dynamics Simulation Scenario for Studying Solvent-Mediated Interactions of Polymers and Application to Thermoresponse of Poly(N-Isopropylacrylamide) in Water“. In: *Journal of Molecular Liquids* 268 (2018), S. 294–302.
- [73] J. Yang, X. Yao und Z. Meng. „Investigation of Molecular Mechanisms of Polyvinylidene Fluoride under the Effects of Temperature, Electric Poling, and Mechanical Stretching Using Molecular Dynamics Simulations“. In: *Polymer* 245 (2022), 124691.
- [74] E. Brini, E. A. Algaer, P. Ganguly, C. Li, F. Rodríguez-Ropero und N. F. A. van der Vegt. „Systematic Coarse-Graining Methods for Soft Matter Simulations – A Review“. In: *Soft Matter* 9(7) (2013), S. 2108–2119.
- [75] P. Español und P. B. Warren. „Perspective: Dissipative Particle Dynamics“. In: *The Journal of Chemical Physics* 146(15) (2017), 150901.
- [76] F. Schmid. „Understanding and Modeling Polymers: The Challenge of Multiple Scales“. In: *ACS Polymers Au* 3(1) (2023), S. 28–58.



- [77] N. Chennamsetty, H. Bock, M. Lísal und J. K. Brennan. „An Introduction to Coarse-Graining Approaches: Linking Atomistic and Mesoscales“. In: *Process Systems Engineering, Volume 6: Molecular Systems Engineering*. Hrsg. von E. N. Pistikopoulos, M. C. Georgiadis und V. Dua. John Wiley & Sons, New Jersey, 2010, S. 43–84.
- [78] J.-P. Ryckaert und A. Bellemans. „Molecular Dynamics of Liquid n-Butane Near Its Boiling Point“. In: *Chemical Physics Letters* 30(1) (1975), S. 123–125.
- [79] S. Kmiecik, D. Gront, M. Kolinski, L. Wieteska, A. E. Dawid und A. Kolinski. „Coarse-Grained Protein Models and Their Applications“. In: *Chemical Reviews* 116(14) (2016), S. 7898–7936.
- [80] Z.-J. Wang und M. Deserno. „A Systematically Coarse-Grained Solvent-Free Model for Quantitative Phospholipid Bilayer Simulations“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 114(34) (2010), S. 11207–11220.
- [81] V. A. Harmandaris, D. Reith, N. F. A. van der Vegt und K. Kremer. „Comparison Between Coarse-Graining Models for Polymer Systems: Two Mapping Schemes for Polystyrene“. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 208(19–20) (2007), S. 2109–2120.
- [82] K. W. Hall, T. W. Sirk, M. L. Klein und W. Shinoda. „A Coarse-Grain Model for Entangled Polyethylene Melts and Polyethylene Crystallization“. In: *Journal of Chemical Physics* 150(24) (2019), 244901.
- [83] A. Moyassari, T. Gkourmpis, M. S. Hedenqvist und U. W. Gedde. „Molecular Dynamics Simulation of Linear Polyethylene Blends: Effect of Molar Mass Bimodality on Topological Characteristics and Mechanical Behavior“. In: *Polymer* 161 (2019), S. 139–150.
- [84] P. J. Hoogerbrugge und J. M. V. A. Koelman. „Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics“. In: *Europhysics Letters* 19(3) (1992), 155.
- [85] M. Liu und G. Liu. „Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH): An Overview and Recent Developments“. In: *Archives of Computational Methods in Engineering* 17 (2010), S. 25–76.
- [86] R. Benzi, S. Succi und M. Vergassola. „The Lattice Boltzmann Equation: Theory and Applications“. In: *Physics Reports* 222(3) (1992), S. 145–197.

- [87] K. Procházka, Z. Limpouchová, M. Štěpánek, K. Šindelka und M. Lísal. „DPD Modelling of the Self- and Co-Assembly of Polymers and Polyelectrolytes in Aqueous Media: Impact on Polymer Science“. In: *Polymers* 14(3) (2022), 404.
- [88] E. Moeendarbary, T. Y. Ng und M. Zangeneh. „Dissipative Particle Dynamics: Introduction, Methodology and Complex Fluid Applications — A Review“. In: *International Journal of Applied Mechanics* 1(4) (2009), S. 737–763.
- [89] S. H. L. Klapp, D. J. Diestler und M. Schoen. „Why Are Effective Potentials ‘Soft’?“ In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(41) (2004), 7331.
- [90] J. Wang, Y. Han, Z. Xu, X. Yang, S. Ramakrishna und Y. Liu. „Dissipative Particle Dynamics Simulation: A Review on Investigating Mesoscale Properties of Polymer Systems“. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 306(4) (2021), 2000724.
- [91] J. T. Padding und W. J. Briels. „Uncrossability Constraints in Mesoscopic Polymer Melt Simulations: Non-Rouse Behavior of C120H242“. In: *The Journal of Chemical Physics* 115(6) (2001), S. 2846–2859.
- [92] P. Nikunen, I. Vattulainen und M. Karttunen. „Reptational Dynamics in Dissipative Particle Dynamics Simulations of Polymer Melts“. In: *Physical Review E* 75(3) (2007), 036713.
- [93] A. Karatrantos, R. J. Composto, K. I. Winey, M. Kröger und N. Clarke. „Modeling of Entangled Polymer Diffusion in Melts and Nanocomposites: A Review“. In: *Polymers* 11(5) (2019), 876.
- [94] C. Hijón, P. Español, E. Vanden-Eijnden und R. Delgado-Buscalioni. „Mori–Zwanzig Formalism as a Practical Computational Tool“. In: *Faraday Discuss.* 144 (2010), S. 301–322.
- [95] F. Berressem, C. Scherer, D. Andrienko und A. Nikoubashman. „Ultra-Coarse-Graining of Homopolymers in Inhomogeneous Systems“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 33(25) (2021), 254002.
- [96] P. G. Bolhuis, A. A. Louis, J. P. Hansen und E. J. Meijer. „Accurate Effective Pair Potentials for Polymer Solutions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 114(9) (2001), S. 4296–4311.
- [97] P. Kindt und W. J. Briels. „A Single Particle Model to Simulate the Dynamics of Entangled Polymer Melts“. In: *The Journal of Chemical Physics* 127(13) (2007), 134901.

- 
- [98] D. Reith. „Neue Methoden zur Computersimulation von Polymersystemen auf verschiedenen Längenskalen und ihre Anwendungen“. Dissertation. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- [99] Y. R. Sliozberg, I.-C. Yeh, M. Kroeger, K. A. Masser, J. L. Lenhart und J. W. Andzelm. „Ordering and Crystallization of Entangled Polyethylene Melt under Uniaxial Tension: A Molecular Dynamics Study“. In: *Macromolecules* 51(23) (2018), S. 9635–9648.
- [100] Y. Zhang, L. Qiao, J. Fan, S. Xue und P. B. Jar. „Molecular Dynamics Simulation of Plastic Deformation in Polyethylene under Uniaxial and Biaxial Tension“. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 236(2) (2022), S. 389–403.
- [101] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. 3. Auflage. Wiley & Sons, New Jersey, 2017.
- [102] R. A. Buckingham und J. E. Lennard-Jones. „The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 168(933) (1938), S. 264–283.
- [103] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess und E. Lindahl. „GROMACS: High Performance Molecular Simulations Through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers“. In: *SoftwareX* 1-2 (2015), S. 19–25.
- [104] V. Rühle, C. Junghans, A. Lukyanov, K. Kremer und D. Andrienko. „Versatile Object-Oriented Toolkit for Coarse-Graining Applications“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 5(12) (2009), S. 3211–3223.
- [105] L. Verlet. „Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules“. In: *Physical Review* 159(1) (1967), S. 98–103.
- [106] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson. „A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters“. In: *The Journal of Chemical Physics* 76(1) (1982), S. 637–649.
- [107] A. Kopf, W. Paul und B. Dünweg. „Multiple Time Step Integrators and Momentum Conservation“. In: *Computer Physics Communications* 101(1) (1997), S. 1–8.

- [108] W. F. van Gunsteren und H. J. C. Berendsen. „Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 29(9) (1990), S. 992–1023.
- [109] J. Jin, A. Yu und G. A. Voth. „Temperature and Phase Transferable Bottom-Up Coarse-Grained Models“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 16(11) (2020), S. 6823–6842.
- [110] G. Milano und F. Müller-Plathe. „Mapping Atomistic Simulations to Mesoscopic Models: A Systematic Coarse-Graining Procedure for Vinyl Polymer Chains“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109(39) (2005), S. 18609–18619.
- [111] S. Y. Joshi und S. A. Deshmukh. „A Review of Advancements in Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations“. In: *Molecular Simulation* 47(10-11) (2021), S. 786–803.
- [112] Y. Li, B. C. Abberton, M. Kröger und W. K. Liu. „Challenges in Multiscale Modeling of Polymer Dynamics“. In: *Polymers* 5(2) (2013), S. 751–832.
- [113] W. Tschöp, K. Kremer, J. Batoulis, T. Bürger und O. Hahn. „Simulation of Polymer Melts. I. Coarse-Graining Procedure for Polycarbonates“. In: *Acta Polymerica* 49(2-3) (1998), S. 61–74.
- [114] J. R. Silbermann, S. H. L. Klapp, M. Schoen, N. Chennamsetty, H. Bock und K. E. Gubbins. „Mesoscale Modeling of Complex Binary Fluid Mixtures: Towards an Atomistic Foundation of Effective Potentials“. In: *The Journal of Chemical Physics* 124(7) (2006), 074105.
- [115] R. Henderson. „A Uniqueness Theorem for Fluid Pair Correlation Functions“. In: *Physics Letters A* 49(3) (1974), S. 197–198.
- [116] S. León, N. van der Vegt, L. Delle Site und K. Kremer. „Bisphenol A Polycarbonate: Entanglement Analysis from Coarse-Grained MD Simulations“. In: *Macromolecules* 38(19) (2005), S. 8078–8092.
- [117] C. Junghans, M. Praprotnik und K. Kurt. „Transport Properties Controlled by a Thermostat: An Extended Dissipative Particle Dynamics Thermostat“. In: *Soft Matter* 4 (2008), S. 156–161.
- [118] S. Rao, X. Li und H. Liang. „Developing Coarse-Grained Force Fields for Polystyrene with Different Chain Lengths from Atomistic Simulation“. In: *Macromolecular Research* 15(7) (2007), S. 610–616.

- [119] Y.-L. Wang, A. Lyubartsev, Z.-Y. Lu und A. Laaksonen. „Multiscale Coarse-Grained Simulations of Ionic Liquids: Comparison of Three Approaches to Derive Effective Potentials“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(20) (2013), S. 7701–7712.
- [120] A. P. Lyubartsev und A. Laaksonen. „Calculation of Effective Interaction Potentials from Radial Distribution Functions: A Reverse Monte Carlo Approach“. In: *Physical Review E* 52(4) (1995), S. 3730–3737.
- [121] E. Lyman, J. Pfaendtner und G. A. Voth. „Systematic Multiscale Parameterization of Heterogeneous Elastic Network Models of Proteins“. In: *Biophysical Journal* 95(9) (2008), S. 4183–4192.
- [122] F. Ercolessi und J. B. Adams. „Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method“. In: *Europhysics Letters* 26(8) (1994), S. 583–588.
- [123] S. Izvekov, M. Parrinello, C. J. Burnham und G. A. Voth. „Effective Force Fields for Condensed Phase Systems from ab initio Molecular Dynamics Simulation: A New Method for Force-Matching“. In: *The Journal of Chemical Physics* 120(23) (2004), S. 10896–10913.
- [124] M. S. Shell. „The Relative Entropy is Fundamental to Multiscale and Inverse Thermodynamic Problems“. In: *The Journal of Chemical Physics* 129(14) (2008), 144108.
- [125] A. Chaimovich und M. S. Shell. „Relative Entropy as a Universal Metric for Multiscale Errors“. In: *Physical Review E* 81(6) (2010), 060104.
- [126] J. Lu, Y. Qiu, R. Baron und V. Molinero. „Coarse-Graining of TIP4P/2005, TIP4P-Ew, SPC/E, and TIP3P to Monatomic Anisotropic Water Models Using Relative Entropy Minimization“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 10(9) (2014), S. 4104–4120.
- [127] J. F. Dama, A. V. Sinititskiy, M. McCullagh, J. Weare, B. Roux, A. R. Dinner und G. A. Voth. „The Theory of Ultra-Coarse-Graining. 1. General Principles“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 9(5) (2013), S. 2466–2480.
- [128] Z. Zhang, L. Lu, W. G. Noid, V. Krishna, J. Pfaendtner und G. A. Voth. „A Systematic Methodology for Defining Coarse-Grained Sites in Large Biomolecules“. In: *Biophysical Journal* 95(11) (2008), S. 5073–5083.

- [129] Y. Peng, A. J. Pak, A. E. P. Durumeric, P. G. Sahrman, S. Mani, J. Jin, T. D. Loose, J. Beiter und G. A. Voth. „OpenMSCG: A Software Tool for Bottom-Up Coarse-Graining“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 127(40) (2023), S. 8537–8550.
- [130] A. P. Eichenberger. „Molecular Dynamics Simulation of Alkanes and Proteins: Methodology, Prediction of Properties and Comparison to Experimental Data“. Dissertation. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2013.
- [131] L. D. Schuler, X. Daura und W. F. van Gunsteren. „An Improved GRO-MOS96 Force Field for Aliphatic Hydrocarbons in the Condensed Phase“. In: *Journal of Computational Chemistry* 22(11) (2001), S. 1205–1218.
- [132] P. G. de Gennes. „Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles“. In: *Journal of Chemical Physics* 55(2) (1971), S. 572–579.
- [133] M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer Physics*. 1. Auflage. Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [134] J. Gao. „An Efficient Method of Generating Dense Polymer Model Melts by Computer Simulation“. In: *The Journal of Chemical Physics* 102(2) (1995), S. 1074–1077.
- [135] N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas und D. N. Theodorou. „A Novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer Systems of Precisely Defined Molecular Architecture“. In: *Physical Review Letters* 88(10) (2002), 105503.
- [136] M. Perez, O. Lame, F. Leonforte und J.-L. Barrat. „Polymer Chain Generation for Coarse-Grained Models Using Radical-Like Polymerization“. In: *The Journal of Chemical Physics* 128(23) (2008), 234904.
- [137] Y. Sliozberg und J. Andzelm. „Fast Protocol for Equilibration of Entangled and Branched Polymer Chains“. In: *Chemical Physics Letters* 523 (2012), S. 139–143.
- [138] G. Zhang, L. A. Moreira, T. Stuehn, C. D. Daoulas und K. Kremer. „Equilibration of High Molecular Weight Polymer Melts: A Hierarchical Strategy“. In: *ACS Macro Letters* 3(2) (2014), S. 198–203.
- [139] L. Moreira, G. Zhang, F. Müller, T. Stuehn und K. Kremer. „Direct Equilibration and Characterization of Polymer Melts for Computer Simulations“. In: *Macromolecular Theory and Simulations* 24(5) (2015), S. 419–431.

- 
- [140] R. Auhl, R. Everaers, G. S. Grest, K. Kremer und S. J. Plimpton. „Equilibration of Long Chain Polymer Melts in Computer Simulations“. In: *Journal of Chemical Physics* 119(24) (2003), S. 12718–12728.
- [141] J. D. Halverson, T. Brandes, O. Lenz, A. Arnold, S. Bevc, V. Starchenko, K. Kremer, T. Stuehn und D. Reith. „ESPResSo++: A Modern Multiscale Simulation Package for Soft Matter Systems“. In: *Computer Physics Communications* 184(4) (2013), S. 1129–1149.
- [142] H. V. Guzman, N. Tretyakov, H. Kobayashi, A. C. Fogarty, K. Kreis, J. Krajniak, C. Junghans, K. Kremer und T. Stuehn. „ESPResSo++ 2.0: Advanced Methods for Multiscale Molecular Simulation“. In: *Computer Physics Communications* 238 (2019), S. 66–76.
- [143] K. Kreis, R. Potestio, K. Kremer und A. C. Fogarty. „Adaptive Resolution Simulations with Self-Adjusting High-Resolution Regions“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 12(8) (2016), S. 4067–4081.
- [144] H.-P. Hsu und K. Kremer. „Glass Transition Temperature of (Ultra-)Thin Polymer Films“. In: *The Journal of Chemical Physics* 159(7) (2023), 071104.
- [145] H.-P. Hsu und K. Kremer. „Entanglement-Stabilized Nanoporous Polymer Films Made by Mechanical Deformation“. In: *Macromolecules* 57(6) (2024), S. 2998–3012.
- [146] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. 1. Auflage. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [147] D. Hossain, M. Tschopp, D. Ward, J. Bouvard und W. P. „Molecular Dynamics Simulations of Deformation Mechanisms of Amorphous Polyethylene“. In: *Polymer* 51(25) (2010), S. 6071–6083.
- [148] M. Amjadi und A. Fatemi. „Tensile Behavior of High-Density Polyethylene Including the Effects of Processing Technique, Thickness, Temperature, and Strain Rate“. In: *Polymers* 12(9) (2020), 1857.
- [149] T. Zhu, X. Li, X. Zhao, X. Zhang, Y. Lu und L. Zhang. „Stress-Strain Behavior and Corresponding Crystalline Structures of Four Types of Polyethylene under a Wide Range of Strain Rates“. In: *Polymer Testing* 106 (2022), 107460.
- [150] R. Everaers, S. K. Sukumaran, G. S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian und K. Kremer. „Rheology and Microscopic Topology of Entangled Polymeric Liquids“. In: *Science* 303(5659) (2004), S. 823–826.

- [151] F. Becker. „Entwicklung einer Beschreibungsmethodik für das mechanische Verhalten unverstärkter Thermoplaste bei hohen Deformationsgeschwindigkeiten“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2009.
- [152] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli und E. Schmachtenberg. *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 6. Auflage. Hanser, München, 2014.
- [153] L. S. Loo, R. E. Cohen und K. K. Gleason. „Chain Mobility in the Amorphous Region of Nylon 6 Observed under Active Uniaxial Deformation“. In: *Science* 288(5463) (2000), S. 116–119.
- [154] L. Conca. „Mechanical Properties of Polymer Glasses : Mechanical Properties of Polymer Glasses“. Dissertation. Universität Lyon, 2016.
- [155] R. F. Boyer und R. G. Snyder. „The Glass Temperature of Amorphous Polyethylene“. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 15(5) (1977), S. 315–320.
- [156] A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki und M. Konishi. „Melting Behaviors of Polyethylene Crystals: An Application of Fast-Scan DSC“. In: *Polymer* 55(14) (2014), S. 3186–3194.
- [157] R. P. Patki und P. J. Phillips. „Crystallization Kinetics of Linear Polyethylene: The Maximum in Crystal Growth Rate-Temperature Dependence“. In: *European Polymer Journal* 44(2) (2008), S. 534–541.
- [158] P. W. Teare und D. R. Holmes. „Extra Reflections in the X-Ray Diffraction Pattern of Polyethylenes and Polymethylenes“. In: *Journal of Polymer Science* 24(107) (1957), S. 496–499.
- [159] Y. Sato, H. Hashiguchi, K. Inohara, S. Takishima und H. Masuoka. „PVT Properties of Polyethylene Copolymer Melts“. In: *Fluid Phase Equilibria* 257(2) (2007), S. 124–130.
- [160] G. Ungar, J. Stejny, A. Keller, I. Bidd und M. C. Whiting. „The Crystallization of Ultralong Normal Paraffins: The Onset of Chain Folding“. In: *Science* 229(4711) (1985), S. 386–389.
- [161] J. J. Weeks. „Melting Temperature and Change of Lamellar Thickness with Time for Bulk Polyethylene“. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 67A(5) (1963), S. 441–451.
- [162] D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. Von Meerwall und F. C. Schilling. „Viscosity and Self-Diffusion Coefficient of Linear Polyethylene“. In: *Macromolecules* 20(5) (1987), S. 1133–1141.



- [163] G. Meinel und A. Peterlin. „Plastic Deformation of Polyethylene II. Change of Mechanical Properties During Drawing“. In: *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 9(1) (1971), S. 67–83.
- [164] S. Humbert, O. Lame und G. Vigier. „Polyethylene Yielding Behaviour: What Is Behind the Correlation Between Yield Stress and Crystallinity?“ In: *Polymer* 50(15) (2009), S. 3755–3761.
- [165] S. Wang und J. Zhang. „Non-Isothermal Crystallization Kinetics of High Density Polyethylene/Titanium Dioxide Composites via Melt Blending“. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115(1) (2014), S. 63–71.
- [166] W. L. Jarrett, L. J. Mathias, R. G. Alamo, L. Mandelkern und D. L. Dorset. „Thermally-Induced Molecular Motion and Premelting in Hexacontane“. In: *Macromolecules* 25(13) (1992), S. 3468–3472.

# Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AWDS	axiale Wanddickensteuerung
CG	Vergrößerung / vergrößert ( <i>coarse-graining</i> )
CTE	Wärmeausdehnungskoeffizient ( <i>coefficient of thermal expansion</i> )
DPD	dissipative Teilchendynamik ( <i>dissipative particle dynamics</i> )
DSC	dynamische Differenz-Kalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
E-Modul	Elastizitätsmodul
FEM	Finite-Elemente-Methode
FRC	frei rotierende Kette ( <i>freely rotating chain</i> )
HDPE	hochdichtes Polyethylen ( <i>high density polyethylene</i> )
IBC	innenliegender, umrahmter Schüttgutbehälter ( <i>intermediate bulk container</i> )
IBI	iterative Boltzmann Inversion
IMC	inverse Monte-Carlo Methode
LBM	Boltzmann Gitter Methode ( <i>lattice Boltzmann method</i> )
LDPE	niedrigdichtes Polyethylen ( <i>low density polyethylene</i> )
LJ	Lennard-Jones
MD	Molekulardynamik / molekulardynamisch
MSID	mittlere quadratische innere Abstände ( <i>mean square internal distances</i> )
NRW	nicht-reversibler Zufallspfad ( <i>non-reversal random walk</i> )
PC	Polycarbonat

PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PPA	Analyse des primitivsten Pfades ( <i>primitive path analysis</i> )
PPS	Polyphenylsulfid
PWDS	partielle Wanddickensteuerung
SFDR	statisch-flexibler Düsenring
SPH	geglättete Teilchen-Hydrodynamik ( <i>smoothed parcticle hydrodynamics</i> )
UA	vereinigte Atome ( <i>united atom</i> )

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zusammenstellung typischer Blasformartikel: (a) Konsumerartikel (Flaschen verschiedenster Gestalt und Funktion), (b) Kanister, (c) Industrieverpackungen (L-Ring Fässer, Palette, IBC etc.) [30] . . . . .	2
1.2	Schematischer Verfahrensablauf beim Extrusionsblasformen [27]. Dargestellt ist der einfachste Fall zur Produktion eines Behälters inklusive Entbutzung und nachgelagerter Produktprüfung. . . . .	4
1.3	Schaubild zum übergeordneten Kontext: Im Zentrum der hier vorliegenden Arbeit steht die Molekulardynamik Simulation, mit dem Ziel eines erweiterten mikromechanischen Verständnisses zum Verhalten von Polyethylen unter Randbedingungen, wie sie durch das Extrusionsblasformen vorgegeben werden. Grundlagen, die in dieser Arbeit geschaffen werden, sollen in Zukunft dazu dienen, experimentelle Aufwände zu reduzieren sowie Ergebnisse aus Simulationen auf Mikroebene in Simulationen auf Makroebene zu berücksichtigen. . . . .	7
1.4	Darstellung von Modellbeschreibungen auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen. Exemplarisch sind für die unterschiedlichen Modellbeschreibungen Lösungs- bzw. Simulationsmethoden angegeben. . . . .	9
1.5	Verschiedene Ansätze zur vergrößerten Modellbeschreibung von Polystyrol: Darstellung (a) kann als einfachste Art der Vergrößerung im Sinne eines United Atom Ansatzes angesehen werden. Wasserstoffatome werden nicht mehr explizit berücksichtigt. (b) veranschaulicht eine mögliche Vergrößerung, wie sie bei Anwendung von Coarse-Graining MD Methoden üblich ist. Die Superatome des Typs A repräsentieren CH <sub>2</sub> Einheiten mit jeweils einer halben benachbarten CH Einheit. Typ B beschreibt den Phenylring. Darstellung (c) entspricht einer denkbaren Vergrößerung nach DPD Methode. (d) fasst eine ganze Kette zu einem Partikel zusammen. . . . .	12
1.6	Intra- ((a) Bindung, (b) Bindungswinkel, (c) Torsionswinkel) und intermolekulare Wechselwirkungen (d) zwischen Partikeln. . . . .	14

- 
- 1.7 Übersicht der einzelnen behandelten Kernthemen im kumulativen Teil dieser Arbeit. Basis ist die Anpassung von etablierten Equilibrierungsmethoden auf das hier genutzte Kraftfeld für Polyethylen. Gelingt die Equilibrierung, so können mit Systemen unterschiedlicher Größe sowohl Materialkennwerte ermittelt als auch mikromechanische Vorgänge bei der Ausbildung von Strukturen, insbesondere hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens, untersucht werden. . . . . 27
- 6.1 Darstellung der mittleren quadratischen inneren Abstände (MSID) für verschieden angenommene, mittlere initiale Bindungswinkel. Die Grafik zeigt sowohl die inneren Abstände, wie sie initial über den NRRW erzeugt wurden als auch nach vollständig durchlaufener Equilibrierungsprozedur. Nur für den Fall, dass sich der initial angenommene Bindungswinkel im Bereich des tatsächlich angestrebten Endzustandes des Systems befindet, ist eine erfolgreiche Equilibrierung möglich. Im vorliegenden Fall trifft dies für die Simulation mit einem Winkel von  $133^\circ$  zu. Die verwendete Systemgröße ist  $1000 \times 100$  ( $M \times N$ ) (CG3). . . . . 103
- 6.2 Darstellung der aufsummierten quadratischen Abweichungen gemäß Gleichung 6.1 über initiale Bindungswinkel zwischen  $127^\circ$  und  $139^\circ$ . Jeder Datenpunkt basiert auf 8 unabhängigen Simulationen. Es wird deutlich, dass die Abweichungen in einer Umgebung zwischen  $132^\circ$  und  $133^\circ$  Grad am geringsten sind. Die gestrichelte Linie ist ein Polynomfit (Polynom vierten Grades), welches der Anschaulichkeit dient. Das Minimum des Polynoms liegt bei  $132,3^\circ$ . . . . . 105
- 6.3 Entwicklung des Verlaufs des statischen Struktur factors zum Ende der einzelnen Schritte der Equilibrierungsprozedur (initialer Zustand nach Erstellung der Ketten über den NRRW; Zustand nach dem Prepacking; Zustand nach Warm-Up mit anschließender Relaxation). Grundlage der Grafik ist ein System der Größe  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Die Darstellung besteht aus einer hohen Anzahl an diskreten Punkten, die nur im Insert mit Symbolen dargestellt sind. In der übrigen Grafik wird auf ein Plotten der Symbole verzichtet, da sie die Übersichtlichkeit der Darstellung erheblich stören würden. . . . . 106

6.4	Entwicklung der mittleren quadratischen inneren Teilchenabstände (MSID) im Verlauf der Equilibrierungsprozedur (initialer Zustand nach Erstellung der Ketten via NRRW; Zustand nach dem Warm-Up; Zustand nach der Relaxation). Grundlage der Grafik ist ein System der Größe $250 \times 2000$ ( $M \times N$ ) (CG3). Zusätzlich ist der nach FRC Theorie anzunehmende Verlauf für einen mittleren Bindungswinkel von $133^\circ$ dargestellt. . . . .	107
6.5	Typische Abweichungen des aktuellen Dehnungswertes der Simulationsbox vom Sollwert der Dehnung bei Einsatz des Regelalgorithmus. Das Beispiel zeigt repräsentative Daten einer Simulation mit Größe $250 \times 2000$ ( $M \times N$ ) (CG3) bei einer Dehnrate von $10^6 \text{ s}^{-1}$ . Die Grafik verdeutlicht, dass relative Abweichungen (a) lediglich bei minimal einzustellenden Dehnungswerten zu Beginn der Simulation leicht erhöht sind. Absolute Abweichungen (b) sind generell auf sehr geringem Niveau, auch bei extrem kleinen Dehnungswerten. Grafik (a) besteht aus 2500 Datenpunkten, Grafik (b) aus 500 Datenpunkten. . . . .	110
6.6	Spannungs-Dehnungs-Kurven (a) für Systeme unterschiedlicher Größe und Kettenlänge ( $M \times N$ ; CG3; 293,15 K; $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Grafik (b) stellt die Verschlaufungen pro Kette $Z$ über der wahren Dehnung für die in (a) aufgeführten Systeme dar. . . . .	112
6.7	Entwicklung der Anzahl von Verschlaufungen pro Kette $Z$ während des Zugversuchs bei unterschiedlichen Dehnraten. Die Systemgröße ist $500 \times 1000$ ( $M \times N$ ; CG3; 293,15 K). Für die Dehnrate von $10^8 \text{ s}^{-1}$ fällt die Anzahl an Verschlaufungen pro Kette gegenüber langsameren Dehnraten frühzeitig ab. Im Unterschied zu der Darstellung in Publikation 1 (Abbildung 15) wird in der hier aufgeführten Abbildung das Maß an Verschlaufungen via PPA bestimmt. . . . .	114

- 6.8 Plot der Dichte (a) sowie des Kristallisationsgrades (b) über der Temperatur während des Aufheizprozesses für ein repräsentatives System (Größe:  $2040 \times 100$  ( $M \times N$ ) (CG3)). Die Kristallschmelztemperatur wird über den Wendepunkt im Verlauf der Dichte bestimmt (rote Linie). Der in (b) dargestellte Kristallisationsgrad  $x_{c,mikro}$  basiert auf dem eigenen mikroskopischen Kriterium (siehe Publikation 2). Da bei Anwendung dieses Kriteriums die offenen Kettenenden nicht streng als kristallin bewertet werden, liegt der Kristallisationsgrad zu Beginn der Simulation bei einem Wert von ca. 0,9. In Grafik (b) ist zwecks Anschaulichkeit die anhand von Grafik (a) bestimmte Kristallschmelztemperatur ebenfalls eingezeichnet. . . . . 116
- 6.9 Darstellung der Kristallschmelztemperatur in Abhängigkeit der Heizrate. Die verwendete Systemgröße ist  $2040 \times 100$  ( $M \times N$ ) (CG3). Jedem Datenpunkt liegen 10 unabhängig equilibrierte und aufgeheizte Systeme zugrunde. Dargestellt ist zusätzlich ein Polynomfit (2. Grades) für alle in der Grafik enthaltenen Datenpunkte. Der für eine Kühlrate gegen 0 extrapolierte Schnittpunkt mit der y-Achse ergibt sich zu 396,5 K. Darüber hinaus enthält die Grafik in Anlehnung an Hall et al. [82] einen linearen Fit für die Datenpunkte bei Heizraten zwischen 1,0 K/ns und 3,0 K/ns. Der hier ebenfalls extrapolierte Schnittpunkt mit der y-Achse liegt bei 409,5 K. . . . . 117
- 6.10 Schematische Darstellung der in der Simulation umgesetzten Verstreck- und Abkühlprozedur mit Verbindung zum Realprozess. Abgebildet sind die drei Stationen der Simulationskette: Zunächst wird das im Schmelzezustand equilibrierte System uni- bzw. biaxial verstreckt. Anschließend wird das System unter (a) freien oder (b) fixierten mechanischen Randbedingungen definiert abgekühlt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (293 K) werden die Randbedingungen auch im Falle von zuvor fixierten Boxdimensionen gelöst. Das globale Schrumpf- und Kristallisationsverhalten wird über einen längeren Zeitraum (bis 600 ns) beobachtet. . . . . 121

- 6.11 Beispielhafte Darstellung der Bildung eines kristallinen Bereiches. Ein System der Größe  $1000 \times 500$  ( $M \times N$ ) (CG3) wird uniaxial bei einer Temperatur von 500 K in x-Richtung verstreckt. Anschließend wird das System unter freien Bedingungen auf 293,15 K (Kühlzeit: 10 ns) abgekühlt. Zu verschiedenen Zeitpunkten sind ausgewählte Ketten-segmente als Teil des Gesamtsystems dargestellt, die bei  $t = 20$  ns einen kristallinen Bereich ausbilden. In den einzelnen Abbildungen sind sowohl der Orientierungsfaktor der Bindungsvektoren ( $\delta_{\text{bond}}$ ) in x-Richtung als auch der lokale Ordnungsparameter ( $\bar{S}_{\text{lokal}}$ ) für das Gesamtsystem angegeben. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ns ist der Verstreckvorgang abgeschlossen und der Abkühlvorgang beginnt. Segmente, die zu unterschiedlichen Ketten gehören, sind zum Zweck der Unterscheidbarkeit farblich verschieden dargestellt. . . . . 122
- 6.12 Darstellung von mikrostrukturellen Größen für Systeme, die freien bzw. fixierten Randbedingungen ausgesetzt worden sind: (a) Orientierungsfaktor der Bindungsvektoren  $\delta_{\text{bond}}$  in Verstreckrichtung, (b) Anzahl der Verschlaufungen pro Kette  $Z$ . Beide Größen werden über der Zeit geplottet. Die Systemgröße ist  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Die Grafiken beginnen mit dem Start des Abkühlvorgangs (0 ns, 500 K). Bei  $t = 10$  ns ist die Zieltemperatur von 293,15 K erreicht. Im Falle fixierter Randbedingungen werden diese bei  $t = 10$  ns gelöst. . . . . 123
- 6.13 Verlauf des Kristallisationsgrades  $x_{c,\text{mikro}}$  für Systeme, die freien bzw. fixierten Randbedingungen während des Abkühlvorgangs ausgesetzt worden sind. Die Systemgröße ist  $250 \times 2000$  ( $M \times N$ ) (CG3). Die Grafik beginnt mit dem Start des Abkühlvorgangs (0 ns, 500 K). Bei  $t = 10$  ns ist die Zieltemperatur von 293,15 K erreicht. Im Falle fixierter Randbedingungen werden diese bei  $t = 10$  ns gelöst. . . . . 124
- 6.14 Entwicklung der Anzahl der Verschlaufungen pro Kette  $Z$  dargestellt über den planaren Verstreckgrad für verschiedene Systemgrößen ( $M \times N$ ) (CG3). Die Grafik enthält Resultate auf Basis unterschiedlicher uni- wie auch biaxialer Verstreckgrade. . . . . 127



- 
- 6.15 Mikroskopische Entwicklung von Systemen unterschiedlicher Größe und Kettenlänge ( $M \times N$ ) (CG3) nach uni-/biaxialem Verstrecken und Abkühlen. In (a) wird der Kristallisationsgrad  $x_{c,mikro}$  über den planaren Verstreckgrad gemäß Definition in Publikation 3 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Kristallisationsgrad und Verschlaufungslänge  $N_e$  wird in (b) veranschaulicht. In den Grafiken sind zu ausgewählten Datenpunkten die Verstreckgrade angegeben. . . . . 128
- I.1 Darstellung des Verlaufs des LJ Potentials mit Beispielen für unterschiedliche Werte des Cut-Off ( $2^{1/6}\sigma - 0,1\sigma \leq r_{fc} \leq 2^{1/6}\sigma$ ). Grundlage der Abbildung ist das in dieser Arbeit genutzte Kraftfeld von Eichenberger [130]. Es wurden die LJ Parameter für das mittlere Superatom des CG3 Potentials ( $\sigma = 0,457$  nm;  $\epsilon = 2,214$  kJ/mol) angenommen. . 164
- II.1 Übergang des vollkristallinen Systems mit Kettenlänge  $N = 100$  (CG3) in den amorphen Zustand (Heizrate: 1 K/ns). Dargestellt ist jeweils ein Ausschnitt (10 nm Kantenlänge) des gesamten Systems. Bei 423,0 K ist das System in quasi ideal kristallinem Zustand, während es bei 426,6 K nahezu völlig amorph ist. Rot markiert sind die jeweiligen Endgruppen der Ketten. Unmittelbar vor wie auch nach dem Aufschmelzvorgang ist keine lokale Konzentration von Kettenenden erkennbar. Der Kristall schmilzt schlagartig als Ganzes. . . . . 166
- II.2 Übergang des vollkristallinen Systems mit Kettenlänge  $N = 20$  (CG3) in den amorphen Zustand (Heizrate: 1 K/ns). Dargestellt ist jeweils ein Ausschnitt (10 nm Kantenlänge) des gesamten Systems. Bei 240,2 K ist das System zwar in quasi vollkristallinem Zustand, jedoch haben sich die Endgruppen der Ketten bereits lokal konzentriert (rote Markierungen). Bei 282,6 K ist deutlich zu erkennen, dass der Kristall – von den Zonen der konzentrierten Endgruppen beginnend – schmilzt. Bei einer Temperatur von 286,2 K befindet sich das System in vollständig amorphem Zustand. . . . . 167

# Tabellenverzeichnis

6.1 Übersicht der mittels Simulation ermittelten thermischen Kennwerte. Korrespondierende experimentell bestimmte Werte sind zum Vergleich aufgeführt. . . . .	119
--	-----

# Anhang

I	Details zur Equilibrierungsprozedur	162
II	Ergänzende Resultate zum Kristallschmelzvorgang	166
III	Posterbeitrag 1	169
IV	Posterbeitrag 2	170
V	Posterbeitrag 3	171

# I Details zur Equilibrierungsprozedur

Dieser ergänzende Abschnitt fasst zum einen die in dieser Arbeit angewandte Equilibrierungsprozedur zusammen, zum anderen wird dargestellt, wie der Regelalgorithmus nach Moreira et al. [139] aufgebaut ist. Dieser ist auf das hier verwendete Kraftfeld nicht anwendbar. Der Algorithmus wird dennoch in seiner Grundidee vorgestellt, um besser einordnen zu können, welche Auswirkungen der Verzicht auf den Regelalgorithmus hat.

## Setup

Die Polymerketten werden initial mittels Irrflugs-Modell (NRRW) erzeugt. Hierdurch werden verschiedene, zufällige Konformationen von Polymerknäueln gebildet, die zur Modellierung von statistischen Eigenschaften von Polymeren geeignet sind [139, 140]. Um bereits an dieser Stelle ein Polymersystem mit möglichst dem equilibrierten Endzustand entsprechenden inneren Teilchenabständen zu erzeugen, führen Moreira et al. sogenannte Masterkurven ein [139]. Für kurz-kettige Systeme beschreiben die Masterkurven die mittleren quadratischen inneren Teilchenabstände (MSID) im vollständig equilibrierten Zustand. Diese Masterkurven dienen, neben weiteren in [139] beschriebenen Aufgaben, als Vorbild bei der Erstellung von Polymersystemen beliebiger Kettenlänge. Das Verfahren beruht auf der Annahme der Gültigkeit des Freely Rotating Chain (FRC) Modells [146]. Auf Basis des Mittelwertes  $\langle \cos \theta \rangle$ , wobei  $\theta$  die Bindungswinkel im betrachteten Polymersystem repräsentiert, werden Aussagen über die Kettensteifigkeit bzw. die inneren Teilchenabstände getroffen. Eine wesentliche Größe ist das charakteristische Verhältnis  $c_\infty$ , das direkt mit der Kettensteifigkeit verknüpft ist [146]:

$$c_\infty = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad (\text{I.1})$$

Darüber hinaus ergibt sich der Verlauf der mittleren quadratischen inneren Teilchenabstände zu [140]:

$$\langle R^2(n) \rangle = nb^2 \left( \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} - \frac{2 \langle \cos \theta \rangle (1 - \langle \cos \theta \rangle^n)}{n (1 - \langle \cos \theta \rangle)^2} \right) \quad (\text{I.2})$$

Hierbei bezeichnet  $n = |i - j|$  die Segmentlänge (mit  $i < j \in [1, N]$ , wobei  $i$  und  $j$  Monomerindizes sind und  $N$  die Kettenlänge). Die Variable  $b$  repräsentiert die mittlere Bindungslänge. Aus den Gleichungen folgt, dass für die Erzeugung von Polymerketten mit möglichst korrekter innerer Struktur lediglich der Wert von  $\langle \cos \theta \rangle$  bekannt sein muss bzw. ein Winkel  $\theta$  vorzugeben ist. Die notwendige Prozedur zur Erzeugung der Masterkurven sowie daraus folgend zur Bestimmung des anzunehmenden Wertes von  $\langle \cos \theta \rangle$  wird weiter unten in diesem Abschnitt dargestellt.

### Prepacking

Durch das im vorherigen Abschnitt beschriebene Schema ist zwar sichergestellt, dass sich die inneren Abstände der erzeugten Ketten möglichst gut in der Nähe des tatsächlichen Gleichgewichtszustandes befinden, jedoch unterliegt die geschaffene Struktur lokalen Dichteunterschieden. Zur Reduzierung dieser wird auf den Monte-Carlo Algorithmus von Auhl et al. [140] zurückgegriffen. Bei diesem Vorgehen werden Ketten als Starrkörper betrachtet und durch den Algorithmus in zufälliger Weise verschoben, rotiert, invertiert, gespiegelt oder untereinander ausgetauscht. Akzeptiert werden die einzelnen Aktionen, sofern sich Dichteunterschiede nach Gleichung I.3 reduzieren:

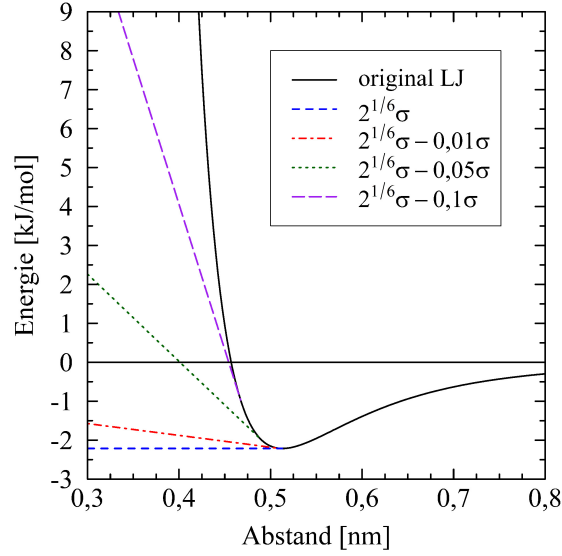
$$\overline{\Delta n^2} = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \quad (\text{I.3})$$

Hierbei bezeichnet  $n$  die Anzahl an Partikeln, die in einer Sphäre mit dem Radius  $d$  um den Partikel  $i$  gefunden werden. Während des Prepacking wird der Radius  $d$  linear von  $4\sigma$  auf  $2\sigma$  verringert. Nach einer endlichen Anzahl an Schritten (50.000 bis 150.000) wird erreicht, dass Dichteunterschiede auf allen Längenskalen derart minimiert sind, dass der statische Strukturfaktor für  $q \rightarrow 0$  bereits signifikant verbessert wird [139].

### Warm-Up

Nach Anwendung der Prepacking Routine kann nicht ausgeschlossen werden, dass einzelne Partikel unphysikalisch nahe zueinander positioniert sind. Eine Simulation mit voll wirksamen Potentialen, insbesondere bzgl. des LJ Potentials, würde in diesem Zustand zu einer Explosion des Systems führen, da enorm hohe abstoßende Kräfte auf die betroffenen Teilchen wirken. Um den Extremfall der Explosion sowie andere, die Struktur störenden Effekte zu verhindern, ist das LJ Potential auf bedachte Weise zu etablieren. Während des Aufheizens des Systems wird daher eine beschränkte („Force-Capped“) Variante des LJ Potentials eingeführt, bei der unter-

halb eines bestimmten Cut-Off der Verlauf des LJ Potentials linear angenommen wird (Abbildung I.1).



**Abbildung I.1** Darstellung des Verlaufs des LJ Potentials mit Beispielen für unterschiedliche Werte des Cut-Off ( $2^{1/6}\sigma - 0,1\sigma \leq r_{fc} \leq 2^{1/6}\sigma$ ). Grundlage der Abbildung ist das in dieser Arbeit genutzte Kraftfeld von Eichenberger [130]. Es wurden die LJ Parameter für das mittlere Superatom des CG3 Potentials ( $\sigma = 0,457$  nm;  $\epsilon = 2,214$  kJ/mol) angenommen.

Der Warm-Up Vorgang wird in 100 Zyklen (zu je 50.000 bis 100.000 Zeitschritten) unterteilt. Am Ende jedes Zyklus wird der Wert des Cut-Off schrittweise (von  $2^{1/6}\sigma$  auf  $0,8\sigma$ ) reduziert, so dass das LJ Potential mit seinem zunehmend repulsiven Anteil kontinuierlich eingeführt wird. Diese behutsame Etablierung des LJ Potentials sorgt für die störungsfreie Erhaltung der internen Kettenstrukturen. Die beschriebene Prozedur entspricht dem bereits von Auhl et al. [140] eingeführten Verfahren.

An dieser Stelle greift die von Moreira et al. in [139] entwickelte Erweiterung ein, auf deren Anwendung in dieser Arbeit verzichtet werden muss. Das Vorgehen ersetzt die (starre) graduelle Einführung des LJ Potentials gemäß Auhl et al. durch einen Regelalgorithmus. Prinzipiell gestaltet sich dieser wie folgt: Der Algorithmus wirkt auf das nicht-bindende Potential für die übernächsten Nachbarteilchen. Während der ersten 85 Zyklen des Warm-Up Vorgangs wird nach jedem Zyklus der Verlauf der mittleren quadratischen inneren Abstände des aktuellen Zyklus mit der Masterkurve gemäß Gleichung I.4 verglichen.

$$I = \int_{n=20}^{n=50} \left[ \left( \frac{\langle R^2(n) \rangle}{n} \right)_{\text{Masterkurve}} - \left( \frac{\langle R^2(n) \rangle}{n} \right)_{\text{aktueller Zyklus}} \right] dn \quad (\text{I.4})$$

Betrachtet werden ausschließlich mittlere Längenskalen vor Erreichung des Plateauniveaus, die empfindlich auf Störungen reagieren. Für das in [139] verwendete generische Kraftfeld ist dies der Bereich  $20 \leq n \leq 50$ . Ergibt sich bei der Berechnung von  $I$  ein negativer Wert, so bedeutet dies, dass die inneren Abstände größer als jene der Masterkurve des Referenzsystems sind. Entsprechend wird der Cut-Off Wert für das nicht-bindende Potential um einen Faktor  $0,01\sigma$  erhöht, um abstoßende Kräfte zu verringern. Im umgekehrten Fall sind die inneren Abstände kleiner als laut Masterkurve vorgegeben, so dass der Cut-Off Wert um  $0,01\sigma$  reduziert werden kann. Ab dem 86. Zyklus kann davon ausgegangen werden, dass das System in einen derart stabilen Zustand überführt worden ist, so dass anschließend der Cut-Off linear erhöht werden kann, bis am Ende dieses Vorgehens das volle nicht-bindende Potential wirksam ist.

### **Relaxation**

Nach durchgeführtem Warm-Up ist die Nutzung der vollen Potentiale ohne negative Konsequenzen möglich, da sowohl lokale Dichteunterschiede minimiert wurden als auch Überlappungen von Teilchen ausgeschlossen werden können. Zunächst wird das System für einen kurzen Zeitraum (100.000 Zeitschritte,  $\Delta t = 2$  fs) bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen relaxiert. Anschließend folgt der abschließende Schritt bei dem das System unter Verwendung eines Berendsen Barostaten über einen längeren Zeitraum (2.000.000 Zeitschritte,  $\Delta t = 2$  fs) simuliert wird. Hierbei wird der vollständig equilibrierte Zustand erreicht. Es stellt sich zusätzlich die vom System angestrebte Dichte bei einem Umgebungsdruck von 1 bar ein.

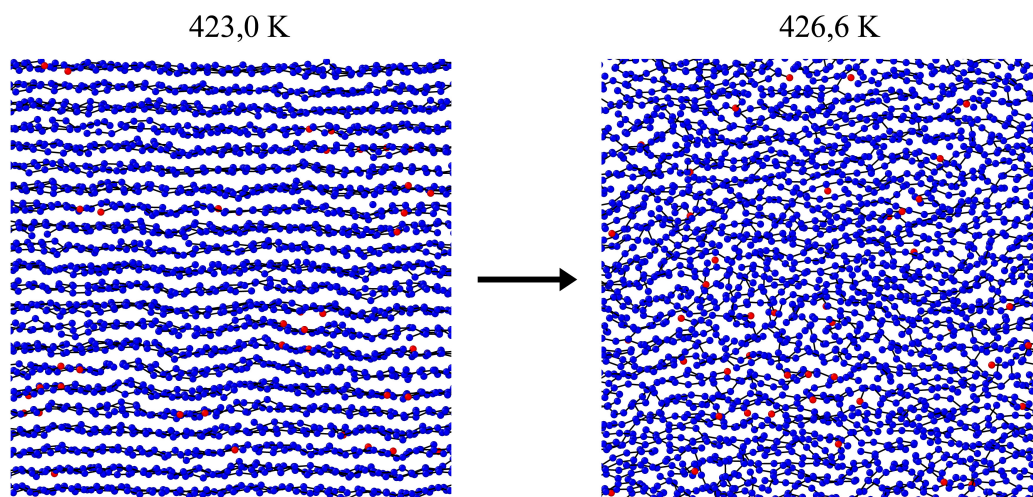
### **Erzeugung der Masterkurven**

Die Masterkurven in Moreira et al. werden unter erheblichem numerischen Aufwand erzeugt. Systeme der Größe  $1000 \times 100$  ( $M \times N$ ) werden über extrem lange Simulationen via Brute-Force Vorgehen equilibriert. Den numerischen Aufwand geben Moreira et al. mit über 100 Millionen Zeitschritten an. Zusätzlich wird für die Kettenlänge  $N = 500$  eine große Anzahl an unabhängigen Ensembles erzeugt, ausgewertet und über Mittelung der Resultate eine Masterkurve erstellt. Aus den Trajektorien bzw. analog aus den Masterkurven kann der benötigte Wert  $\langle \cos \theta \rangle$  bzw. ein mittlerer anzunehmender Bindungswinkel  $\theta$  bestimmt werden. Unter Verwendung dieses Wertes können sodann die zu equilibrierenden Produktivsysteme initial erzeugt werden.

Da die in diesem Paragraphen beschriebenen Routinen zur Erzeugung der Masterkurven numerisch äußerst teuer sind, sind diese im Kontext dieser Arbeit nicht in zeitlich vertretbarem Rahmen durchführbar. Die eigens entwickelte Alternative wird in Abschnitt 6.1 beschrieben.

## II Ergänzende Resultate zum Kristallschmelzvorgang

Wie in Abschnitt 6.2 dargestellt, ist ein Vorgehen entwickelt worden, um die Kristallschmelztemperatur zu bestimmen. Für nahezu ideale Kristallanordnung eines Systems (CG3) mit Kettenlänge  $N = 100$  Superatomen (Kettenanzahl  $M = 2040$ ) liegt der ermittelte Kennwert dicht bei den experimentellen Werten (siehe Abschnitt 6.2). Abbildung II.1 zeigt hierzu beispielhaft, wie der Zustand im System von quasi rein kristalliner Struktur instantan in einen amorphen Zustand übergeht.

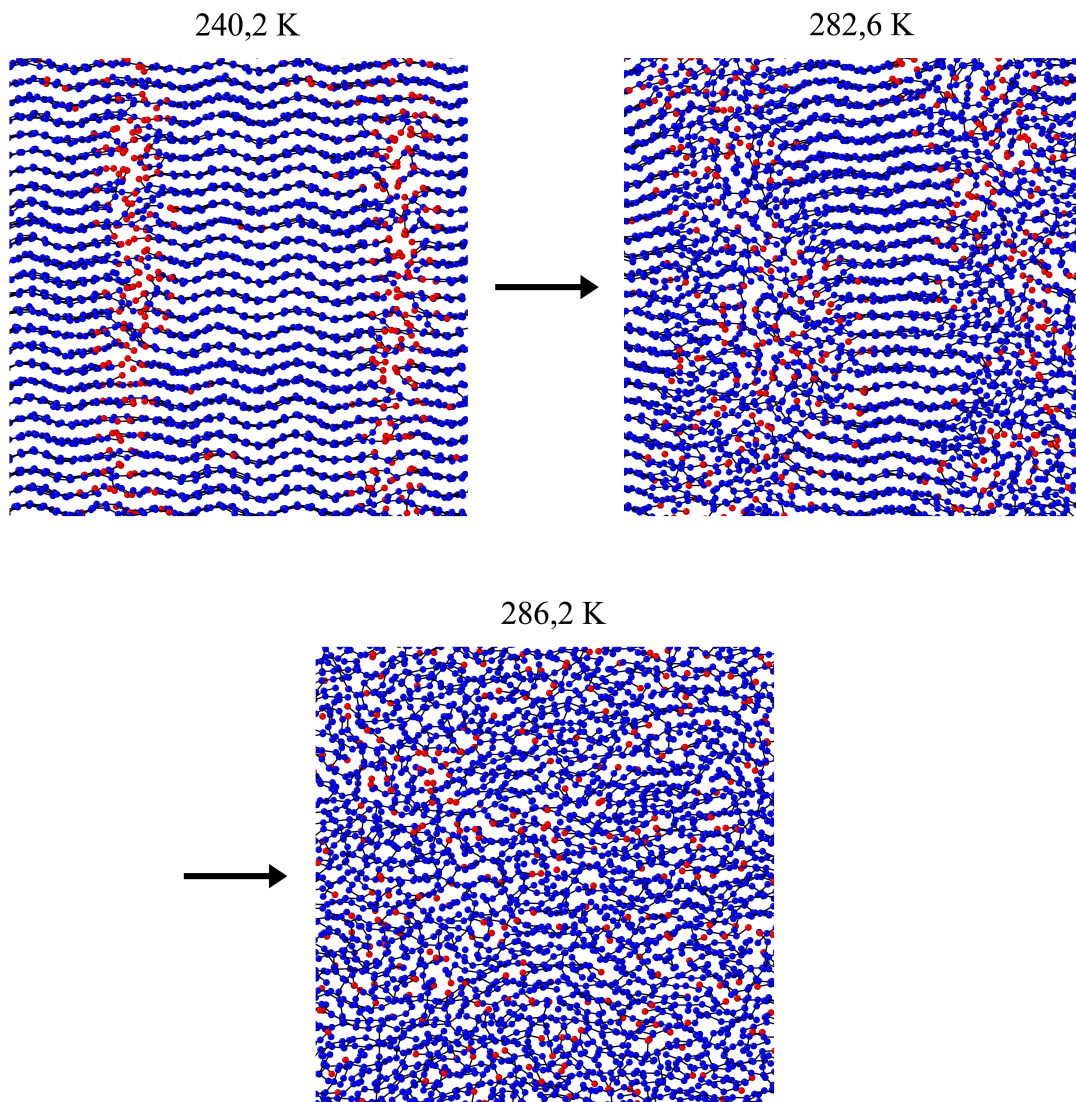


**Abbildung II.1** Übergang des vollkristallinen Systems mit Kettenlänge  $N = 100$  (CG3) in den amorphen Zustand (Heizrate: 1 K/ns). Dargestellt ist jeweils ein Ausschnitt (10 nm Kantenlänge) des gesamten Systems. Bei 423,0 K ist das System in quasi ideal kristallinem Zustand, während es bei 426,6 K nahezu völlig amorph ist. Rot markiert sind die jeweiligen Endgruppen der Ketten. Unmittelbar vor wie auch nach dem Aufschmelzvorgang ist keine lokale Konzentration von Kettenenden erkennbar. Der Kristall schmilzt schlagartig als Ganzes.

Zusätzlich wurde das identische Vorgehen auf Systeme (CG3) angewendet, die aus Ketten mit einer Länge von lediglich  $N = 20$  Superatomen (Kettenanzahl  $M = 2040$ ) bestehen. Der Aufheizvorgang wird bei einer Temperatur von 233,15 K gestartet (Heizrate: 1 K/ns). Die ermittelte Kristallschmelztemperatur liegt für die betrachteten Systeme mit  $286,1 \pm 0,7$  K erheblich unter dem experimentellen Er-



wartungswert von 372 K ( $C_{60}H_{122}$  (Hexacontan)) [166]. Diese deutliche Abweichung stellt somit eine Diskrepanz zu den für die Kettenlänge  $N = 100$  ermittelten Ergebnissen dar. Eine mikroskopische Inspektion der Trajektorie führt zu der Erkenntnis, dass die Dynamik des Schmelzvorgangs für das kurzkettinge System erheblich von jener des langkettigen Systems abweicht. Es zeigt sich, dass für kurze Kettenlängen gilt, dass es aufgrund des leicht möglichen Abgleitens aneinander zu einer Konzentration von Kettenenden im Aufheizvorgang kommt (Abbildung II.2).



**Abbildung II.2** Übergang des vollkristallinen Systems mit Kettenlänge  $N = 20$  (CG3) in den amorphen Zustand (Heizrate: 1 K/ns). Dargestellt ist jeweils ein Ausschnitt (10 nm Kantenlänge) des gesamten Systems. Bei 240,2 K ist das System zwar in quasi vollkristallinem Zustand, jedoch haben sich die Endgruppen der Ketten bereits lokal konzentriert (rote Markierungen). Bei 282,6 K ist deutlich zu erkennen, dass der Kristall – von den Zonen der konzentrierten Endgruppen beginnend – schmilzt. Bei einer Temperatur von 286,2 K befindet sich das System in vollständig amorphem Zustand.

Die Konzentration der Kettenenden geschieht innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne und stellt naturgemäß eine Schwächung bzw. Störung der kristallinen Struktur dar. Konsequenz ist, dass der Kristall von den örtlich konzentrierten Kettenenden beginnend aufschmilzt. Experimentell wird ein solches Verhalten unter der Bezeichnung des sogenannten Premelting beschrieben [166]. Untersuchungen belegen, dass durch diesen Effekt die Schmelztemperatur gegenüber unbeeinträchtigten Bereichen um ca. 30 K niedriger ist. Dennoch wird auch unter Einbeziehung des Premelting Effektes die via Simulation ermittelte Schmelztemperatur signifikant zu niedrig abgeschätzt. Gründe für die Abweichungen bei einer kurzen Kettenlänge von  $N = 20$  liegen im Wesentlichen im mesoskopigen Modellansatz begründet. Durch die Verwendung eines vergrößerten Kraftfeldes mit im Vergleich zu vollatomistischen Repräsentationen signifikant weicheren Potentialen ist die Dynamik des Systems hin zu schnelleren Abläufen verschoben. Dies führt im vorliegenden Falle zum beobachteten zügigen Abgleiten der Ketten aneinander. Bei der gewählten kurzen Kettenlänge macht sich dieser Effekt überproportional stark bemerkbar. In Konsequenz stellt sich ein erheblich überschätztes Premelting Verhalten ein, welches wiederum zur deutlichen Unterschätzung der Kristallschmelztemperatur führt. Abschließend kann dennoch zusammengefasst werden, dass die Simulation den im Experiment festgestellten Premelting Effekt qualitativ bestätigt. Die stattfindenden Abläufe werden auf äußerst anschauliche Weise wiedergegeben.

# III Posterbeitrag 1

## Ressourceneffiziente Optimierung von Hohlkörpern aus Kunststoff mittels Multiskalensimulation

Dirk Grommes, Olaf Bruch, Johannes Geilen, Dirk Reith

GI NRW  
GRADUIERTENINSTITUT  
PROMOTIONEN – KOOPERATIV

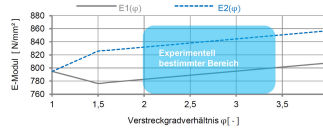
Das GI NRW ist eine gemeinsame außeruniversitäre Einrichtung der 16 staatlichen und vier staatlich finanzierten Fachhochschulen und der staatlichen Hochschulen sowie der Fachhochschule für öffentliche Verwaltung NRW. Das GI NRW hat den technologischen Auftrag, innovative Präzisionsanfertigungen an FHOs und Universitäten nachhaltig zu etablieren und auszubauen.  
<http://www.gi-nrw.de>

### Einleitung

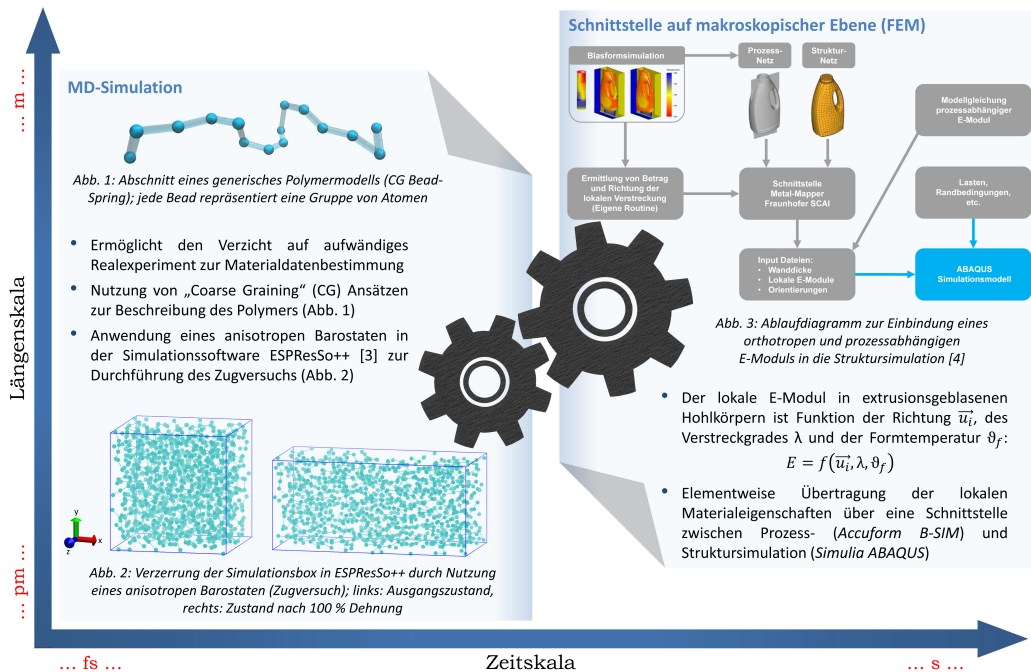
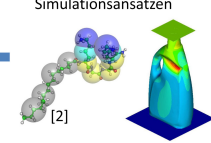
Das dargestellte Projekt befasst sich mit der Entwicklung von Simulationsmodellen um die Herstellung von **blasgeformten Kunststoffhohlkörpern**, wie beispielsweise Flaschen, Kanister oder Kraftstofftank-Systeme, so ressourceneffizient wie möglich zu gestalten.

Key Points

### Berücksichtigung der Prozessabhängigkeit der Materialkennwerte [1]



### Nutzung von multiskaligen Simulationsansätzen



### Diskussion

In einem **simulationsgestützten Produkttest** einer blasgeformten Flasche (Top-Load Test) wurde die prozessabhängige Materialbeschreibung angewendet und die Resultate mit dem realen Verhalten verglichen. Im Ergebnis kann die Top-Load durch die prozessabhängige Beschreibung **wesentlich besser abgeschätzt** werden. Die Funktionsfähigkeit der entwickelten Schnittstelle wurde bei diesem Vorgehen verifiziert.

Die **Anwendbarkeit der MD-Simulation** zur virtuellen Ermittlung von Materialkennwerten ist **prinzipiell nachgewiesen**. Die Übertragbarkeit von Kennwerten auf die makroskopische Ebene ist auf Grund der vergrößerten Modellansätze jedoch nicht trivial, da diese die Zeitskala verzerren. **Passende Korrekturfaktoren** zu bestimmen ist neben der Wahl eines **geeigneten Kraftfeldes** zur Beschreibung des Polymers eine der wesentlichen zu bewältigenden Herausforderungen.

[1] Grommes, D.; Bruch, O.; Geilen, J. (2015). Investigation of the influencing factors on the process-dependent elasticity modulus in extrusion blow molded plastic containers for material modelling in the finite element simulation. Conference Paper, Polymer Processing Society 2015, Graz  
[2] <http://membrane.urmc.rochester.edu/horn> (07.03.2017)  
[3] Halverson, J. D.; Brandes, T.; Lenz, O.; Arnold, A.; Bevc, S.; Starchenko, V.; Kremer, K.; Stuehn, T.; Reith, D. (2013). ESPResSo++: A modern multiscale simulation package for soft matter systems. Computer Physics Communications, 184, pp. 1129-1149  
[4] Grommes, D.; Bruch, O.; Michels, P. (2016). FE-Simulation der Produktprüfung blasgeformter Hohlkörper – praxistaugliche Ansätze zur Berücksichtigung des prozessspezifischen Materialverhaltens. Fachtagung SKZ Blasformen 2016, Würzburg



FHprofUnit  
Förderkennzeichen  
31P9382

Kontakt  
Dirk Grommes  
+49 2241 865 9663  
Dirk.Grommes@h-brs.de

Prof. Dr. Dirk Reith  
+49 2241 865 9678  
Dirk.Reith@h-brs.de



### Ressourcen-Wissen: Hebung ungenutzter Potentiale

Poster zur Vortragsveranstaltung der Fachgruppe **Ressourcen** des Graduierteninstitutes NRW  
16. März 2017

# IV Posterbeitrag 2



Hochschule  
Bonn-Rhein-Sieg  
University of Applied Sciences  
Institut für Technik,  
Ressourcenschonung und  
Energieeffizienz

## Molekulardynamik Simulation des Kristallisationsverhaltens von Polyethylen

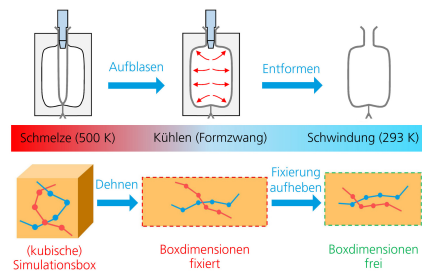
Kooperationspartner:  
Dr. Reinold Hagen Stiftung, Universität Koblenz-Landau

### Einführung

Bei der Verarbeitung thermoplastischer Polymere wie Polyethylen bestimmt das Kristallisationsverhalten wesentlich die Verarbeitungs- und Produkteigenschaften<sup>1</sup>. Genaue Kenntnis der **Kristallisationskinetik** ist daher von großer Bedeutung. Mittels **molekulardynamischer** Simulationsmethoden<sup>2</sup> ist es möglich das Kristallisationsverhalten virtuell abzubilden und somit vollständig beobachtbar zu machen.

### Verarbeitungsprozess

Entscheidend für die Aussagekraft eines solchen virtuellen Modells ist die Berücksichtigung von **Randbedingungen**, wie sie im realen Verarbeitungsprozess zu finden sind. Exemplarisch dient das **Extrusionsblasformen** als Vorbild.



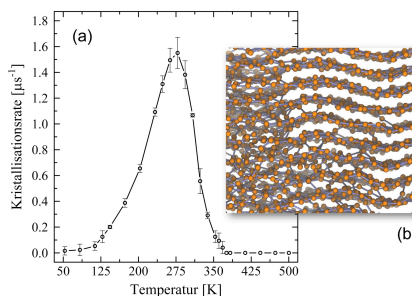
Realprozess (Blasformen) und Umsetzung in der MD-Simulation

Randbedingungen für die Durchführung der MD-Simulationen sind somit:

- Verstrecken** der Schmelze analog zum Aufblasvorgang im realen Prozess
- Abkühlen unter **Formzwang**, welches eine sofortige Relaxation der Schmelze unterbindet

### Resultate

Wesentlich für das Kristallisationsverhalten ist der Verstreckvorgang der Schmelze: Simulationsergebnisse zeigen deutlich, dass **Orientierungen** von Kettensegmenten in hohem Maße die Ausbildung kristalliner Bereiche fördern. Wachstum findet bevorzugt in Orientierungsrichtung statt. In guter Übereinstimmung mit Experimenten<sup>3</sup> bilden MD-Simulationen die **Temperaturabhängigkeit** des Kristallisationsvorgangs ab.



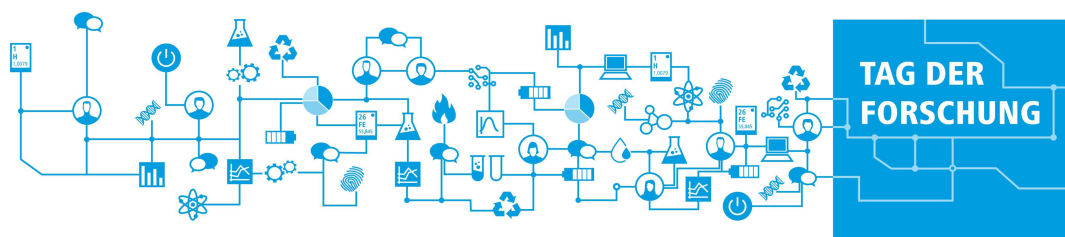
### Literatur

- Michels et al., Finite Elem. Anal. Des. 2019, 164
- Guzmann et al., Comput. Phys. Commun. 2019, 238
- Patki et al., Eur. Polym. J. 2008, 44

### Kontakt

Dirk Grommes  
dirk.grommes@h-brs.de

GEFÖRDERT VOM



# V Posterbeitrag 3

## Molekulardynamik Simulation von biaxial verstrecktem Polyethylen

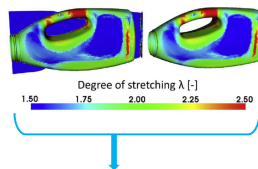
Kooperationspartner: Dr. Reinold Hagen Stiftung, Universität Koblenz

Bei **Kunststoffverarbeitungsprozessen** ist die Polymerschmelze variierenden, teils extremen Bedingungen ausgesetzt. Im **Extrusionsblasformen** beispielsweise wird der schmelzartige Vorformling beim Aufblasvorgang biaxial verstreckt und unter Haftung an der Innenseite des Formwerkzeugs schlagartig abgekühlt.

Aus der **starken Dynamik** des Realprozesses folgt:

- Tatsächliche Zustände im Polymer sind **experimentell nicht erfassbar**.
- Alternative: Nutzung von Ersatzmodellen auf Basis der **Molekulardynamik Simulation (MD)** [1]

Abb. 1: Verstreckgrade in einem Verpackungsartikel [2]



- Im Realprozess **variiert der Verstreckgrad** im selben Bauteil erheblich (Abb. 1).
- Resultierende Materialeigenschaften sind signifikant **vom Verstreckgrad** abhängig. [2]

↳ Berücksichtigung eines **breiten Spektrums** an Verstreckgraden in MD-Simulation ist zwingend.

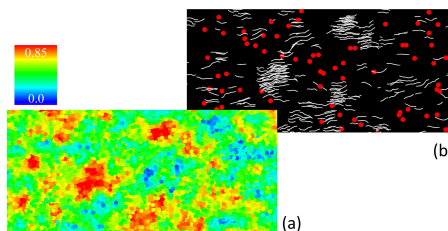


Abb. 2: Lokale Orientierungen von Kettensegmenten (Farbplot (a)) und kristalline Zonen mit Verschlaufungspunkten (b)

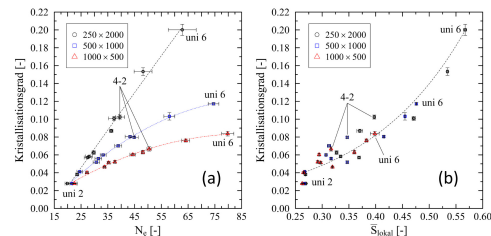


Abb. 3: Abhängigkeit des Kristallisationsgrades von mittlerer Verschlaufungslänge  $N_e$  (Abstand zwischen Verschlaufungen), (a) und lokalen Orientierungen  $\bar{S}_{Steil}$  (b)

Für ein Abkühlen unter **Formzwang** (Polymer haftet an Werkzeuginnenseite) zeigen die Simulationsergebnisse:

- Große Abstände zwischen Verschlaufungspunkten ermöglicht rasche Bildung geordneter Strukturen (Abb. 2).
- ↳ **Hohe Verschlaufungslängen** (Abb. 3 (a)) sind **entscheidendes Kriterium** für schnelles Kristallwachstum.
- Lokale **Vororientierungen** aus dem Verstreckvorgang sind von **untergeordneter Bedeutung** (Abb. 3 (b)).

Die Resultate gelten für die Bedingungen beim Blasformen. **Freies Abkühlen** von verstreckter Schmelze hat signifikant andere Zustände zur Folge. [4]

### Quellen:

- [1] M.P. Allen and D.J. Tildesley. University Press, Oxford, 2nd edition, 2017
- [2] Michels, P. et al. Finite Elem. Anal. Des. 2019, 164, 69–78
- [3] Grommes, D. et al. Polymers 2021, 13, 4466
- [4] Grommes, D. et al. Polymers 2022, 14, 5144

# Danksagung

Diese Arbeit entstand in Zeiten, wie sie gegen Ende der 2010er Jahre nicht für vorstellbar gehalten worden sind: Eine globale Pandemie, erschreckender Irrglaube an Verschwörungserzählungen, Wissenschaftsleugnung und Despoten, die einen Angriffskrieg nach Europa tragen, sind plötzlich alltägliche Themen. All dies sind Zäsuren, die Gelehrte erst in Jahren bis Jahrzehnten vollständig zu bewerten wissen. Klar ist, dass es ein „Davor“ und „Danach“ für jeden gibt. Da ich diese Arbeit mitten durch diese Zeit hinweg verfasst habe, ist das „Davor-Danach-Gefühl“ nochmals in besonderer Weise verstärkt, zumal auch das private Leben durch den Druck der äußeren Krisen nicht ohne Verluste geblieben ist.

Aus dieser – zunächst pessimistisch erscheinenden – Sichtweise heraus, entstand im Laufe der Zeit aber auch der Mut, eigene Fähigkeiten tiefer gehend zu testen, Grenzen zu erfahren und zu verschieben. Hierzu haben die verschiedensten Personen entscheidend beigetragen. Zu nennen sind jene Mentoren und Wegbegleiter, die mich gleichermaßen fachlich wie auch persönlich prägend begleitet und unterstützt haben. Zu nennen ist selbstverständlich Prof. Dr. Dirk Reith, dem ich die Chance zu verdanken habe, überhaupt erst in das Themenfeld der Molekulardynamik einzutauchen. Ihm möchte ich für seine Mischung aus Antrieb, Anspruch und doch auch großer Geduld besonders danken. Ebenso herauszuheben ist Prof. Dr. Wolfgang Imhof, der durch seine offene, neugierige und begeisterungsfähige Art bei jedem Aufeinandertreffen zu motivieren wusste. Besonderer Dank gehört Prof. Dr. Olaf Bruch, der mir als langjähriger Begleiter in vielen Situationen den Rücken für meine wissenschaftliche Arbeit freigehalten hat. Danken möchte ich außerdem den Betreuern des Hochschulrechenclusters, ohne die nicht ein einziges Ergebnis in dieser Arbeit möglich gewesen wäre. Ein wohl nicht zu unterschätzender Verschleiß an Hardware in Anbetracht der aufgelaufenen CPU Stunden (bessere Zeitskala: Jahre) sei mir verziehen.

Nicht zu vergessen sind aber auch all die wichtigen Menschen aus meinem privaten Umfeld, die sich einmal mehr als Lebenskonstanten erwiesen haben. Sie alle haben stets verständnisvoll die nächste Absage zu privaten Unternehmungen erduldet, weil mir die Zeit dafür nicht geblieben ist. Mein Dank gilt der Familie, meinen Eltern, meinen Brüdern, die still meine häufige Abwesenheit ertragen und den Abschluss der Promotionsphase mit äußerster Nachsicht abgewartet haben.

Nicht zuletzt – ganz im Gegenteil – danke ich einem sehr besonderen Menschen für seinen geistigen Beistand, für seinen Glauben, seine Menschlichkeit und seine unendliche Beharrlichkeit.

Gerade auch für diesen Menschen möchte ich diese Arbeit mit einem Zitat jener Band endgültig schließen, die mich durch mein bisheriges Leben hindurch begleitet hat und dies zukünftig weiterhin tun wird. Das auch, weil sie in meiner Heimatsprache, dem Kölschen, singt. Die folgenden Worte versinnbildlichen einen positiven Abschluss und das Gefühl, angekommen zu sein.

*E' wieß Blatt Papier, 'ne Bleisteff  
Jedanke bei dir, setz ich  
Ahm Finster un hühr enn mich,  
Kreech kaum jet notiert, weil ich  
Immer noch nit raffe, dat mir uns tatsächlich hann,  
Un mir deshalv halt wiesmaache, dat do wirklich zaubre kanns.*

BAP – Do kanns zaubre

# Eigenständigkeitserklärung

Ich, Dirk Grommes, versichere, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig verfasst habe und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben sowie die Anteile etwaig beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind. Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Die Dissertation habe ich nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht. Zudem versichere ich, dass ich weder diese noch eine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht habe. Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

---

(Ort, Datum)

---

(Unterschrift)