

Polymere werden beim Strecken durch Knoten abgeschnürt

Tim Stauch und Andreas Dreuw*

Abstract: Lange Polymerketten liegen stets verknotet vor. Analog zu Seilen werden Polymerketten durch Knoten erheblich geschwächt, und der Bindungsbruch erfolgt immer am Eingang oder Ausgang des Knotens. Ein molekulares Verständnis dieser Phänomene fehlt jedoch. Hier zeigen wir, dass der überwiegende Teil der mechanischen Energie einer verknoteten Polyethylenkette unter Zugspannung in den Torsionen entlang des gekrümmten Teils des Knotens gespeichert wird. Die Torsionen fungieren dabei als „Energieträger“, die die mechanische Energie in direkter Nähe des Knotens lokalisieren. Auf diese Weise „würgt“ der Knoten die Kette an seinem Eingang oder Ausgang, was zum Bindungsbruch bei deutlich geringeren Kräften als im Fall einer linearen, knotenfreien Kette führt. Unsere Untersuchungen erklären sowohl die Schwächung der Polymerkette als auch die Position des Bindungsbruchs und zeigen weiterhin, dass kovalente Bindungen nicht übermäßig stark gestreckt werden müssen, um zu reißen.

Knoten sind allgegenwärtige Strukturelemente in Polymeren.^[1–10] Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Polymerkette verknotet vorliegt, steigt exponentiell mit ihrer Länge: Sobald eine Polymerkette eine Länge von einigen hundert Wiederholungseinheiten erreicht, ist es beinahe unumgänglich, dass die Kette verknotet ist.^[2,3,5,8,9] Der häufigste Knoten, der in Polymeren auftritt, ist der Überhandknoten, der seit Jahrhunderten für das Verknoten von Seilen in der Seefahrt eingesetzt wird. Zwar ist der Überhandknoten der kleinste und einfachste Knoten, und er verbraucht am wenigsten Material, jedoch ist bekannt, dass er die Zugfestigkeit eines Seils um etwa 50 Prozent verringert.^[11] Bemerkenswert ist, dass das Seil stets am „Eingang“ oder „Ausgang“ des Knotens reißt. Beide Phänomene – die Schwächung des Seils und die Position, an der es reißt – können auch auf molekularer Ebene beobachtet werden.^[12–14] In Polymeren entstehen aufgrund des Bindungsbruchs zwei Radikale, was darauf zurückgeführt wird, dass die mechanische Energie hauptsächlich in den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen am Eingang oder Ausgang des Knotens lokalisiert ist.^[13–15]

Die meisten vorherigen Untersuchungen basieren jedoch auf Moleküldynamiksimulationen und dem „United Atom Scheme“,^[16,17] in dem z.B. Methylengruppen als Pseudoatome beschrieben werden. Bei der Untersuchung mechanisch induzierter Bindungsbrüche in Polymerknoten offenbaren diese Methoden diverse Nachteile, da die elektronischen

Freiheitsgrade nicht explizit berücksichtigt werden, und eine Vielzahl an internen Moden, die potentiell mechanische Energie speichern (z.B. Torsionen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind), im „United Atom Scheme“ nicht enthalten sind. Da diese Faktoren vernachlässigt wurden, sind die Fragen, warum Polymere durch Knoten geschwächt werden und warum die Kette am Eingang oder Ausgang des Knotens reißt, noch nicht hinreichend beantwortet.

In dieser Ab-initio-Studie verwenden wir sowohl statische EFEI-Rechnungen („External Force is Explicitly Included“),^[18] die quantenchemische Geometrieeoptimierungen unter dem Einfluss einer konstanten externen Kraft darstellen, als auch Born-Oppenheimer-Moleküldynamik(BOMD)-Simulationen unter konstanter Kraft, um die mechanischen Eigenschaften eines Überhandknotens in einer Polyethylenkette unter Zugspannung zu untersuchen. Um die verschiedenen Energiebeiträge, die beim Reißen der verknoteten Polymerkette eine Rolle spielen, zu quantifizieren, verwenden wir die JEDI-Analyse („Judgement of Energy Distribution“), die wir vor kurzem vorgestellt haben.^[19] Die JEDI-Analyse ist ein quantenchemisches Analyseverfahren, mit dem die Verteilung der mechanischen Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade eines Moleküls untersucht werden kann. Ausgehend von der harmonischen Näherung wird darin jeder Bindungslänge, jedem Bindungswinkel und jedem Diederwinkel eines mechanisch deformierten Moleküls ein Energiewert zugeordnet. Im Unterschied zu früheren Arbeiten ist somit sichergestellt, dass elektronische Effekte explizit behandelt und alle relevanten Freiheitsgrade in der Analyse der Verteilung der mechanischen Energie berücksichtigt werden. (Weitere Details bezüglich der quantenchemischen Methoden können den Hintergrundinformationen entnommen werden.)

Wenn eine verknotete Polyethylenkette gestreckt wird, ist der überwiegende Teil der mechanischen Energie in Torsionen gespeichert (Abbildung 1 A). Die Bindungswinkel speichern ebenfalls wesentliche Energiebeiträge. Zudem steigt die Bedeutung der Bindungslängen als Energiereservoirs mit stärker werdender Kraft. Andererseits ist der Prozentsatz der mechanischen Energie in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, die letztendlich bricht („Kritische Bindung“ in Abbildung 1 A), im Verlauf der gesamten EFEI-Koordinate sehr gering. In unseren Rechnungen reißt die Kette bei einer Zugkraft von 2.6 nN in der direkten Nähe des Knotens (im Vergleich zu 5.6 nN im Fall einer linearen, knotenfreien Kette), was demonstriert, dass ein Knoten tatsächlich die Zugfestigkeit einer Polyethylenkette beträchtlich verringert.

Um die Gründe für diese beträchtliche Verringerung der Zugfestigkeit zu untersuchen, ist eine detailliertere Analyse der Verteilung der mechanischen Energie in einer verknoteten Kette, die mit einer Kraft von 2 nN gestreckt wird, hilfreich (Abbildung 2). Die meiste Spannungsenergie in den

[*] M. Sc. T. Stauch, Prof. Dr. A. Dreuw

Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 368, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: dreuw@uni-heidelberg.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508706> zu finden.

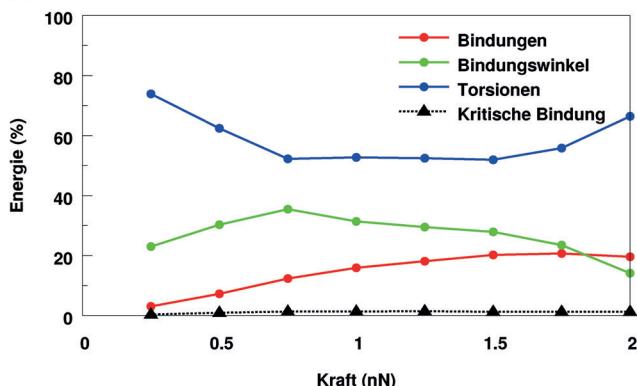
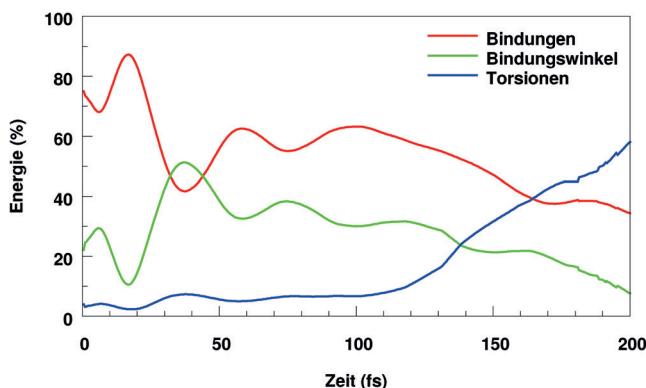
A**B**

Abbildung 1. Verteilung der mechanischen Energie zwischen den einzelnen Freiheitsgraden einer verknoteten Polyethylenkette. A) Statische EFEI-Rechnungen. B) BOMD-Trajektorie unter dem Einfluss einer externen Kraft von 2 nN, die das Moleköl konstant streckt.

Bindungslängen sind in denjenigen Bindungen gespeichert, die am Eingang und Ausgang des Knotens liegen. Dieser Anteil ist jedoch deutlich geringer als die mechanische Energie, die

in den Torsionen entlang des gekrümmten Teils des Knotens gespeichert ist. Dieser Effekt kann auch bei der Analyse der gesamten mechanischen Spannung im Knoten beobachtet werden (siehe „Gesamt“ in Abbildung 2): Obwohl mechanische Spannung in den Bindungen am Eingang und Ausgang des Knotens zu erkennen ist, ist viel mehr Energie im gekrümmten Teil des Knotens gespeichert. Die physikalische Interpretation dieses Phänomens ist, dass der gekrümmte Teil der Struktur die Kette am Eingang oder Ausgang des Knotens zerschneidet. Der Mechanismus dieser „Würgebewegung“ wird klar, wenn man einen Vergleich zu einer linearen, knotenfreien Kette zieht. Hier werden alle Bindungen gestreckt und alle Bindungswinkel ausgelenkt, sodass die Spannungsenergie relativ gleichmäßig über die gesamte Kette verteilt ist. Folglich wird eine starke Kraft benötigt, um genug Energie für einen Bindungsbruch in der Kette zu akkumulieren, da alle anderen Bindungen ebenfalls erheblich gestreckt werden. Wenn hingegen eine verknotete Kette gestreckt wird, wirken die Torsionen als „Energieträger“, die die mechanische Energie zu den Bindungen, die letztendlich reißen, weiterleiten. Auf diese Weise lokalisieren die Torsionen die mechanische Energie in der direkten Nähe des Knotens, was einer Vorkonditionierung der Bindungen in dieser Region für einen Bindungsbruch gleichkommt. Dadurch reißen die Bindungen bei deutlich geringeren Kräften als im Fall der linearen Kette, da die anderen Bindungen relativ entspannt bleiben und die mechanische Energie nicht an ihnen verschwendet wird. Der hier beschriebene Effekt ist auf das Festziehen des Knotens zurückzuführen: Ist die Kraft, die den Knoten streckt, nur schwach (rechts in Abbildung 2), so ist die mechanische Energie hauptsächlich im linearen Teil der Kette gespeichert, und die Torsionen sind nicht stark genug deformiert, um als Energieträger zu fungieren.

Die Schlüsse, die sich aus den statischen EFEI-Rechnungen ziehen lassen, werden durch dynamische BOMD-Simulationen eines Überhandknotens unter einer externen

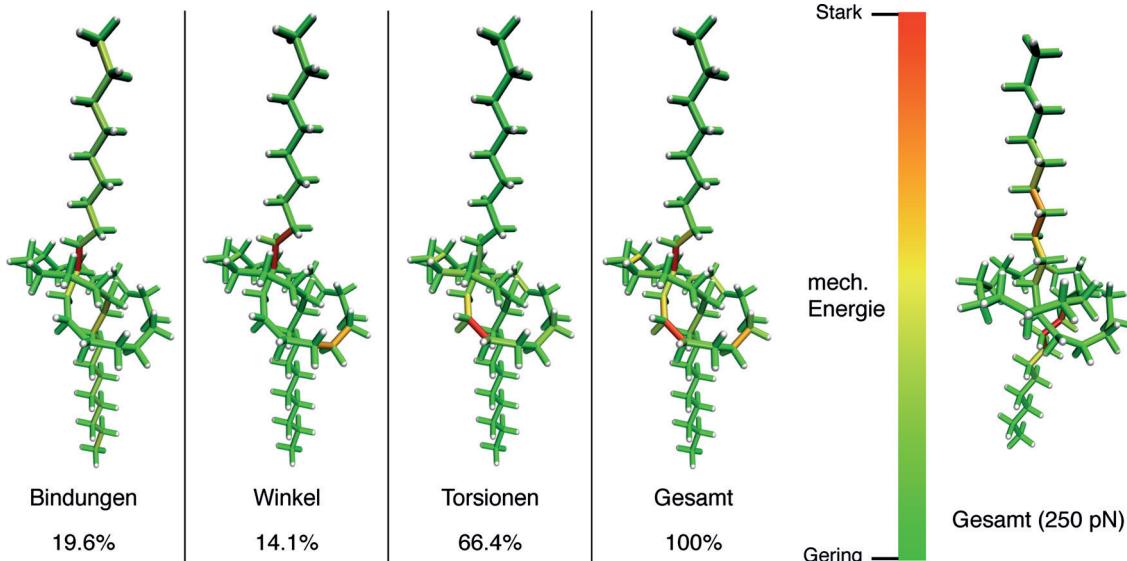


Abbildung 2. Verteilung der mechanischen Energie zwischen den einzelnen Freiheitsgraden einer verknoteten Polyethylenkette, die mit einer externen Kraft von 2 nN gestreckt wird. Rechts ist die Verteilung der gesamten mechanischen Energie für eine Zugkraft von 250 pN gezeigt.

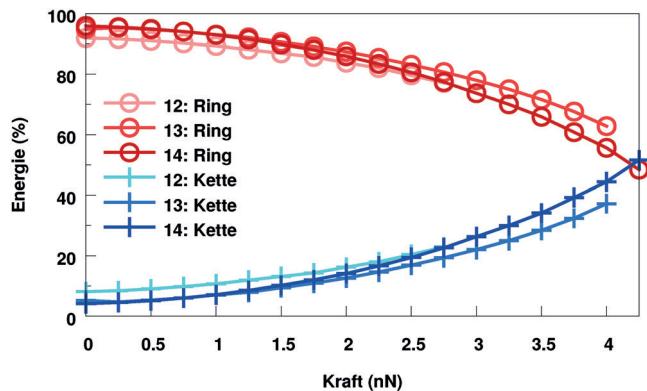
Kraft unterstützt. Bei 0 K genügt eine Kraft von 2.05 nN, um die Kette in direkter Nähe des Knotens nach 932 fs zu zerreißen. Innerhalb der ersten 200 fs der Trajektorie, in welcher der Knoten mit einer Kraft von 2 nN festgezogen wird, ist ein allmäßlicher Aufbau von mechanischer Energie in den Torsionen zu erkennen (Abbildung 1B): Die Spannung wird schnell von den endständigen Bindungen, an denen die Kraft angelegt wird, zur Mitte des Knotens übertragen und in den Torsionen entlang des gekrümmten Teils der Struktur akkumuliert. Farbcodierte Videos der Trajektorie, die in Abbildung 1B gezeigt wird, sind in den Hintergrundinformationen zu finden. BOMD-Trajektorien bei Temperaturen von 100 K, 200 K und 300 K mit verschiedenen externen Kräften zeigen, dass thermische Oszillationen bei höheren Temperaturen einen destabilisierenden Einfluss auf Polymerknoten haben. Beispielsweise sinkt bei 300 K die Zeit bis zum Bindungsbruch von 795 fs bei einer Kraft von 2 nN zu 679 fs (2.05 nN) und 550 fs (2.1 nN), was in ähnlicher Form bereits in früheren Arbeiten beobachtet wurde.^[20]

Um weitere Einblicke in die mechanischen Eigenschaften einer verknoteten Polymerkette zu erlangen, wurde ein Modellsystem entwickelt, in dem ein geschlossener Kohlenwasserstoffring um eine Polyethylenkette gelegt wurde. Die Größe des Rings ist ein Maß dafür, wie eng der Knoten gezogen wurde, wobei kleinere Ringe mit engeren Knoten gleichzusetzen sind. Als Beispiel ist in Abbildung 3A die Verteilung der mechanischen Energie im Modellsystem mit einem 14-gliedrigen Ring, in dem die Kette durch unterschiedliche Kräfte gestreckt wird, gezeigt. Bei geringen Kräften ist der überwiegende Teil der Energie in den Torsionen des Rings gespeichert. Mit stärker werdenden Kräften ist ein Transfer der mechanischen Energie vom Ring zur Kette zu beobachten. Die Bindungen in der Kette nehmen einen großen Teil der übertragenen Energie auf und der Bindungsbruch erfolgt letztendlich in der Mitte der Kette. Dieser Effekt kann ebenso im Modellsystem mit einem 14-gliedrigen Ring und einer externen Kraft von 3.5 nN beobachtet werden (Abbildung 3B). Der Teil der Kette, der in der unmittelbaren Nähe des Rings liegt, speichert den größten Teil derjenigen Energie, die auf die Kette entfällt. Dieser Anteil beläuft sich jedoch auf lediglich ein Drittel der gesamten mechanischen Energie im System. Die restlichen zwei

Drittel der Energie sind hauptsächlich in den Torsionen des Rings gespeichert.

Die Übertragung der mechanischen Energie vom Ring auf die Kette läuft für die unterschiedlichen Ringgrößen sehr ähnlich ab (Abbildung 4 A). Lediglich die Kräfte, die für den Bindungsbruch aufgebracht werden müssen, sind unter-

A



B

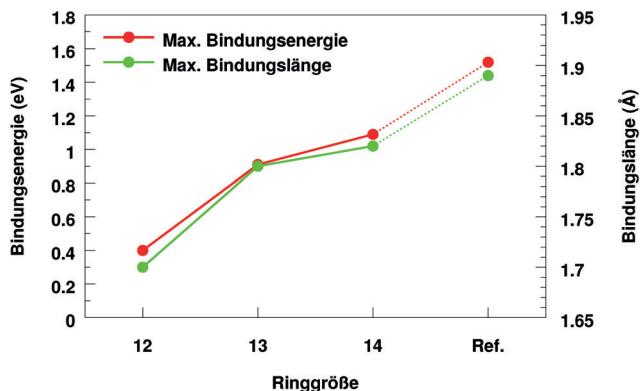


Abbildung 4. Vergleich der Modellsysteme mit verschiedenen Ringgrößen. A) Kraftabhängigkeit der Energieanteile in Ring und Kette. B) Abhängigkeit der maximalen Bindungsenergie und Bindungslänge der Bindungen, die letztendlich brechen, von der Ringgröße. Eine 14-gliedrige Kette ohne Ring, in der zwei Bindungen in der Mitte der Kette gestreckt werden, wird als Referenz (Ref.) verwendet.

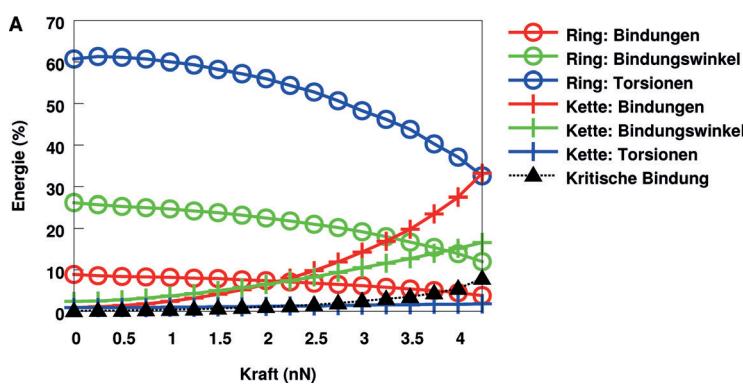
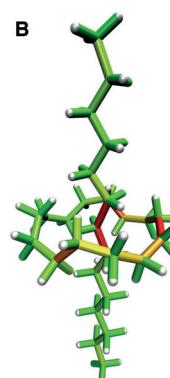


Abbildung 3. Verteilung der mechanischen Energie im Modellsystem mit einem 14-gliedrigen Ring A) als Funktion der externen Kraft und B) bei einer externen Kraft von 3.5 nN.



schiedlich. Je kleiner der Ring (je enger also der Knoten), desto weniger Kraft wird benötigt, um die Kette zu zerreißen. Folglich nehmen sowohl die Energien in den Bindungen als auch die maximalen Bindungslängen vor dem Bindungsbruch mit kleiner werdenden Ringen ab (Abbildung 4B). Wir verwenden hierbei eine 14-gliedrige Kette ohne Ring, in der zwei Bindungen in der Mitte der Kette gestreckt werden, als Referenz und beobachten, dass sich die Energien in

den Bindungen und die Bindungslängen mit größer werdenden Ringen den Werten für das Referenzsystem annähern. Es sollte bemerkt werden, dass die Energien, die in Abbildung 4B dargestellt sind, ausschließlich für die Streckung der Bindungen, die letztendlich brechen, aufgewendet werden. Trotz der Abnahme dieser Energien mit geringer werdender Ringgröße bleibt die Energie, die für den Bruch einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung benötigt wird (typischerweise zwischen 1.5 und 2 eV) natürlich unverändert, wenn ein Ring um eine Kohlenwasserstoffkette gelegt wird (siehe die Hintergrundinformationen). Die Torsionen des Rings steuern den Rest der Energie bei, die für den Bindungsbruch benötigt wird.

Wie in den Abbildungen 3A und 4A zu erkennen ist, sind diese zwei Arten von Moden gekoppelt, und Energieübertragungen von den Torsionen des Rings zu den Bindungen der Kette sind möglich. Mit anderen Worten bewirkt die Deformation des Rings eine Vorkonditionierung der Bindungen in der Mitte der Kette für einen erleichterten Bindungsbruch. Aus mechanistischer Perspektive ist die Energieübertragung ein Resultat der Bindungswinkeldeformationen in der Kette, da sich die Torsionen des Rings entspannen und der Ring „kleiner“ und spannungsärmer wird, sobald sich die Bindungswinkel in der Kette durch die Streckung allmählich der Linearität annähern. Folglich wird der vereinfachte Bindungsbruch durch eine Kombination aus Bindungsstreckung sowie Deformationen der Bindungswinkel und Torsionen hervorgerufen, und es ist nicht ausreichend, in mechanochemischen Experimenten ausschließlich das Verhalten der spaltbaren Bindungen zu betrachten. Diese Beobachtungen stützen unsere Ansicht, dass der gekrümmte Teil des Überhandknotens, für den der Ring ein Modell ist, die Kette in unmittelbarer Nähe des Knotens zerreiht, da die Torsionen als Energieträger fungieren, die die mechanische Energie lokalisieren.

Wir haben eine Ab-initio-Studie vorgestellt, in der wir das mechanochemische Verhalten einer verknoteten Polyethylenkette untersucht haben. Mithilfe der JEDI-Analyse haben wir herausgefunden, dass, sobald eine solche Kette gestreckt wird, die meiste mechanische Energie in den Torsionen entlang des gekrümmten Teils des Knotens gespeichert wird. Die Bindungen am Eingang oder Ausgang des Knotens, von denen eine im Laufe der Streckung reißt, speichern überraschenderweise nur geringe Teile der mechanischen Energie. Die Streckung zieht den Knoten vielmehr fest, was dazu führt, dass der gekrümmte Teil der Struktur die Kette in direkter Nähe des Knotens „abwürgt“. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die Torsionen im Knoten als Energieträger fungieren, die die mechanische Energie am Eingang oder Ausgang des Knotens lokalisieren, was zu einer Vorkonditionierung der Bindungen in dieser Region für einen Bindungsbruch führt. Aus diesem Grund bewirkt ein Überhandknoten eine drastische Verringerung der Zugfestigkeit einer Polymerkette. Inwiefern diese Beobachtung auf makroskopische Seile übertragen werden kann, bleibt unklar.

Nichtsdestotrotz ist es bemerkenswert, dass beide Arten von Seilen – makroskopisch und mikroskopisch – durch einen Überhandknoten um 50 Prozent geschwächt werden und der Bruch an der gleichen Position zu beobachten ist. Außerdem zeigt unsere Studie, dass Bindungen nicht übermäßig gestreckt werden müssen, um in mechanochemischen Reaktionen gebrochen zu werden. Weitere Untersuchungen dieses Effekts könnten zu neuen Perspektiven in der mechanochemischen Synthese führen.

Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Heidelberg Graduate School of Mathematical and Computational Methods for the Sciences für finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Computerchemie · Dichtefunktionalrechnungen · Mechanische Eigenschaften · Polymere

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 811–814
Angew. Chem. **2016**, *128*, 822–825

- [1] H. L. Frisch, E. Wasserman, *Chem. Top.* **1961**, *83*, 3789–3795.
- [2] M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, A. V. Vologodskii, *Nature* **1975**, *258*, 398–402.
- [3] J. P. J. Michels, F. W. Wiegel, *Phys. Lett. A* **1982**, *90*, 381–384.
- [4] S. A. Wasserman, N. R. Cozzarelli, *Science* **1986**, *232*, 951–960.
- [5] E. J. van Rensburg, D. A. W. Sumners, E. Wasserman, S. G. Whittington, *J. Phys. A* **1992**, *25*, 6557–6566.
- [6] T. Schlick, W. K. Olson, *Science* **1992**, *257*, 1110–1115.
- [7] S. Y. Shaw, J. C. Wang, *Science* **1993**, *260*, 533–536.
- [8] M. L. Mansfield, *Mansfield* **1994**, *27*, 5924–5926.
- [9] P. Virnau, Y. Kantor, M. Kardar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15102–15106.
- [10] Y. Zhao, F. Ferrari, *J. Stat. Mech.* **2013**, P10010.
- [11] C. W. Ashley in *The Ashley Book of Knots*, Doubleday, New York, **1944**, S. 84.
- [12] J. Ribas-Arino, D. Marx, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5412–5487.
- [13] A. M. Saitta, P. D. Soper, E. Wasserman, M. L. Klein, *Nature* **1999**, *399*, 46–48.
- [14] A. M. Saitta, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9434–9440.
- [15] A. M. Saitta, M. L. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11827–11830.
- [16] J. I. Siepmann, S. Karaboni, B. Smit, *Nature* **1993**, *365*, 330–332.
- [17] C. J. Mundy, S. Balasubramanian, K. Bagchi, J. I. Siepmann, *Faraday Discuss.* **1996**, *104*, 17–36.
- [18] J. Ribas-Arino, M. Shiga, D. Marx, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4190–4193; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4254–4257.
- [19] a) T. Stauch, A. Drew, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 134107; b) T. Stauch, A. Drew, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 074118.
- [20] S. W. Schmidt, A. Kersch, M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5994–5999.

Eingegangen am 17. September 2015
Online veröffentlicht am 2. Dezember 2015