



FACHBEREICH MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
FACHGRUPPE PHYSIK
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

Computersimulationen von Silica-Silan-Polymer Grenzflächen

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
(Fachrichtung Theoretische Chemische Physik)
der Bergischen Universität Wuppertal
vorgelegt von
Nils Walter Hojdis

Wuppertal, im März 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20131112-114824-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20131112-114824-3>]

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Theoretische Chemische Physik der Bergischen Universität Wuppertal ausgeführt. Ich danke Herrn Professor Dr. Reinhard Hentschke für die Stellung der interessanten Aufgabe, die fachliche Unterstützung und die stets offene Tür bei Fragen und Diskussionsbedarf.

Ich danke Dr. Carla Recker, Dr. Kirsten Schwekendiek, Professor Dr. Kerstin Hoffmann-Jacobsen, Dr. Francesca de Risi, Dr. Herbert Dumler, Dr. Boris Mergell, Dr. Sabine Müller und Dr. Fabian Dettmer von der Firma Continental für die Labordaten, die gute Zusammenarbeit und für die wertvollen Kommentare und Ratschläge.

Ich danke meinen Weggefährten aus der Arbeitsgruppe und dem Studium Dr. Henning Hörstermann, Dr. Jörg Bartke, Dr. Ran Jia, Dr. Enno Oyen, Sebastian Schreiber, He Xi, Johannes Fischer, Jan Meyer, Julian Sauer, Eva-Lotte Quatuor, Matthias Lüpertz, Susanne Christ und insbesondere Dr. Christa Braun, Heiko Braun, Jonathan Hager und Sebastian Szillat für die Anregungen, Diskussionen und vor allem für die schöne Zeit.

Besonders möchte ich meiner Familie und Katharina danken, die stets großes Vertrauen in mich setzten und die hervorragenden Rahmenbedingungen für diese Arbeit schufen.

Wuppertal, im März 2013

Nils Hojdis

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Molekular-Dynamik-Simulationen von Grenzflächen, wie sie in mit Silica verstärkten Gummimischungen vorkommen. Es wurden im Wesentlichen drei Grenzflächentypen mittels Methoden des molekularen Modellierens erstellt und mit Methoden der Molekular-Dynamik untersucht: Die Grenzfläche zwischen zwei Silica-Oberflächen, die Grenzfläche zwischen zwei mit Silan bedeckten Silica-Oberflächen und die Grenzfläche von Silica-Oberflächen mit eingeschlossenen Polymeren. Die Auftragung der potenziellen Energie der Systeme gegen den Abstand der Silica-Oberflächen zueinander liefert Potenzialkurven, welche Rückschlüsse auf die abschirmende Wirkung der Silanmoleküle auf den Silica-Oberflächen zulassen. Im Experiment wird die Abschirmung der Silica-Silica-Wechselwirkung durch Silane über den Abfall des Payne-Effekts nachgewiesen. Die Simulationsergebnisse lassen sich mit den experimentellen Resultaten erfolgreich korrelieren.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation dieser Arbeit	1
1.2. Verstärkung durch Füllstoffe	3
1.3. Computersimulationen gefüllter Polymernetzwerke	7
1.4. Dynamische Eigenschaften und Payne-Effekt	8
1.4.1. Dynamisch-Mechanische-Analyse	8
1.4.2. Hinweise auf Reifeneigenschaften	18
1.4.3. Payne-Effekt	18
2. Kleine Materialkunde Gummi	21
2.1. Füllstoffe - Silica und Ruße	21
2.1.1. Klassifizierung von Carbon Black	23
2.1.2. Klassifizierung und Oberflächenstruktur von Silica	23
2.1.3. Herstellungsverfahren	24
2.1.4. Kleinste Füllstoffeinheit	25
2.2. Haftvermittler und Abschirmung - Silane	28
2.2.1. Silica-Silan Technologie	28
2.2.2. Alkylsilane	30
2.3. Polymere	31
2.4. Computersimulationen von Polymeren	33
2.5. Mischprozess	33
3. Molecular Modelling	37
3.1. Kurze Einführung in Molecular Modelling	37
3.2. Komponenten des simulierten Systems	38
3.3. Simulierte Grenzflächen dieser Arbeit	39
3.4. Grenzfläche G1 - Das Silica-Modell	40
3.4.1. Wahl der Silicastruktur	40
3.4.2. Partiaalladungsverteilung G1	40
3.4.3. Testkriterien für die Silicaoberfläche	42
3.5. Grenzfläche G2 - Silica-Silan-Modelle	45
3.5.1. Silanverteilung auf der Silica-Oberfläche	45
3.5.2. Partiaalladungsverteilung der Silane	48
3.6. Grenzfläche G3 - Polymer-Modell	48
3.6.1. Erstellung der Polymere	48
3.6.2. Parametrisierung des Polymermodells	51

3.6.3. Gyrationradius der Polymere	55
4. Molekulardynamik	59
4.1. Einleitung	59
4.2. Phänomenologische Kraftfelder	59
4.2.1. Nicht-bindende Wechselwirkungen	60
4.2.2. Bindende Wechselwirkungen	62
4.3. MD-Integratoren	63
4.4. Temperaturkontrolle	65
4.5. Druckkontrolle	66
4.6. Constraints	66
4.7. Restraints	66
4.8. Steepest-Descend	67
4.9. Periodische Randbedingungen, Minimum Image Convention und Cut-Off-Radius	67
4.10. Wände und 2D-Randbedingungen	67
5. MD-Simulationen	69
5.1. Allgemeine Bemerkungen zu den simulierten Systemen	69
5.1.1. Potenzialkurven	69
5.1.2. Systemgrößen und -geometrie	72
5.2. G1-Grenzfläche	74
5.2.1. Test der G1-Grenzfläche	75
5.3. G2-Grenzfläche	80
5.3.1. Test der G2-Grenzfläche	80
5.3.2. Mittelwertkurve und Fehlerbetrachtung	82
5.3.3. Simulationsreihen Silantyp und -konzentration	87
5.3.4. Dynamisch-Mechanischen-Analysen mit Messfehler	87
5.3.5. Vergleich der Simulationsergebnisse mit Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse	95
5.3.6. Das Verschwinden des spitzen Minimums	97
5.4. G3 Grenzfläche	103
5.4.1. Systemgenerierung	103
5.4.2. Dichteprofile	104
5.4.3. Polymerbeweglichkeit	107
6. Zusammenfassung und Ausblick	113
6.1. G1-Grenzfläche	113
6.2. G2-Grenzfläche	114
6.3. G3-Grenzfläche	114
6.4. Ein Coarse-Grained-Modell	115
6.4.1. Motivation	115
6.4.2. Modellierung	115
6.4.3. Bewegungsgleichung	116

6.4.4. Auswertung und Ergebnisse	118
A. Kraftfeldparameter	121
B. Experiment-Details	125
B.1. Rezept Gummimischungen	125
B.2. Dynamisch-Mechanische-Analyse Messungen	126
B.3. NMR Messungen	126
C. Ergebniskurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse	127
D. Simulationsdetails	137
E. Glossar	141
E.1. Simulations-Glossar	141
E.2. Chemie Glossar	142
Literaturverzeichnis	145
Abbildungsverzeichnis	153
Tabellenverzeichnis	161
Index	163

Kapitel 1.

Einleitung

1.1. Motivation dieser Arbeit

Gummiartikel unterschiedlicher Form und Anwendung begleiten unseren Alltag und besitzen nicht selten, z.B. in Gestalt von Schläuchen, Dämpfern, Dichtungen¹, Bändern oder Reifen, eine hohe Sicherheitsrelevanz. Das Vertrauen in die Gummiprodukte resultiert aus jahrzehntelanger Erfahrung² mit diesem Werkstoff auf der einen, aber auch aus der steten Weiterentwicklung in den diversen Industriezweigen auf der anderen Seite. So spielt Gummi auch aus wirtschaftlicher Sicht nicht zuletzt in der Reifenindustrie seit über 100 Jahren eine wichtige Rolle. Weltweit wurden in den letzten fünf Jahren etwa 900 Millionen PKW Ersatzreifen pro Jahr verkauft [lmc, 2012]. Hinzu kommen etwa 70 Millionen neu zugelassene PKW pro Jahr, die mit vier bis fünf Reifen ausgestattet sind.

Die Zielkonflikte, denen sich die Reifenbauer stellen müssen um am Markt bestehen zu können, werden häufig als “magisches Dreieck”³ dargestellt, in dessen Ecken die Kriterien Sicherheit (Nassbremsen), Rollwiderstand und Abrieb stehen. Man spricht von einer Zielkonfliktverschiebung, wenn es gelingt eines der Kriterien unter Gleichhaltung der anderen zu verbessern. Ein Blick in die technischen Broschüren der Reifenproduzenten und der Materiallieferanten offenbart die Relevanz und Aktualität der Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet (z.B. [Continental, 2011], [Evonik, 2012], [Lanxess, 2012], [Rhodia, 2012], [Guy and Daudey, 2011]).

Die Sicherheit und der Rollwiderstand von PKW-Reifen haben sich mit Einführung der Silica-Technologie Mitte der 1990er Jahre stark verbessert ohne große Einbußen im Abriebsverhalten zu erzeugen [Wolff, 1996]. Silica wird als verstärkender Füllstoff dem Kautschuk, welcher die Basis eines jeden Gummis darstellt, zugegeben. Die Silica-Technologie fußt auf einem grundlegenden Materialverständnis bis hinunter

¹Ein prominentes Exempel stellt die Challenger Katastrophe (1986) dar. Der Physiker Richard Feynman führte die Explosion der Rakete und den damit verbundenen Tod von sieben Astronauten auf das Versagen eines O-Rings zurück [Feynman and Leighton, 1988, S. 151].

²Die Vulkanisation von Polymeren zur Herstellung dauerelastischen Gummis wurde bereits 1839 von Charles Goodyear erfunden.

³Z.B. zu finden auf der Homepage des Silicaherstellers Evonik: <http://www.rubber-silanes.com/product/rubber-silanes/en/effects/magic-triangle/pages/default.aspx>

Kapitel 1. Einleitung

auf die molekularen Bausteine des Gummis. So kann das volle Potenzial der Silica-Technologie nur ausschöpfen, wenn zusätzlich bifunktionale Haftvermittler, kleine Moleküle, die auf der einen Seite an Polymere auf der anderen Seite an die Silica-Oberfläche anbinden können, eingesetzt werden. Trotz der rasanten Markteroberung der Silica-(Silan)-Technologie, ist diese funktionelle Oberfläche der aktiven Füllpartikel sowie der genaue Mechanismus der Verstärkung nicht vollständig verstanden [Bokobza and Rapoport, 2002]. Die Verknüpfung der molekularen Materialparameter, wie die Mikrostruktur des Kautschuks oder die Oberflächenbeschaffenheit des Silicas, mit den gummitecnischen Kenngrößen, wie Dämpfungsverhalten oder Reißigenschaften, ist in vielerlei Hinsicht ein offenes Problem (siehe z.B. Fig 1.1 aus [Wrana, 2009, S. 7]).

So stellt Gummi auch aus akademischer Sicht ein interessantes Forschungsobjekt dar. Dabei findet vor allem die Grenzfläche zwischen Füllstoff und Kautschuk große Beachtung. Die Dynamisch-Mechanische-Analyse [Payne, 1962] ist dabei die am häufigsten benutzte Methode, um das Verhalten von Gummimischungen mit variierenden Materialparametern zu untersuchen. Doch auch weitere Methoden, wie Festkörper NMR [Krause, 2002], [Litvinov et al., 2011], IR-Spektroskopie oder Quellungsmessungen [Bokobza and Rapoport, 2002], Rasterkraftmikroskopie oder theoretische Ansätze unter Zuhilfenahme von Computersimulationen [Raos et al., 2006], [Vilgis et al., 2009] finden in der Elastomereforschung ihre Anwendung.

Wir widmen uns in der vorliegenden Arbeit mit den Methoden des *Molecular Modellings* und der *Molecular Dynamic Simulationen* (MD) den Grenzflächen zwischen Füllpartikeln und Polymermatrix, wie sie in Gummi (z.B. in der Anwendung als PKW-Laufstreifen) vorkommen. Nach einem thematischen Überblick in Kapitel 1 und einer kurzen Einführung in das Material Gummi in Kapitel 2, werden die Methoden des Molecular Modellings und deren Umsetzung für unsere Systeme in Kapitel 3 beschrieben. Dabei wird das Modell von Deschler et al. zu Grunde [Deschler et al., 1986] gelegt, um die Grenzflächen, wie im schematischen Überblick gezeigt (siehe Abb. 1.1), in der Computersimulation zu realisieren. Kapitel 4 führt in die Computersimulationen mittels Molekulardynamik ein. Kapitel 5 zeigt die Anwendung der Molekulardynamik auf unsere Systeme und stellt die Resultate der simulierten Grenzflächen zwischen Füllstoffen und Polymermatrix dar. Es werden Erkenntnisse über die Oberfläche der Silica-Partikel, die Art und Weise der Haftvermittleranbindung und deren Auswirkung auf die lokale Beschaffenheit der umgebenden Polymermatrix gewonnen.

Diese Arbeit besitzt in erster Linie einen explorativen Charakter. Die angewendeten Methoden für den Abgleich von experimentellen und Simulationsdaten sind kein Standardanalyseverfahren und wurden in dieser Arbeit entwickelt. Daher möchten wir in Kapitel 6 neben einer Zusammenfassung einen Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen der genannten Grenzflächen geben. Wir stellen ein parallel zu dieser Arbeit entwickeltes Coarse-Grained-Modell [Xi and Hentschke, 2012] vor, welches sich als Bindeglied zwischen Materialsimulationen auf molekularer Ebene und

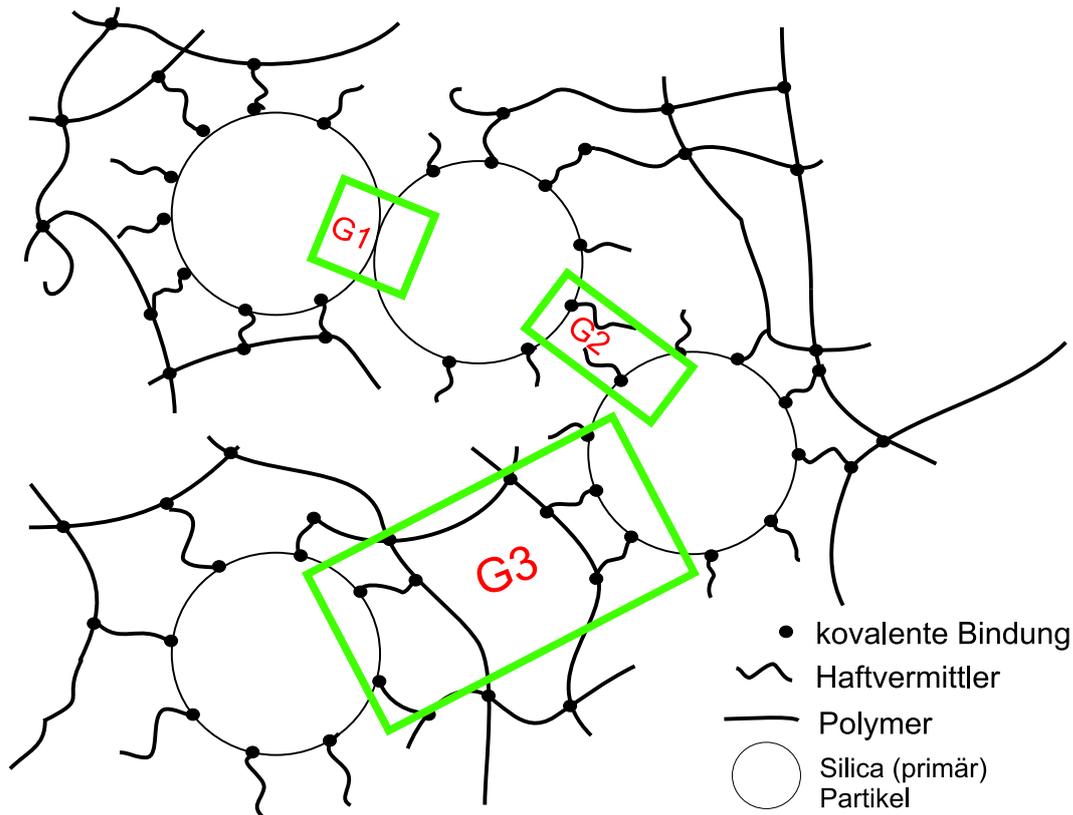


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der in der Diplomarbeit [Hojdis, 2008] betrachteten Grenzflächen

der Dynamisch-Mechanischen-Analyse makroskopischer Prüfkörper versteht.

1.2. Verstärkung durch Füllstoffe

“Unter dem Begriff Verstärkung versteht man die Summe aller Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen, die sich sowohl in unvernetztem als auch in vernetztem Zustand in physikalischen Eigenschaften ausdrücken. Der Begriff Verstärkung wurde 1920 von Wiegand eingeführt.” [Röthemeyer and Sommer, 2006]

Auch wenn das obige Zitat anderes vermuten lässt, ist der Begriff der Verstärkung im Kontext von gefüllten Elastomeren nicht exakt definiert. Das Phänomen und der Begriff werden ausgiebig in der Literatur diskutiert und von den Autoren teils unterschiedlich aufgefasst. Aktive Füllstoffe können die Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit und die elastischen Module erhöhen [Niedermeier et al., 2002, Hasse et al., 2004]. Das Verhalten dieser für Gummi charakteristischen Größen hängt stark von den Faktoren Primärpartikelgröße, spezifische Oberfläche, Füllgrad, effektive

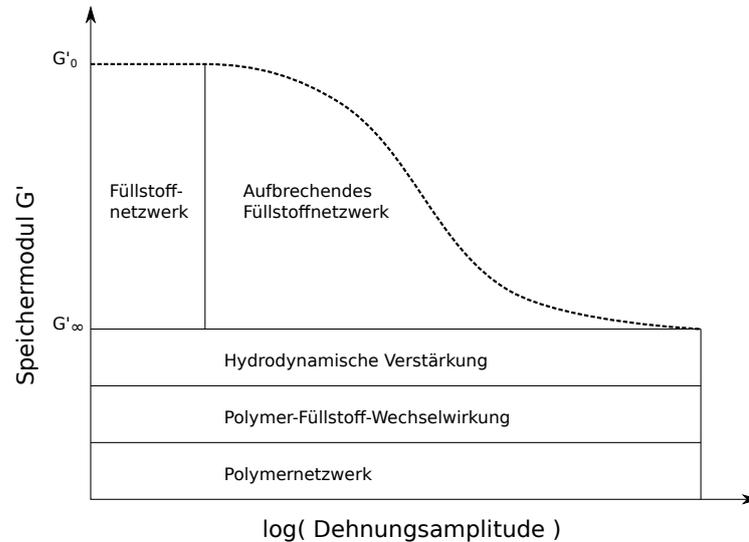


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Verstärkung von Elastomernetzwerken durch aktive Füllstoffe. Die Erhöhung des Speichermoduls insbesondere bei kleinen Dehnungsamplituden lässt sich auf mehrere Effekte zurückführen. Z.B. aus [Vilgis et al., 2009]

Kontaktfläche zwischen Füllstoffpartikeln und Füller-Polymer Grenzflächen, Fülleraktivität und Füllerstruktur ab. Es werden statische und dynamische Eigenschaften von Gummi unterschieden.

Als weitere Schwierigkeit bei der Definition der Verstärkung kommt hinzu, dass eine Verbesserung in den Charakteristika nicht unbedingt ein in der Anwendung besseres Gummi liefert. Das Gegenteil kann der Fall sein. So werden aus den oben genannten Charakteristika anwendungsspezifische Kenngrößen (vergleiche Abschnitt 1.4) abgeleitet, die ebenfalls als Verstärkungsindikatoren gewertet werden können.

Auch der dynamische Elastizitätsmodul E und der dynamische Schermodul G von Gummi bzw. Elastomernetzwerken lassen sich durch Einbringen von Füllstoffpartikeln in die Polymermatrix verstärken. Es werden nach [Allegra et al., 2008] im Wesentlichen zwei Effekte beobachtet :

- Bei kleinen zyklischen Deformationen wird der lineare viskoelastische Bereich verstärkt
- Bei Deformationen zwischen 0.1 % und 10 % tritt der Payne-Effekt (siehe Abschnitt 1.4) auf [Payne, 1962]

Abbildung 1.2 stellt die verstärkende Wirkung des Füllstoffs auf den dynamischen Speichermodul (siehe Abschnitt 1.4) schematisch dar (z .B. [Vilgis et al., 2009, S. 6]). Diese beruht auf mehreren Effekten, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Polymernetzwerk Die Basis der elastischen Eigenschaften bildet das Polymernetzwerk. Während der Vulkanisation verknüpft der zugefügte Schwefel den Kautschuk zu einem elastischen Netzwerk, dem Gummi. Je mehr Schwefelbrücken dabei gebildet werden, desto höher ist der Elastizitätsmodul (bzw. Schermodul) des Gummis. Doch auch die Funktionalisierung der chemischen Netzknoten, die Anzahl der Schwefelatome einer Schwefelbrücke und die durch die Vernetzung entstandenen physikalischen Verschlaufungen haben einen Einfluss auf das elastische Verhalten. Neben den Schwefelbrücken schaffen auch die zugefügten aktiven Füllstoffe neue Knotenpunkte im Elastomernetzwerk (vergleiche hierzu Abschnitt 2.1.4). Sind sie an die Polymermatrix angebunden, sollten sie durch ihre nahezu Unverformbarkeit (im Vergleich zur Polymermatrix) zusätzlich Steifigkeit in das Netzwerk bringen. Die genauen Netzwerkparameter, wie die Netzwerktopologie, der Funktionalisierungsgrad der chemischen Netzknoten, die Netzknotendichte und Netzknotenabstände sowie die Anzahl und Verhalten der physikalischen Verschlaufungen sind experimentell äußerst schwierig zu bestimmen [Yashiro, 2003]. Die Vorhersage der Einflüsse der Netzwerkparameter auf die gummielastischen Eigenschaften basierend auf einem atomistischen Netzwerkmodell ist immer noch ein aktuelles Forschungsfeld, bei dem auch Computersimulationen auf dem gesamten Längen- und Zeitskalenspektrum zum Einsatz kommen (siehe Abschnitt 2.3).

Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung (siehe auch Abschnitt 2.1 Oberflächenaktivität) Das Polymer kann prinzipiell über zwei Weisen mit dem Füllstoff in Wechselwirkung treten. Über Haftvermittler kann das Polymer eine chemische (kovalente) Bindung mit der Füllstoffoberfläche eingehen. Die Rolle des Haftvermittlers nehmen bei Silica gefüllten Gummis typischer Weise bifunktionale Silane (siehe Abschnitt 2.2) ein. Es existieren auch funktionalisierte Polymere, welche den Haftvermittler sozusagen mitbringen. Die zweite Möglichkeit ist eine physikalische Wechselwirkung die sich zwischen Polymer und Füllstoffoberfläche in der Form von polaren oder Van der Waals Wechselwirkungen zeigen. Letztere sind bei Ruß gefüllten Gummis von großer Bedeutung.

Hydrodynamische Verstärkung Fügt man viskosen Flüssigkeiten feste Partikel hinzu, erhöht sich deren Viskosität. Dieser Effekt ist in der Fluidodynamik bekannt und gut verstanden. Gummi wird als viskoelastisches Material verstanden. Zum Beispiel ist die Poissonzahl von Gummi nahe 0.5, was einer Wasser ähnlichen Inkompressibilität entstammt. Betrachtet man ein sphärisches komplett unelastisches Partikel, welches von elastischem Material umgeben ist, dass fest an dem Partikel haftet, kann man mit Hilfe der Elastizitätstheorie die Stress-Verteilung um das Partikel berechnen, wenn man von außen an dem elastischen Material zieht. Nach [Smallwood, 1944] wird der Young Modul eines auf solche Art gefüllten Elastomernetzwerkes um 2.5ϕ gegenüber eines ungefüllten Elastomernetzwerkes verstärkt. Hier ist ϕ der Volumenbruch an Füllstoff. Dieses Ergebnis lässt sich in der Einstein-Smallwood-Gleichung zusammenfassen:

$$G = G_{Elastomernet.} (1 + 2.5\phi) \quad (1.1)$$

Sie entspricht der von Einstein abgeleiteten Formel $k^* = k(1 + 2.5\phi)$ (k^* ist der Reibungskoeffizient der Lösung und k der des reinen Lösungsmittels) für die Erhöhung der inneren Reibung bei Suspension sehr kleiner starrer Kugeln in eine Flüssigkeit [Einstein, 1906]. Der Mechanismus hinter der hydrodynamischen Verstärkung ist also die von den Füller-Partikeln verursachte Reibung, welche kinetische Energie in Wärme umwandelt. Gleichung 1.1 gilt unter den Voraussetzungen kugelförmiger Füller-Partikel, Haftung des Elastomers am Füllstoff, kleiner Dehnungen, guter Dispersion und kleinem Füllgrad (keine Füller-Füller Wechselwirkung) und großer Füller-Partikel (wegen Vernachlässigung der Polymerstruktur). Es existieren verschiedene Erweiterungen der Gleichung [Vilgis et al., 2009, S. 102ff] und [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 235ff], die zum Beispiel die gegenseitige Behinderung der Füllstoffpartikel bei höheren Füllstoffkonzentrationen berücksichtigen. Dieses Verhalten beschreibt die Guth-Gold-Gleichung bei einem Volumenbruch um 0.2 recht gut [Guth and Gold, 1938], [Guth, 1945].

$$G = G_{Elastomernet.} (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (1.2)$$

Durch die Einführung eines Formfaktors f berücksichtigt Guth außerdem anisometrische Rußteilchen [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 237]:

$$G = G_{Elastomernet.} (1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2) \quad (1.3)$$

Die hydrodynamischen Effekte der Verstärkung spielen sich auf einer groben Längenskala ab, denn der molekulare Hintergrund der inneren Reibung wird nicht beschrieben.

Füllstoffnetzwerk Das Füllstoffnetzwerk prägt die Zug-Dehnungs-Eigenschaften bei geringer Deformation $< 10\%$. Der Speichermodul G' bei kleinen Dehnungen steigt mit zunehmendem Füllstoffvolumenbruch in Form einer Potenzfunktion an⁴. Bei großen Dehnungen läuft der Speichermodul bei verschiedenen Füllstoffvolumenbrüchen auf einen gemeinsamen Wert hin. Dieses Verhalten wird von Payne durch das Füllstoffnetzwerk erklärt [Payne, 1962] und als *Payne-Effekt* bezeichnet.

⁴In [Vilgis et al., 2009, S. 174ff] wird auf Basis des *cluster-cluster aggregation* Modells der Verlauf des elastischen Moduls mit dem Füllstoffvolumenbruch in Form einer Potenzfunktion $G' \sim \phi^{3.5}$ diskutiert.

Damit sich ein Füllstoffnetzwerk ausbilden kann, muss der Füllgrad entsprechend hoch sein. Entweder treten die Füllstoffpartikel direkt in Kontakt oder wechselwirken indirekt über eine die Füllstoffpartikel umgebende Polymerschicht. Ersteres ist durch die polaren Wechselwirkungen an der Oberfläche bei Silica der favorisierte Mechanismus. Letzteres wird eher bei Rußpartikeln erwartet [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 238]. Die direkte Wechselwirkung der Füllstoffpartikel sollte die stärkere sein. Der stärker ausgeprägte Payne-Effekt bei Silica gefüllten Gummis untermauert diese Annahme.

1.3. Computersimulationen gefüllter Polymernetzwerke

Computersimulationen komplexer Systeme und deren zu Grunde liegende Modelle stehen immer in einem Konflikt der Größenordnungen aufgrund der beschränkten Rechenleistung heutiger Computer. Quantenmechanische Modelle und Methoden (DFT, Hartree-Fock), die eine möglichst genaue Beschreibung der Elektronenkonfiguration oder Geometrie von Atomen oder Molekülen erzielen sollen, sind auf die Berechnung von kleinen Molekülen beschränkt. Mit Molekulardynamik lassen sich Systeme mit Teilchenzahl im Bereich bis 10^6 simulieren. Eine quantenmechanische Beschreibung jedes Atoms lässt sich mit einer solchen Anzahl an Wechselwirkungspartnern jedoch nicht mehr bewerkstelligen. Um weiter in den makroskopischen Bereich vorzustoßen, bedarf es immer weiterer Vereinfachungen. So werden bei Simulationen auf der mesoskopischen Skala Moleküle oder sogar Molekülgruppen zu geometrischen Gebilden wie Kugeln oder Zylindern zusammengefasst, um zum Beispiel Polymere, die durch Verschlaufungen und Knoten ein elastisches Netzwerk bilden, nachzubilden (z.B. [Kremer, 2006]). Die Finite-Elemente-Methode erlaubt es, die mechanische oder thermische Belastung ganzer Werkstücke zu beschreiben, basiert aber auf dem Modell kontinuierlicher Materialien und *vergisst* somit den atomaren Ursprung ihrer Materialkonstanten und -eigenschaften.

Die Schwierigkeit der Simulationen gefüllter Polymernetzwerke besteht darin, dass Effekte auf den unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen eine Rolle spielen. So ist für die korrekte Beschreibung einer Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung die genaue Kenntnis der Beschaffenheit der Füllstoffoberflächen auf molekularer Ebene notwendig [Vilgis et al., 2009, Kraus, 1965]. Nur so können die unterschiedlichen Auswirkungen im makroskopischen Verhalten (z.B. dynamische Scherversuche) bei z.B. variierendem Silicatyp oder Silan verstanden werden. Andererseits sind für die Beschreibung von Schlaufen und Knoten in Polymernetzwerken Polymermodelle notwendig, wo ein Polymer aus mehreren 100 bis 1000 Monomeren besteht, von denen es wiederum mehrere Tausend geben muss. Dies ist auf molekularer Skala nicht mehr zu realisieren. Der Ansatz zur Lösung dieses Problems lautet, die einzelnen Skalen und deren zugehörigen Methoden und Modelle miteinander auf geschickte Art und Weise zu verknüpfen. Das große Problem liegt darin, welche Informationen vernachlässigt werden dürfen und welche auf die nächst höhere Skala übertragen werden

müssen, damit das resultierende Modell die gewünschten Materialeigenschaften reproduzieren kann und dann im nächsten Schritt Voraussagen tätigen kann.

Abgesehen von den quantenmechanischen Methoden gibt es auf den unterschiedlichen Skalen bereits Computersimulationen gefüllter Elastomernetzwerke. Einen guten Überblick liefert hier der Review Artikel [Allegra et al., 2008].

1.4. Dynamische Eigenschaften und Payne-Effekt

1.4.1. Dynamisch-Mechanische-Analyse

Mit dynamischen Tests untersucht man das Verhalten von Gummi als viskoelastisches Material. Während statische Zug- oder Scherversuche Gummi im Wesentlichen als elastisches Material zu charakterisieren vermögen und Kriechversuche die viskosen Eigenschaften aufzeigen, kann man mit dynamischen Tests die Dämpfung untersuchen. Um die dynamischen Eigenschaften einer Gummimischung zu charakterisieren, bedient man sich der sogenannten *Dynamisch-Mechanischen-Analyse* (kurz DMA), welche man üblicherweise mit einem *Rheometer* durchführt. Bei den dynamischen Messungen muss darauf geachtet werden, dass Temperatur, Anregungsfrequenz und -amplitude möglichst exakt eingestellt werden, da die genannten Größen eine hohe Abhängigkeit von diesen Parametern aufweisen. Die Modulwerte sind außerdem von der Historie der Gummiprobe abhängig. Bei den Versuchszyklen zu Beginn der Messung wird der Modul aufgrund von mechanischer Konditionierung absinken [Brown, 1979, S. 163] und sich dann auf einen Wert einstellen⁵. Wir konzentrieren uns hier auf den Scherversuch. Dieser wird laut [Brown, 1979, S. 163] oft bevorzugt, da das Dehnungs-Auslenkungs-Verhältnis über einen größeren Dehnungsbereich linear ist als beim Zugversuch und die Probenform derart gewählt werden kann, dass sich die Dehnung homogen auf die Probe auswirkt und kein Formfaktor benötigt wird. Der Zugversuch funktioniert jedoch analog.

Wird eine sinusförmige Scherspannung (Spannung ist eine Kraft pro Fläche) $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ mit der Frequenz ω auf ein in Normen⁶ definiertes Stück Gummi mit spezifischem Querschnitt angewendet, beobachtet man eine ebenfalls sinusförmige Auslenkung mit gleicher Frequenz. Die Auslenkung wird als relative Auslenkung $u(t) = u_0 \sin(\omega t)$ gemessen⁷. Der Versuch funktioniert auch andersherum. Die Probe wird dann um eine bestimmte Amplitude ausgelenkt und die resultierende Kraft wird gemessen.

⁵Bei sehr lang andauernden Versuchen stellen sich weitere Ermüdungserscheinungen ein bis das Probenstück irgendwann reißen wird.

⁶Standardtests um die Dynamischen Mechanischen Eigenschaften von Gummiprobe zu untersuchen sind nach [Dick, 2001] ISO 2856, ASTM D2231 und die neuere ASTM D5992.

⁷Die relative Auslenkung wird im Gegensatz zur absoluten Auslenkung (welche z.B. in Zentimetern gemessen werden kann) in Prozent angegeben und ist damit dimensionslos. Sie errechnet sich aus dem Quotienten $\frac{\Delta L}{L}$, wobei L die Gesamtlänge der Probe und ΔL die Längenänderung (durch die Kraft $f(t)$ verursacht) darstellen.

Im Experiment wird beobachtet, dass die Antwort-Schwingung gegen die Anregungs-Schwingung phasenverschoben ist. Der Phasenwinkel wird in der Regel mit δ bezeichnet. Zusammen mit der Messung des komplexen Moduls lassen sich der sogenannte Speichermodul, der Realteil des komplexen Moduls und der sogenannte Verlustmodul, der Imaginärteil des komplexen Moduls, berechnen. Wir wollen dies im Folgenden kurz erläutern. Die Darstellung folgt im Wesentlichen [Wrana, 2009, S. 26ff] und [Hentschke, 2012, S. 151ff].

Wir berechnen über das Wegintegral die Arbeit W pro Volumen V (die *Energiedichte*), welche während eines solchen sinusförmigen Zug-Dehnungszykluses verrichtet wird:

$$\frac{W}{V} = \oint \sigma(t) du(t) \quad (1.4)$$

$$= \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma(t) \frac{du(t)}{dt} dt \quad (1.5)$$

$$= \sigma_0 u_0 \omega \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sin(\omega t + \delta) \cos(\omega t) dt \quad (1.6)$$

Wir wenden das Additionstheorem

$$\sin(\omega t + \delta) = \cos(\delta) \sin(\omega t) + \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (1.7)$$

an und erhalten:

$$\frac{W}{V} = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma_0 u_0 \omega \cos(\delta) \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt + \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma_0 u_0 \omega \sin(\delta) \cos^2(\omega t) dt \quad (1.8)$$

Betrachtet man die beiden Integrale aus Gleichung 1.8 genauer, stellt man fest, dass das erste Integral bei einem vollen Zug-Dehnungszyklus nicht zur Energiedichte beiträgt.

$$\sigma_0 u_0 \omega \cos(\delta) \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt = 0 \quad (1.9)$$

Es stellt den Anteil der Energiedichte dar, der im System *gespeichert* wird. Das zweite Integral verschwindet nicht, sondern liefert uns die Arbeit pro Volumen, die für einen vollen Zug-Dehnungszyklus aufgewendet werden muss oder anders gesagt, die Energie pro Volumen, die dem System dabei verloren geht:

Kapitel 1. Einleitung

$$\sigma_0 u_0 \omega \sin(\delta) \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos^2(\omega t) dt = \sigma_0 u_0 \omega \sin(\delta) \frac{\pi}{\omega} \quad (1.10)$$

$$= \pi \sigma_0 u_0 \sin(\delta) \quad (1.11)$$

Der Phasenwinkel δ bestimmt, welcher der beiden Teile (*Energieverlust* oder *Energiespeicher*) stärkeres Gewicht erhält. Wir definieren in Anlehnung an die Federkonstante einer linearen Feder, welche das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung der Feder darstellt, den dynamischen Speichermodul G' und den dynamischen Verlustmodul G'' :

$$G' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \quad (1.12)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \quad (1.13)$$

Die dynamische Anregung $\sigma(t)$ und die Antwort $u(t)$ lassen sich auch als komplexe Funktionen schreiben:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (1.14)$$

$$u(t) = u_0 e^{i\omega t} \quad (1.15)$$

Wir definieren den komplexen Modul G^* als das Verhältnis zwischen komplexer Anregung und Antwort

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{u(t)} \quad (1.16)$$

$$= \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{u_0 e^{i\omega t}} \quad (1.17)$$

$$= \frac{\sigma_0}{u_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) \quad (1.18)$$

und können mit Hilfe der Gleichung 1.12 den Realteil des komplexen Moduls als Speichermodul identifizieren und mittels Gleichung 1.13 den Imaginärteil als den Verlustmodul.

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.19)$$

Der Betrag des komplexen Moduls ist das Verhältnis der Amplituden der Anregungs-Schwingung und der Antwort-Schwingung und damit eine einfach zu bestimmende Messgröße. Der Phasenwinkel δ lässt sich über den zeitlichen Versatz der Amplituden ebenfalls einfach bestimmen. Als Quotient des Verlust- und Speichermoduls wird der $\tan(\delta)$ berechnet:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (1.20)$$

Bei hohen $\tan(\delta)$ -Werten dominiert der Verlustmodul. Da er die dämpfenden Eigenschaften des Gummis bestimmt, wird die Gummimischung ein stärkeres Hysterese-Verhalten aufweisen, was sich letztendlich in einer stärkeren Wärmeentwicklung während des dynamischen Scherversuches ausdrückt. Es gibt auch Messaufbauten wie das Flexometer von Goodrich, welche die Wärmeentwicklung während der dynamischen Tests messen und daraus das Hysterese-Verhalten bestimmen. Abbildung 1.3 fasst die Zusammenhänge der Größen noch einmal zusammen.

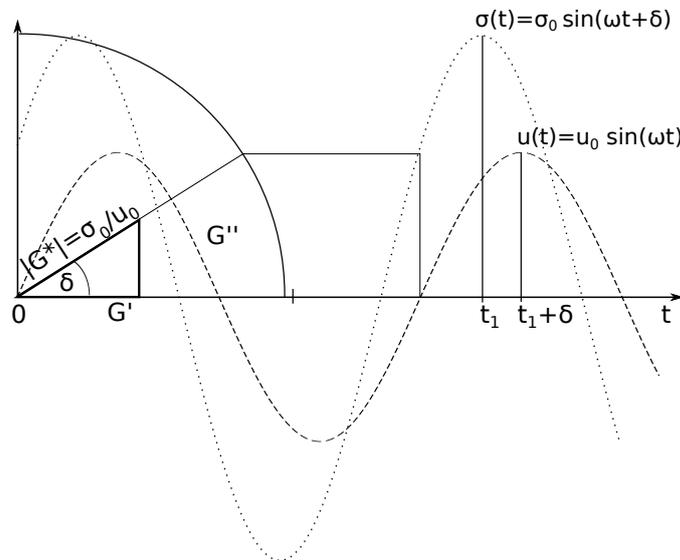


Abbildung 1.3.: Die sinusförmige Anregung $\sigma(t)$ (gepunktete Kurve) ist gegenüber der resultierenden Antwort $u(t)$ (gestrichelte Kurve) um den Phasenwinkel δ verschoben. Daraus leitet sich der komplexe Schermodul (G^*) ab, dessen Betrag sich aus dem Quotient der Amplituden von Anregung σ_0 und Antwort u_0 berechnet und sich in den Speichermodul (G') und den Verlustmodul (G'') zerlegen lässt.

Ein Blick auf das Verhalten ideal elastischer und ideal viskoser Materialien auf dynamisch mechanische Belastung soll das Konzept der Dynamisch-Mechanischen-Analyse veranschaulichen.

Ideal elastische Materialien verhalten sich entsprechend dem Hook'schen Gesetz. Die Dehnung $u_e(t)$ des Materials ist demnach proportional zur angewendeten Spannung $\sigma_e(t)$. Die Proportionalitätskonstante ist der Schermodul G .

$$\sigma_e(t) = Gu_e(t) \quad (1.21)$$

Eine sinusförmige Scherspannung $\sigma_e(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$ der Amplitude σ_0 sorgt demnach im elastischen Fall für eine *direkte* (nicht phasenverschobene) ebenfalls sinusförmige Antwort $u_e(t) = u_0 \sin(\omega t)$ der Amplitude u_0 mit dem Schermodul G als Proportionalitätskonstante. Für den Phasenwinkel gilt also $\delta = 0$.

$$\sigma_0 \sin(\omega t) = Gu_0 \sin(\omega t) \quad (1.22)$$

Der Schermodul lässt sich aus dem Verhältnis von Anregung und Antwort berechnen und entspricht dem Speichermodul aus Gleichung 1.12 mit $\delta = 0$.

$$G = \frac{\sigma_0}{u_0} \quad (1.23)$$

Verwenden wir den Formalismus von oben und setzen mit der Anregung $\sigma_e(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ und der Antwort $u_e(t) = u_0 \sin(\omega t)$ an, erhalten wir:

$$\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = Gu_0 \sin(\omega t) \quad (1.24)$$

$$\frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \sin(\omega t) + \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \cos(\omega t) = G \sin(\omega t) \quad (1.25)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert uns den Speicher- und Verlustmodul sowie den $\tan(\delta)$ des ideal elastischen Falls:

$$G' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) = G \quad (1.26)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) = 0 \quad (1.27)$$

$$\tan(\delta) = 0 \quad (1.28)$$

Möchte man die bis zur maximalen Dehnung der Probe geleistete Arbeit pro Volumen (die *Energiedichte*), auf das die Spannung wirkt, berechnen, ergibt sich das Integral (vergleiche 1.4):

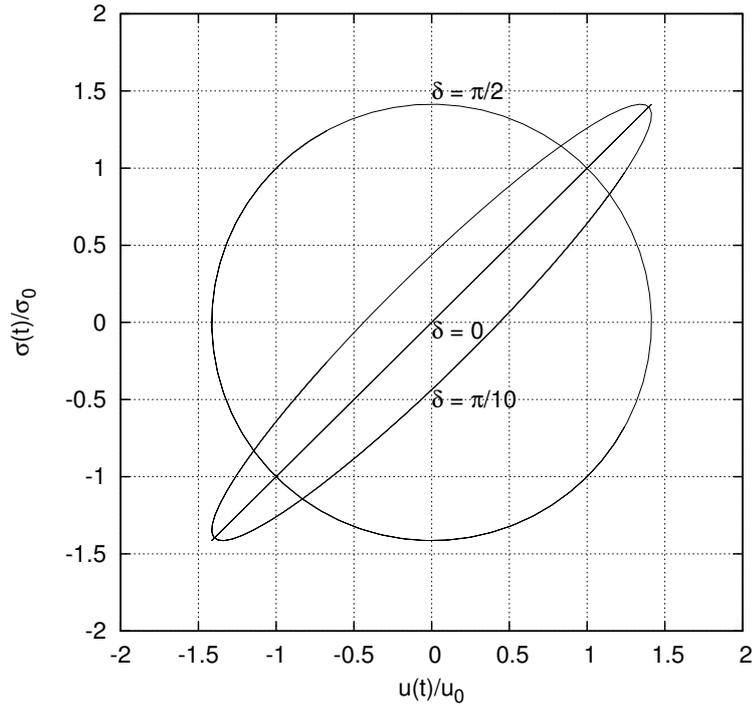


Abbildung 1.4.: Hysterese des elastischen Falls ($\delta = 0$), des viskosen Falls ($\delta = \frac{\pi}{2}$) und des viskoelastischen Falls (hier $\delta = \frac{\pi}{10}$).

$$\frac{W_{el}}{V} = \int_0^{\frac{\pi}{2\omega}} \sigma_0 \sin(\omega t) u_0 \omega \cos(\omega t) dt = \frac{1}{2} \sigma_0 u_0 = \frac{1}{2} G u_0^2 \quad (1.29)$$

Diese Arbeit wird im ideal elastischen Fall vollständig vom Material als potentielle Energie gespeichert und wieder in kinetische Energie umgewandelt, würde man die Probe bei maximaler Auslenkung von ihrer Scherlast befreien. Damit wird auch deutlich, dass nach einem vollständigen Zug-Dehnungszyklus an der ideal elastischen Probe keine Arbeit geleistet wurde (in den Grenzen von 0 bis $\frac{2\pi}{\omega}$ ergibt das Integral aus 1.29 Null). Das resultierende Hystereseverhalten ist in Abbildung 1.4 dargestellt und ist im elastischen Fall eine gerade Linie. Die Fläche, welche diese Linie mit der x-Achse einschließt, ist die gespeicherte potenzielle Energie.

Ideal viskose Materialien, die einer laminaren Strömung folgen, das heißt, es entstehen keine Wirbel oder Turbulenzen, können als Newtonsches Fluid betrachtet werden. Hierbei ist die Scherkraft F pro Fläche A proportional zur Schergeschwindigkeit \dot{u}_v des Fluids. Die Proportionalitätskonstante ist die Viskosität η .

$$\sigma_v(t) = \eta \dot{u}_v(t) \quad (1.30)$$

Kapitel 1. Einleitung

Wendet man eine sinusförmige Scherspannung auf das viskose Material an, ist die Antwort aufgrund der zeitlichen Ableitung eine Cosinus-Funktion gleicher Frequenz. Mit der Anregung $\sigma_v(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ und der Antwort $u_v(t) = u_0 \sin(\omega t)$ erhalten wir:

$$\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \eta u_0 \omega \cos(\omega t) \quad (1.31)$$

$$\frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \sin(\omega t) + \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \cos(\omega t) = \eta \omega \cos(\omega t) \quad (1.32)$$

$$(1.33)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert uns den Speicher- und Verlustmodul des ideal viskosen Falls. Damit die Gleichung 1.31 gilt, muss der Phasenwinkel $\delta = \frac{\pi}{2}$ bzw. 90° betragen.

$$G' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) = 0 \quad (1.34)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) = \eta \omega \quad (1.35)$$

Anders ausgedrückt können wir auch $\eta \cdot \omega$ als die Proportionalitätskonstante zwischen Anregung und Antwort identifizieren. Man beachte die Frequenzabhängigkeit der Proportionalitätskonstanten im viskosen Fall. Der $\tan(\delta)$ divergiert im viskosen Fall bzw. ist nicht definiert.

Wir berechnen nun die Arbeit pro Volumen, welche nach einem Zug-Dehnungszyklus geleistet wurde.

$$\frac{W_{vi}}{V} = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma_0 \sin(\omega t) u_0 \cdot \omega \sin(\omega t) dt \quad (1.36)$$

$$= \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma_0 u_0 \cdot \omega \sin^2(\omega t) dt \quad (1.37)$$

$$= \pi \sigma_0 u_0 = -\pi \eta \omega u_0^2 \quad (1.38)$$

Im Unterschied zum idealen elastischen Material wandelt jeder Zug-Dehnungszyklus den Betrag von $\pi \eta \omega u_0^2 \cdot V$ in Wärme um, sie geht dem System verloren. Dies ist auch im Hystereseverhalten, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, zu erkennen. Die Fläche innerhalb des Kreises entspricht der in Wärme umgewandelten Energie.

Experimente liefern Phasenwinkel ($0 < \delta < \frac{\pi}{2}$), was zeigt, dass Gummi weder ein ideal elastisches noch ein ideal viskoses Material ist, sondern eine Kombination aus beidem. Es existieren weitere Modelle, welche den elastischen und viskosen Ansatz kombinieren, um das gemessene Verhalten abbilden zu können. Häufig werden das Kelvin-Voigt-Modell, das Maxwell-Modell und das Zener-Modell beschrieben. Sie sind in Abbildung 1.5 dargestellt.

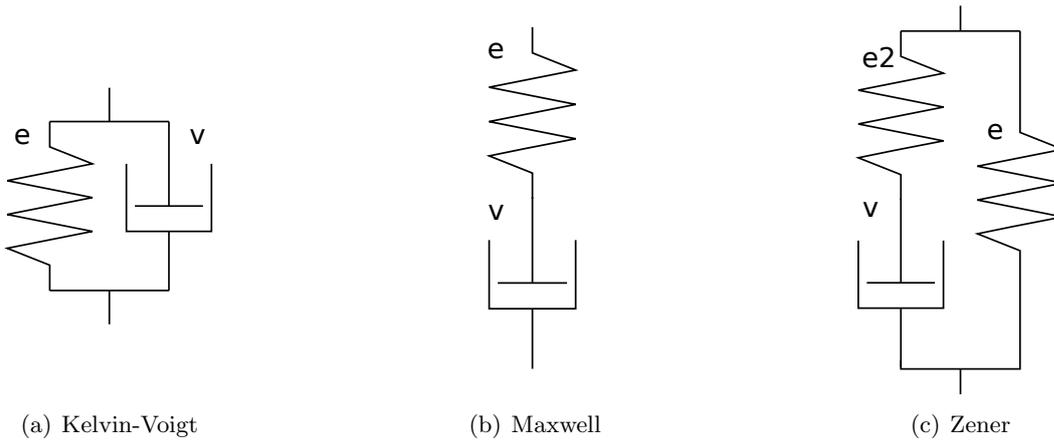


Abbildung 1.5.: Das Kelvin-Voigt-Modell, das Maxwell-Modell und das Zener-Modell kombinieren elastische Elemente (Federn: $\sigma_e(t) = Gu_e(t)$) und viskose Elemente (Stempel: $\sigma_v(t) = \eta\dot{u}_v(t)$). Bei den parallel geschalteten Elementen addieren sich die Spannungen zu einer Gesamtspannung, die Dehnung ist für beide Elemente gleich. Bei den in Reihe geschalteten Elementen addieren sich die Dehnungen zu einer Gesamtdehnung, die Spannung ist für beide Elemente gleich.

Das Kelvin-Voigt-Modell schaltet das elastische und das viskose Element parallel. Aus Abbildung 1.5(a) ergeben sich die Gleichungen:

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) + \sigma_v(t) \tag{1.39}$$

$$u(t) = u_e(t) = u_v(t) \tag{1.40}$$

Was durch Einsetzen von Gleichung 1.21 und 1.30 in 1.39 unter Berücksichtigung der Beziehung 1.40 zu der folgenden Differentialgleichung führt:

$$\sigma(t) = Gu(t) + \eta\dot{u}(t) \tag{1.41}$$

Der viskose Anteil $\eta\dot{u}(t)$ dieser Gleichung 1.41 ist ein geschwindigkeitsabhängiger Dämpfungsterm, wie er z.B. vom gedämpften harmonischen Oszillator bekannt ist. Geben wir wieder eine sinusförmige Anregungs=Schwingung vor, ist die Antwort-Schwingung durch die Dämpfung gegen die Anregung phasenverschoben. Der Phasenwinkel beträgt jedoch nicht Null wie im elastischen Fall oder $\frac{\pi}{2}$ wie im viskosen Fall, sondern liegt im Bereich $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$.

$$\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = G u_0 \sin(\omega t) + \eta \omega u_0 \cos(\omega t) \tag{1.42}$$

Kapitel 1. Einleitung

Wir erhalten die phasenverschobene Antwort-Schwingung als Linearkombination des elastischen Falls und des viskosen Falls. Mittels Additionstheoremen aus Gleichung 1.7 lässt sich die linke Seite von Gleichung 1.42 umschreiben zu:

$$\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t) \quad (1.43)$$

Setzen wir die rechte Seite von Gleichung 1.43 mit der von Gleichung 1.42 gleich, erhalten wir als Koeffizienten für den Sinus (den elastischen Anteil) G' und für den Cosinus (den viskosen Anteil) G'' .

$$G' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) = G \quad (1.44)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) = \eta\omega \quad (1.45)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\eta}{G}\omega \quad (1.46)$$

Das Maxwell-Modell schaltet das elastische und viskose Element in Reihe. Aus Abbildung 1.5(b) ergeben sich die Gleichungen:

$$u(t) = u_e(t) + u_v(t) \quad (1.47)$$

$$\Rightarrow \dot{u}(t) = \dot{u}_e(t) + \dot{u}_v(t) \quad (1.48)$$

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) = \sigma_v(t) \quad (1.49)$$

Ableiten und Einsetzen von 1.21 und Einsetzen von 1.30 in 1.48 unter Berücksichtigung der Beziehung 1.49 ergibt die Differentialgleichung:

$$\sigma(t) + \frac{\eta}{G}\dot{\sigma}(t) = \eta\dot{u}(t) \quad (1.50)$$

Geben wir wie im Kelvin-Voigt-Modell wieder eine sinusförmige phasenverschobene Anregung und eine sinusförmige Antwort vor, erhalten wir nach einigen Umformungen und Anwendung von 1.7 und $\cos(\omega t + \delta) = \cos(\delta) \cos(\omega t) - \sin(\delta) \sin(\omega t)$:

$$\sin(\omega t) \left[\frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) - \frac{\eta\omega}{G} \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \right] = \cos(\omega t) \left[\eta\omega - \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) - \frac{\eta\omega}{G} \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \right] \quad (1.51)$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt sein, wenn die beiden Ausdrücke in den eckigen Klammern gleich Null sind. Die Auflösung dieses Gleichungssystems nach dem Speicher- und Verlustmodul, wie sie in 1.12 und 1.13 definiert sind, ergibt dann:

$$G' = \frac{\frac{\eta^2 \omega^2}{G}}{\frac{\eta^2 \omega^2}{G^2} + 1} \quad (1.52)$$

$$G'' = \frac{\eta \omega}{\frac{\eta^2 \omega^2}{G^2} + 1} \quad (1.53)$$

$$\tan(\delta) = \frac{G}{\eta \omega} \quad (1.54)$$

Das Zener-Modell liefert nach Abbildung 1.5(c) die folgenden Gleichungen (wir bezeichnen die Feder, welche in Reihe mit dem Stempel liegt mit e_2 und beide zusammen mit dem Index P):

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) + \sigma_P \quad (1.55)$$

$$\sigma_P(t) = \sigma_{e_2}(t) = \sigma_v(t) \quad (1.56)$$

$$u(t) = u_e(t) = u_P(t) \quad (1.57)$$

$$u_P(t) = u_{e_2}(t) + u_v(t) \quad (1.58)$$

$$(1.59)$$

Nach einigen Umformungen und Einsetzungen der obigen Gleichungen ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\sigma(t) + \frac{\eta}{G_2} \dot{\sigma}(t) = Gu(t) + \eta \left(1 + \frac{G}{G_2}\right) \dot{u}(t) \quad (1.60)$$

Daraus lassen sich analog zum Maxwell-Modell der Speicher- und Verlustmodul sowie der $\tan(\delta)$ bestimmen:

$$G' = \frac{\left(\frac{\eta \omega}{G_2}\right)^2 (G + G_2) + G}{\left(\frac{\eta \omega}{G_2}\right)^2 + 1} \quad (1.61)$$

$$G'' = \frac{\eta \omega}{\left(\frac{\eta \omega}{G_2}\right)^2 + 1} \quad (1.62)$$

$$\tan(\delta) = \frac{1 - \frac{G}{G+G_2}}{\frac{G}{G+G_2}} \frac{\frac{\eta \omega}{G_2}}{\left(\frac{\eta \omega}{G_2}\right)^2 \frac{G+G_2}{G} + 1} \quad (1.63)$$

Gummi ist kein ideal elastisches oder viskoses Material und auch das Kelvin-Voigt-Modell und das Maxwell-Modell können nicht das vollständige Zug-Dehnungsverhalten von Gummi bei variierender Frequenz abbilden. Mit dem Zener-Modell kann man qualitativ den Funktionsverlauf des Speicher- und Verlustmoduls sowie den $\tan(\delta)$ eines ungefüllten Polymernetzwerkes nachbilden. Keines dieser Modelle ist jedoch von der Amplitude des Zug-Dehnungsversuches abhängig und kann damit auch nicht den Verlauf des Speichermoduls bei variierender Amplitude, den Payne-Effekt (siehe Abschnitt 1.4.3), modellieren. Es gibt eine Vielzahl weiterer Modelle, die mehr oder weniger erfolgreich die Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse nachbilden können. Jedoch erlaubt keines dieser Modelle einen Rückschluss auf den molekularen Hintergrund der Kurvenverläufe. Sie eignen sich nicht, um eine Brücke zwischen mikroskopischen (molekularen) Strukturen und den makroskopischen Effekten zu schlagen.

1.4.2. Hinweise auf Reifeneigenschaften

Die Ergebnisse der dynamisch mechanischen Messungen werden direkt mit Reifeigenschaften in Verbindung gebracht. Der Speicher- und Verlustmodul sowie der $\tan(\delta)$ werden als Funktion der Frequenz, der Temperatur und der Amplitude gemessen. Es ist möglich die Messung bei variierender Frequenz und variierender Temperatur ineinander umzurechnen, so dass nur eines von beiden gemessen werden muss. Messungen bei variierenden Temperaturen können genutzt werden, um Auskunft über das Material bei bestimmten Frequenzen zu erhalten. So gilt der $\tan(\delta)$ gemessen als Funktion der Temperatur bei fester relativer Amplitude um 10% und fester Frequenz von 1 Hz im Bereich zwischen 40 °C und 70 °C als Indikator für den Rollwiderstand. Das Naß-Rutsch-Verhalten lässt sich mittels des $\tan(\delta)$ oder dem Verlustmodul bei 0 °C (relativer Amplitude um 1% und Frequenz 1 Hz) gemessen abschätzen. Der komplexe Modul zwischen -20 °C und 0 °C wird oft zur Vorhersage von Haftung auf Schnee und Eis benutzt [Dick, 2001, S. 159f].

1.4.3. Payne-Effekt

Das dynamische Zug-Dehnungsverhalten ungefüllter Elastomere ist über einen großen Dehnungsbereich hin als linear anzusehen. Trägt man jedoch bei mit aktiven Füllstoffen gefüllten Elastomernetzwerken den Speichermodul G' gegen die Auslenkungsamplitude auf, beobachtet man bei Amplituden zwischen 1 % und 10 % einen starken Abfall des Moduls. Dieses Verhalten wurde von Payne als erstes erklärt [Payne, 1962] und wird als *Payne-Effekt* bezeichnet. Payne führt dieses Verhalten auf ein Aufbrechen des Füllstoff-Netzwerkes zurück, welches der Füllstoff innerhalb der Polymermatrix bildet. Man beobachtet eine überproportionale Zunahme des *Payne-Effekts* mit dem Füllstoffvolumenbruch.

Außerdem ist die Stärke der direkten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung ausschlaggebend für die Ausprägung des *Payne-Effekts*. Die Kurven in Abbildung 2.5 zeigen

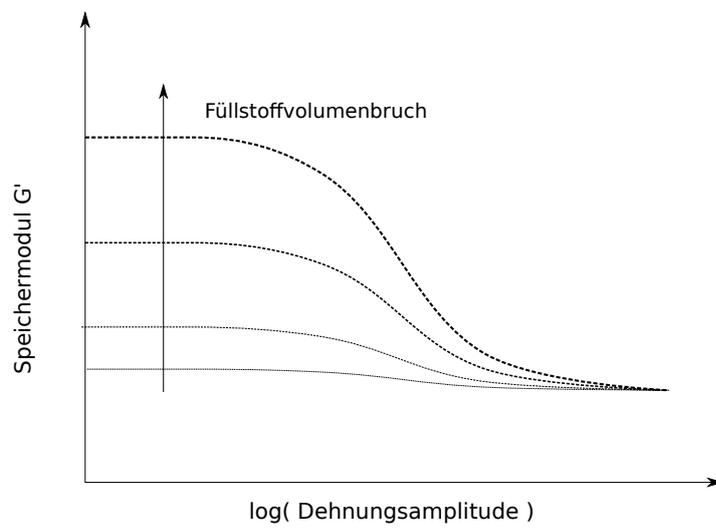


Abbildung 1.6.: Schematische Darstellung des Payne-Effekts. Der Speichermodul G' bei kleinen Dehnungen nimmt mit dem Füllstoffvolumenbruch überproportional zu.

Kapitel 1. Einleitung

beispielsweise dieses Verhalten. Bei festem Füllstoffvolumen sinkt dort der Modul mit steigendem Silangehalt bei kleinen Amplituden ab. Bei großen Amplituden laufen die Kurven auf einen gemeinsamen Wert zu. Der Payne-Effekt wird also mit steigendem Silangehalt geringer. Das Silan verringert die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung. Wir sprechen in diesem Zusammenhang auch von einer *Abschirmung* der aktiven Füllstoff-Oberfläche.

Tauscht man den Füllstoff gewichtsgleich gegen Füllstoffe mit einer höheren gewichtsspezifischen Oberfläche aus, so erhöht sich der Payne-Effekt bei festgehaltenem Silangehalt ebenfalls. Auch dies spricht dafür, dass der Payne-Effekt abhängig von der aktiven Füllstoff-Oberfläche ist. Man beobachtet dieses Verhalten sowohl bei Rußen als Füllstoff (dort werden jedoch keine Silane beigemischt), als auch bei Silica.

Die dynamischen Scherkurven als Funktion der Verformungsamplitude werden auch als *Payne-Kurven* bezeichnet und helfen bei der Charakterisierung von Gummi-Proben. An der Stärke des Moduls bei kleinen Dehnungen lässt sich die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung von verschiedenen Gummi-Proben relativ zueinander abschätzen. Der Modul bei hohen Dehnungen gibt Hinweise auf die Stärke des Netzwerkes. Ein geringer Differenzwert der Modulen bei kleinen und großen Dehnungen, also ein kleiner Payne-Effekt, gibt Hinweise auf geringen Rollwiderstand, da wenig Energie beim Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes dissipiert wird.

Kapitel 2.

Kleine Materialkunde Gummi

2.1. Füllstoffe - Silica und Ruße

Üblicherweise werden Füllstoffe nach ihrer Wechselwirkung mit dem Kautschuk klassifiziert [Abts, 2007] [Röthemeyer and Sommer, 2006]. Sie werden eingeteilt in:

- Aktive (oder verstärkende) Füllstoffe, die mit der Polymermatrix in Wechselwirkung treten und Eigenschaften wie den Dehn-/ Schermodul, die Reißfestigkeit oder den Abriebswiderstand erhöhen und zwar über die Erwartung der hydrodynamischen Verstärkung hinausgehend [Smallwood, 1944, Huber et al., 1996].
- Inaktive Füllstoffe, die nicht direkt mit der Polymermatrix wechselwirken. Sie dienen z.B. dazu die Verarbeitbarkeit zu verbessern oder die Gummimischung zu strecken.

Im Folgenden werden die drei wichtigsten Kenngrößen für aktive Füllstoffe aufgeführt. Die Einteilung stammt aus [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 233] und wurde in einigen Punkten an diese Arbeit angepasst.

Die Kontaktoberfläche (Extensitätsfaktor) ist die gesamte Oberfläche des Füllstoffs. Bei exakt kugelförmigen Füllerpartikeln wäre diese bei bekanntem Partikeldurchmesser einfach zu errechnen. Reale Füllstoffe besitzen jedoch eine hohe Struktur mit Ecken, Kanten und Poren, welche durch die Clusterung von unterschiedlich großen Primärpartikeln entsteht und die Messung der Oberflächegröße erschwert. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird meistens die BET-Methode¹ benutzt.

Die Oberflächenaktivität (Intensitätsfaktor) beschreibt die Wechselwirkung des Füllstoffs mit dem umgebenden Polymer. Die Auswirkungen der Wechselwirkungen auf die Verstärkung und im Speziellen auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften des Gummis werden in der Literatur wahrscheinlich vor allem deswegen kontrovers diskutiert, weil eine direkte Beobachtung (z.B. mittels Elektronen-Mikroskop)

¹Eine kurze Beschreibung der BET-Methode findet sich im Glossar.

nicht möglich ist. [Harton et al., 2010] sieht eine immobile Polymerschicht in der direkten Umgebung der Primärpartikel, deren Volumenanteil mit sinkendem Partikeldurchmesser abnimmt. [Robertson et al., 2008] et al. zeigen, dass bei Rußen verschieden großer Oberfläche und Silica-Mischungen ohne Silane, Silica-Mischungen mit (nur abschirmenden) Alkylsilanen und Silica-Mischungen mit bifunktionalen Silanen kein signifikanter Einfluss auf den Verlauf des Verlustmoduls gegen die Temperatur aufgetragen besteht. Sie sehen daraus schlussfolgernd keinen Einfluss einer verglasten Polymerschicht an der Füllstoffoberfläche auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften. [Allegra et al., 2008] vergleicht in seinem Review Artikel verschiedene simulative Ansätze, um die Oberflächenaktivität von Füllstoffen besser zu verstehen. Sowohl Monte Carlo [Vacatello, 2001] als auch Molekular Dynamik [Brown et al., 2003] Simulationen zeigen in Dichteprofilen eine mehrere Ångström dicke geordnete Schicht in der Nähe der Füllstoffe. Andere Autoren sprechen sich für eine verglaste Schicht (engl. glassy-layer) von etwa 2 nm dicke aus (z.B. [Niedermeier et al., 2002], [Fröhlich,]) oder beschreiben sogar langreichweitige Effekte zwischen Füllpartikeln, die aufgrund von *konformativen* Beiträgen diese über Distanzen von 60 nm verbinden können [Jouault et al., 2009].

Die kleinen Poren hochstrukturierter Füllstoffe sind für das Polymer nicht zugänglich. Die zur Verfügung stehende Oberfläche wird daher mit der Adsorption größerer Moleküle gemessen, meistens Cetyltrimethylammoniumbromid oder kurz CTAB (eine quartäre Ammoniumverbindung mit einer langkettigen Alkylgruppe mit 16 Kohlenstoffatomen). Die so bestimmte Oberfläche wird CTAB-Oberfläche genannt.

Die Struktur (geometrischer Faktor) beschreibt die Morphologie, also die geometrische Form, der Füllstoffaggregate als makroskopisch ausgedehntes Objekt. Hierbei spielen Größe, Form und Größenverteilung der Aggregate eine Rolle. Dabei versteht man unter einem (Ruß-) Aggregat die kleinste aus den Primärpartikeln aufgebaute Einheit, die sich beim Mischvorgang nicht zerkleinern lässt. Die Aggregate können sich zu größeren aber auch instabileren Strukturen, den Agglomeraten, zusammenschließen. Im Fall von Silica spricht man eher von Clustern, da die Silica-Primärpartikel nicht wie die Ruß-Primärpartikel fest aufeinander sitzen, sondern innerhalb eines Clusters eine gewisse Mobilität aufweisen. Die Cluster des Silica *bauen* sich immer wieder um.

Die Füllstoffe verteilen sich bei guter Dispersion homogen in der Polymermatrix. Bei schlechter Dispersion bilden sich eher Agglomerate aus, was sich negativ auf die verstärkenden Eigenschaften auswirkt, da potenziell aktive Oberfläche nicht zur Verfügung steht. Bei hohen Füllgraden kann sich auch ein eigenes (perkulierendes) Füllstoff-Netzwerk ausbilden, was wie ein verstärkendes Gerüst in der Polymermatrix wirkt. Die Dispersion kann mittels eines Dispergraders² gemessen werden. Die Struktur kann auch über die Bestimmung des Leervolumens zwischen den Aggrega-

²Siehe Glossar

ten/Clustern als die Absorption von Dibutylphthalat (DBP) gemessen werden [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 354/361] .

In dieser Arbeit sind die aktiven Füllstoffe Carbon Black, speziell designte Ruße, aber vor allem Silica von Interesse. Das Wort Silica wird im Englischen für Siliziumdioxid benutzt. Im deutschen Sprachraum wird mit Silica Kieselsäure bezeichnet. Silica ist in unserem Sinne ein feindisperser (kolloider) anorganischer Füllstoff [Röthemeyer and Sommer, 2006] mit amorpher Struktur.

2.1.1. Klassifizierung von Carbon Black

In Kapitel 12 des Buches *Rubber Technology* [Dick, 2001] beschreiben die Autoren die charakteristischen Eigenschaften von Carbon Black im Anwendungsbereich als Füllstoff für Gummi. Carbon Black ist die kolloide Form von Kohlenstoff. Die nahezu sphärischen Rußpartikel bilden Aggregate, welche sich wiederum zu Agglomeraten zusammenschließen. Die kleinste Einheit, die während des Mischvorgangs in der Polymermatrix dispergiert werden kann, sind die Primär-Aggregate.

Der Ruß sorgt für die typische schwarze Farbe von Autoreifen. Ein rein Silica gefüllter Reifen wäre grau bis braun oder könnte mit anderen Pigmenten gefärbt werden. Doch auch wenn als Verstärkung nur Silica eingemischt wird, so kommen Ruße häufig aufgrund ihrer elektrischen und wärmeleitenden Eigenschaften trotzdem zum Einsatz. Vor allem die elektrische Leitfähigkeit eines Reifens ist wichtig, weil dieser den einzigen Kontakt des Fahrzeugs zum Boden darstellt und statische Ladungen zur Erdmasse ableiten muss, damit es beispielsweise beim Tanken nicht zu Funkenüberschlägen kommt. Ein perkolierendes Ruß-Füllstoffnetzwerk kann die elektrische Leitfähigkeit um 15 Zehnerpotenzen gegenüber ungefüllten Kautschukmischungen verändern [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 261].

Für die verstärkenden Eigenschaften in Gummimischungen sind die Größe, die Form und die Oberflächen der Primär-Aggregate charakteristisch. Die Oberflächen der Spezial-Ruße unterscheiden sich durch die spezifische Größe, die Struktur und die Oberflächenaktivität. Letztere beschreibt die Wechselwirkung des Füllstoffes mit dem Polymer.

2.1.2. Klassifizierung und Oberflächenstruktur von Silica

Charakteristika von Silica Der Übersichtsartikel von Wagner [Wagner, 1976] beschreibt die Entwicklung der Silica-Technologie im Kontext von Silica als Füller für Gummimischungen für Laufstreifen von Reifen. Nach Wagner gibt es zwei Parameter, die entscheidend für den Einsatz von Silica und Silikaten sind: Der Durchmesser von Füllerpartikeln und der Grad der Hydrophobisierung. Die Autoren Wang und Wolff spezifizieren die Oberflächeneigenschaften in der Artikelserie: "Filler-Elastomer

Interactions” [Wang et al., 1991] weiter und halten neben der Partikelgröße die Struktur oder den Grad der Irregularität der Oberfläche und die Oberflächenaktivität für wichtige Faktoren bei der Verstärkung von Gummi durch Füllstoffe. Mittels inverser Gas-Chromatographie bestimmen sie Absorptionsenergien von n-Alkanen in der Näherung unendlicher Verdünnung auf verschiedenen Silicaproben, um die Wechselwirkung zwischen Füller und Elastomer zu charakterisieren.

Hydroxylgruppen der Silica-Oberfläche Die Hydroxylgruppen (auch mit OH-Gruppen oder Silanolgruppen bezeichnet) auf der Silica-Oberfläche sind der reaktive Teil des Silica Primärpartikels. Sie bilden die “Anknüpfungspunkte” für Silane, welche durch chemische Reaktion auf die Oberfläche kovalent binden. Außerdem können sie untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und so Primärpartikel zu Aggregaten und Agglomeraten verbinden. Die Anzahl und Anordnung der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ist somit sehr entscheidend für die Verstärkungseigenschaften von Silica. Sie stellen im Prinzip den atomistischen Hintergrund der oben genannten Charakteristika der Silica-Oberfläche dar.

Da Silica ein amorphes Material ist, (siehe Abschnitt 2.1.3) ist die Bestimmung der Hydroxylgruppendichte und deren geometrischen Anordnung schwierig, weil sie eben keine regelmäßige Struktur aufweisen. Man unterscheidet isolierte OH-Gruppen, die keine Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen OH-Gruppen auf derselben Oberfläche eingehen können, vicinale, die bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen zu Nachbarn ausbilden, geminale, die an dem gleichen Siliziumatom gebunden sind, und siloxane Geometrien, die durch Abspaltung von Wasser eine inaktive³ Si-O-Si-Bindung darstellen. Die genannten Geometrien werden in Abbildung 2.1 gezeigt. Das Adsorptionsverhalten und das chemische Reaktionsverhalten unterscheiden sich bei den verschiedenen Anordnungen [Iler et al., 1979]. Die geminalen Gruppen sind am reaktivsten [Luginland, 2002] und finden in dieser Arbeit daher die größte Beachtung. Die Aussagen über die verschiedenen Hydroxylgruppen-Geometrien stammen aus Si-NMR- und IR-Spektroskopie Messungen. Diese sind jedoch schwierig, da die ²⁹Si-NMR ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis liefert und die IR-Spektroskopie nicht orts aufgelöst ist.

2.1.3. Herstellungsverfahren

Der Herstellungsprozess von Rußen und Silica hat Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit und Aggregatstruktur und somit auf die verstärkenden Eigenschaften der Füllstoffe. Eine ausführliche Darstellung der Herstellungsprozesse findet sich in [Röthemeyer and Sommer, 2006], die hier kurz zusammengefasst wird.

³Nach Kapitel 7.3 in [Vilgis et al., 2009], ist die Wechselwirkung der Siloxangruppen mit unpolaren Kohlenstoffgruppen schwach in Vergleich zu den Wasserstoffbrückenbindungen, die die Silanolgruppen ausbilden können. Nach Kapitel 6 in [Krause, 2002] sind die Siloxangruppen chemisch weitestgehend inert und hydrophob.

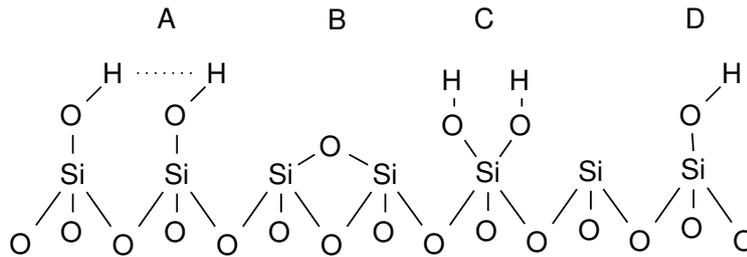
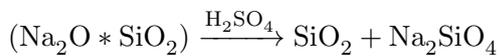


Abbildung 2.1.: Die vier Hydroxylgruppen-Geometrien: A: vicinal (mit Wasserstoffbrückenbindung), B: siloxan, C: geminal, D: isoliert

Ruße werden zu etwa 95% mit dem Furnace-Verfahren hergestellt. Kohlenwasserstoff in Form von Öl wird bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1800 °C *thermisch-oxidativ* gespalten. Die Temperatur bestimmt die Primärpartikelgröße, wobei höhere Temperaturen kleinere Partikel ergeben. Die Struktur der Ruße wird über den Zusatz von Alkalisalzen eingestellt.

Silica wird entweder mittels dem Fällungsverfahren (präzipitiertes Silica) oder thermischen Verfahren (pyrogenes Silica) produziert, wobei letzteres in der Reifenindustrie eine untergeordnete Rolle spielt. Denn pyrogenes Silica besitzt an seiner Oberfläche weniger Silanolgruppen und mehr Siloxangruppen, weil die hohen Temperaturen bei der Herstellung dafür sorgen, dass Silanolgruppen in Siloxangruppen kondensieren [Fubini et al., 1995]. Präzipitiertes Silica besitzt unter den anorganischen Füllern das größte Verstärkungspotenzial.

Präzipitiertes Silica entsteht durch die Fällung von Wasserglas mit Säuren (H_2SO_4).



Abhängig vom Präzipitierungsprozess bilden sich an der Silica-Oberfläche unterschiedliche Mengenverhältnisse von geminalen, vicinalen und isolierten OH-Gruppen aus [Luginsland, 2002]. Es kann die Konzentration, der pH-Wert, die Temperatur und die Zeit bei der Fällung variiert werden.

2.1.4. Kleinste Füllstoffeinheit

Sowohl Carbon Black als auch Silica bestehen aus Primärpartikeln⁴. Carbon Black Primärpartikel⁵ haben einen Durchmesser von 5 bis 100 nm. Silica Primärpartikel⁶

⁴Auch Pirmärteilchen oder in der englischsprachigen Literatur wird der Begriff *Ultimate Particle* benutzt.

⁵Die hier angeführten Werte für Carbon Black Primärpartikel, Aggregate und Agglomerate stammen aus [Vilgis et al., 2009]

⁶Die hier angeführten Werte für Silica Primärpartikel, Aggregate und Agglomerate stammen aus [Dick, 2001, S. 330]

können einen Durchmesser von 5 bis 50 nm aufweisen. Eine verbreitete Methode die Partikelgröße anzugeben ist in Fläche pro Gewicht ($\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$)⁷, denn die Partikel sind nicht immer exakt sphärisch.

Die Primärpartikel verbinden sich in beiden Fällen zu Aggregaten der typischen Größe von 100 bis 500 nm. Diese Aggregate wiederum verbinden sich zu Agglomeraten. Im Fall von Silica haben diese Agglomerate eine Ausdehnung von bis zu näherungsweise 100 μm , im Durchschnitt aber 20 bis 50 μm . Carbon Black Agglomerate sind zwischen 1 und 40 μm groß. Es ist unklar, was die kleinste für die Verstärkung bedeutende Einheit ist, also ob während der Zug- und Scherbelastung des Gummis die Grenzschichten zwischen Primärpartikeln oder Aggregaten beansprucht wird und eventuell nachgibt. Sicher ist, dass die Agglomerate, durch die während der Einmischung in die Polymermatrix wirkenden Kräfte, wieder auf die Größe von Aggregaten zermahlen werden können.

Im Kontext der Silica Struktur wird häufig auch von Clustern gesprochen [Norman, 2007, S. 5]; im Gegensatz zu niedrig strukturierten Carbon Black Aggregaten welche eine eher lineare Anordnung aufweisen [Vilgis et al., 2009, S. 78]. Die Unterscheidung wird bei der hohen Aggregat-Struktur einiger Carbon Black Typen jedoch schwierig.

Die Größe der Primärpartikel spielt auch eine Rolle, ob der Füllstoff aktiv oder inaktiv ist. Wir vergleichen dazu die Anzahl der Netzknoten, die durch das Volumen eines Primärpartikels “verdrängt” werden, mit den Anknüpfungspunkten die es an seiner Oberfläche “anbietet”. Die Abbildung 2.2 veranschaulicht unsere Überlegung für den zweidimensionalen Fall.

Die Netzknotendichte $\nu = \frac{n_K}{n_M}$ (Anzahl Netzknoten pro Anzahl Monomere) der Polymermatrix beträgt ein Knoten auf etwa 30 bis 100 Monomeren [Röthemeyer and Sommer, 2006]. Zusammen mit der Dichte ρ des Kautschuks und der Molaren Masse m des Monomers lässt sich die Anzahl der Netzknoten in einem gegebenen Volumen V (das Volumen, dass durch das Primärpartikel verdrängt wird) abschätzen:

$$n_K = \nu \cdot n_M = \nu \cdot \frac{V \rho}{m} = \nu \cdot \frac{4\pi R^3 \rho}{3m} \quad (2.1)$$

Kugelförmige Primärpartikel mit einem Durchmesser von R besitzen eine Oberfläche $O = 4\pi R^2$. Die Dichte der Anknüpfungspunkte η an der Oberfläche O hängt vom Füllstoff ab und wird hier für Silan besetztes Silica mit $1 \frac{\text{Silan}}{\text{nm}^2}$ angenommen (vergleiche auch Abschnitt 3.5). Die Anzahl der Oberflächen-Anknüpfungspunkte n_O errechnet sich aus:

$$n_O = \eta \cdot O = \eta \cdot 4\pi R^2 \quad (2.2)$$

⁷Vergleiche BET-Methode u. CTAB-Methode im Glossar

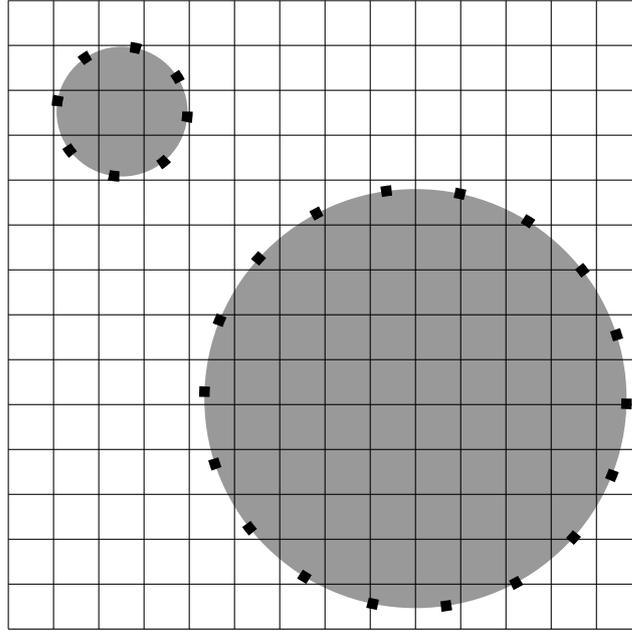


Abbildung 2.2.: Einfluss der Primärpartikelgröße: Die schematische Darstellung verdeutlicht, dass große Primärpartikel mehr Netzknotten verdrängen als an der Oberfläche anbieten. Bei kleinen Primärpartikeln ist es andersherum. Das Gitter steht dabei für die Polymermatrix und dessen Kreuzungspunkte für Netzknotten. Die schwarzen Punkte stellen mögliche Anknüpfungspunkte für das Polymer an der Füllstoff-Oberfläche dar.

Setzen wir nun noch die Werte von Naturkautschuk ($\rho = 0.93 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und $m = 68 \text{ u} = 68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in Gleichung 2.1 ein, können wir den Radius des Primärpartikels bestimmen, das die gleiche Anzahl an Netzknotten verdrängt wie an seiner Oberfläche anbietet. Dazu setzen wir 2.1 mit 2.2 gleich und stellen nach dem Radius um:

$$R = \frac{3\eta m}{\nu\rho} \approx 11 \text{ nm bzw. } 36 \text{ nm für } \nu = \frac{1}{30} \text{ bzw. } \nu = \frac{1}{100} \quad (2.3)$$

Das ergibt einen Partikeldurchmesser von etwa 22 nm bis 72 nm. Nach [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 232] besitzen verstärkende Füllstoffe Primärpartikel-Durchmesser zwischen 10 nm und 100 nm. Füllstoffe wirken mit Primärpartikel-Durchmessern von 100 nm bis 500 nm mäßig verstärkend und ab 500 nm sind sie inaktiv. Unsere recht grobe Abschätzung, ab wann ein Partikel verstärkend wirken sollte, liegt also in dem Bereich, wo sich auch im Experiment entsprechende Effekte zeigen.

2.2. Haftvermittler und Abschirmung - Silane

2.2.1. Silica-Silan Technologie

Silica, als anorganische Substanz, mit seiner polaren Oberfläche und unpolarer Kautschuk, bestehend aus organischen Kohlenwasserstoffmolekülen, gehen ohne Weiteres keine, für die verstärkende Wirkung jedoch wichtige, Bindung ein. Bifunktionale Organosilane, Haftvermittler, die eine Silizium-Kohlenstoff-Bindung enthalten und auf der einen Seite an Silica und auf der anderen Seite über eine Schwefelbrücke an das Polymer kovalent binden können, modifizieren die Silica-Oberfläche und machen sie zur Polymermatrix kompatibel. Ein Organosilan besteht in der Regel aus drei Teilen (vgl. Abbildung 2.3): Eine hydrolysierbare Gruppe (fülleraktiv), ein *Spacer* (dt. Platzhalter) aus Kohlenstoffatomen und eine polymeraktive Gruppe von Schwefelatomen [Luginsland, 2002]. In der Reifenindustrie kommen verschiedene Organosilane zum Einsatz. In dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), welches das am weitesten verbreitete Silan in dieser Branche ist [Vilgis et al., 2009, S. 97] und auch als Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD) erhältlich ist, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan (MPTE), Si363 und Alkylsilanen mit verschiedenen langen Alkylketten. Die Alkylsilane können keine kovalente Bindung zum Polymer eingehen. Sie werden weiter unten noch detaillierter vorgestellt.

Wir orientieren uns bei dem Anbindungsmodell an [Deschler et al., 1986]. Die Silanisierungsreaktion wird dort als zweischrittiger Prozess beschrieben. In einem ersten Schritt binden die Triethoxysilyl-Gruppen bei einer Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur an die Silanolgruppen. Unter Abspaltung von Ethanol entstehen an der Oberfläche stabile Si-O-Si (siloxane) Bindungen. Wie in Abbildung 2.4 gezeigt können entweder eine (A) oder zwei (B) der Ethanolreste mit der Silanolgruppe auf der Silica-Oberfläche reagieren. In dieser Arbeit wird ausschließlich die zweite Version (B) benutzt. Zudem können von dem hufeisenförmigen Silanmolekül nur ein Ende (A) oder beide Enden (B) an die Silica-Oberfläche anbinden. Beim Einmischen des Silans beobachtet man eine Erniedrigung der Mooney-Viskosität, was auf die hydrophobisierende Wirkung des Silans zurückgeführt wird, so dass die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung geschwächt wird. Der zweite Schritt läuft bei Vulkanisationstemperatur und nach Zugabe der Vulkanisationschemikalien (Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger) ab. Bei TESPT bricht die Schwefelkette auf und eine kovalente Bindung mit dem Polymer wird ermöglicht (C). Bei MPTE oder Si363 sind die Schwefelgruppen nicht geschützt und häufiger als bei TESPT kann es zu einer vorzeitigen Bindung an das Polymer kommen, was als *Scorch* bezeichnet wird. Außerdem wird in Abbildung 2.4 (C) eine Quervernetzung der nicht kondensierten Alkoxy-Gruppen untereinander beschrieben.

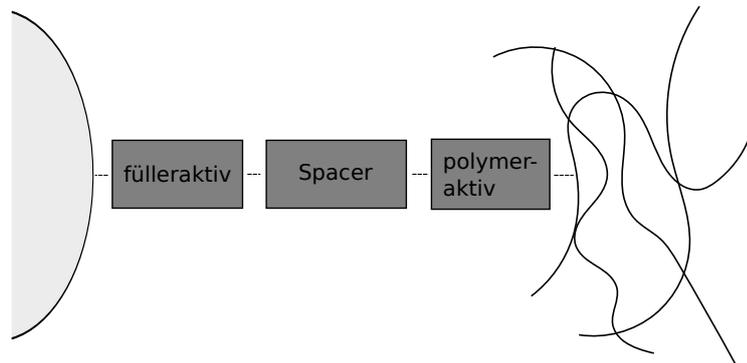


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der bifunktionalen Organosilane. Den Alkylsilanen fehlt die polymeraktive Gruppe.

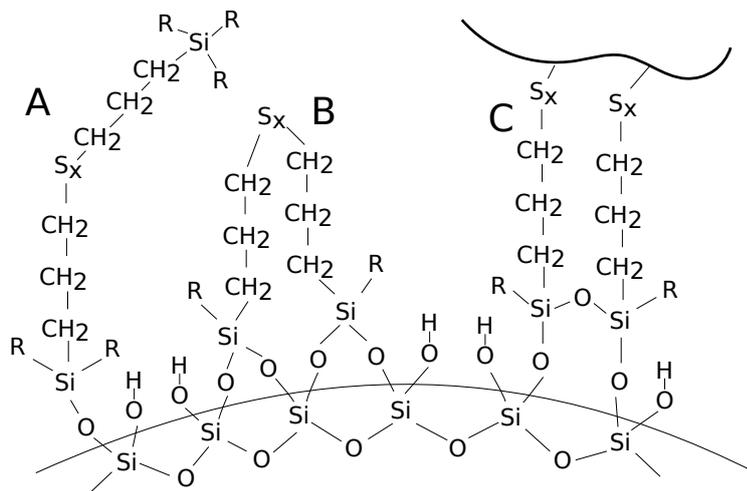


Abbildung 2.4.: Kopplungsschema der Silananbindung an die Silica-Oberfläche. Es werden in den Fällen A bis C je Fall mehrere Merkmale behandelt, die unabhängig voneinander sind. A: (i) Ein Ethanolrest reagiert mit der Silanolgruppe der Silica-Oberfläche, zwei Reste (R) bleiben übrig. (ii) Nur eine fülleraktive Seite des Silans bindet an die Oberfläche an. B: (i) Zwei Ethanolreste reagieren mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche, ein Rest (R) bleibt übrig. (ii) Beide fülleraktiven Seiten des Silans binden an die Oberfläche an. C: (i) Eine Quervernetzung der nicht kondensierten Alkoxy-Gruppen untereinander. (ii) die polymeraktiven Seiten des Silans binden an das Polymer an.

Silan	Strukturformel	Molmasse $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Abk.
Alkylsilan	$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	209	AS03
Alkylsilan	$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	276	AS08
Alkylsilan	$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	388	AS16
3-Mercaptopropyl-triethoxysilan	$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	238	MPTE
Bis(triethoxy-silylpropyl)disulfid	$((\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S})_2$	475	TESPD
Bis(triethoxy-silylpropyl)tetrasulfid	$((\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2)_2$	539	TESPT
VP Si363 [®]	$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O})_2$ $(\text{EtO})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	988	MP

Tabelle 2.1.: Übersicht der Silane, die in Gummimischungen für Vergleichsmessungen mit den Simulationen verwendet wurden.

2.2.2. Alkylsilane

Die Alkylsilane AS03, AS08 und AS16 sind monofunktionell, d.h. sie binden unter der Abspaltung von Alkohol an die Silica-Oberfläche, sind aber nicht in der Lage sich während der Vulkanisation kovalent an die Polymermatrix zu binden (siehe Tabelle 2.1). Diese Alkylsilane dienen in der Gummiindustrie (bei Silica als Füllerstoff) als Verarbeitungshilfsmittel. Denn um Silica während des Mischvorgangs in der Gummimatrix zu dispergieren, muss eine hohe Mischenergie aufgebracht werden. Der Grund dafür ist die starke Oberflächenaktivität von Silica. Binden die Alkylsilane an die Silica-Oberfläche verringern sie durch Hydrophobierung die Oberflächenaktivität des Füllstoffs und sorgen für eine bessere Dispergierbarkeit. Im Gegensatz zu anderen Verarbeitungshilfsmitteln oder Weichmachern, die nur auf der Füllstoff-Oberfläche adsorbiert werden und nicht chemisch gebunden sind, entweichen sie bei Kontakt mit Lösemitteln oder Schmierstoffen nicht [Hasse and Luginsland, 2001] und verhindern eine Reagglomeration.

Die hydrophobierende Wirkung der Alkylsilane ist sowohl von der Kettenlänge als auch von der eingemischten Menge abhängig. Abbildung 2.5 zeigt die Messung des dynamischen Schermoduls G' in Abhängigkeit zur Scheramplitude der Silane AS03, AS08 und AS16, aufgenommen mit einem Rubber Process Analyser (RPA)⁸. Es ist gut zu erkennen, dass sowohl die steigende Kettenlänge (Bild a) also auch die steigende Silankonzentration (Bild b) der Alkylsilane in der Mischung den Payne-Effekt verringern.

Um eine möglichst hohe Verstärkung in Gummimischungen für Laufstreifen von

⁸Genauere Angaben zur Messung finden sich in Anhang B.2

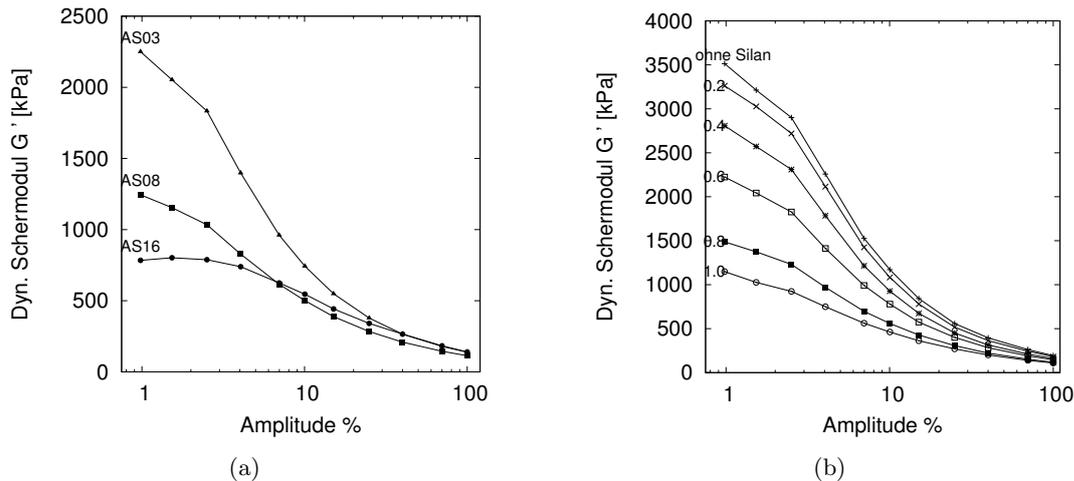


Abbildung 2.5.: Verlauf des dynamischen Schermoduls G' in Abhängigkeit der Scheramplitude. (a): Verschiedene Alkylsilane in äquimolarer Menge ($0.5 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$). Mit steigender Kettenlänge nimmt der Payne-Effekt ab. (b): Alkylsilan AS03 in unterschiedlicher Menge zugemischt (in Einheiten von $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$). Mit steigender Silankonzentration nimmt der Payne-Effekt ab.

Reifen zu erhalten eignen, sich Alkylsilane weniger, da sie den Füllstoff nicht wie bifunktionelle Silane (z.B. TESPT) kovalent mit dem Polymer verbinden. Sie können jedoch zusammen mit bifunktionalen Silanen eingesetzt werden, um bei gleicher Hydrophobierung die Anbindungsichte an den Füllstoff zu steuern. Es gibt die Vermutung, dass die chemische Anbindung “Versteifungen” in die Polymermatrix nahe der Fülleroberfläche induziert, was Effekte auf die verstärkenden Eigenschaften des Füllers haben könnte (siehe Abschnitt 2.1). Gummimischungen mit Alkylsilanen eignen sich gut, wenn das Modellsystem einfach gehalten werden soll, weil sie keine solchen “Matrixeffekte” verursachen sollten.

2.3. Polymere

Naturkautschuk (engl. Natural Rubber oder kurz NR), synthetisches Polyisopren (engl. Isoprene Rubber oder kurz IR), Polybutadien (engl. Butadien Rubber oder kurz BR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. Styrol Butadiene Rubber oder kurz SBR) sind die am häufigsten eingesetzten Kautschuke in der Reifenindustrie. Sie setzen sich aus den Monomeren Isopren, Butadien und Styrol zusammen, wie sie in Abbildung 2.6 gezeigt sind. Entscheidend für die physikalischen Eigenschaften der Polymere, wie Hitzebeständigkeit, Ölbeständigkeit, Kältebeständigkeit, Härte, Festigkeit, Dehnung, Verformungsrest, Ozonbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Abrieb und chemische Beständigkeit, ist die sterische Anordnung (Konformation, Kon-

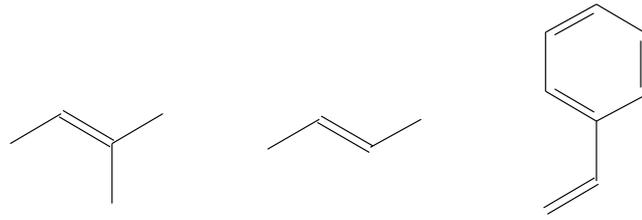


Abbildung 2.6.: Monomere der in dieser Arbeit verwendeten Polymere: Isopren (links), Butadien (mitte), Styrol (rechts)

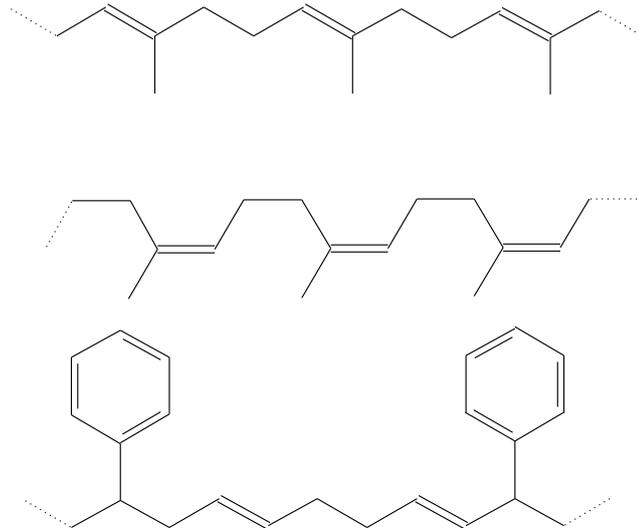


Abbildung 2.7.: trans-1,4-Polyisopren, auch *Guttapercha* genannt (oben), cis-1,4-Polyisopren, auch *Naturkautschuk* genannt (mittig), Styrol-Butadien-Kautschuk (unten).

figuration) der Monomereinheiten. Sind mehrere Monomertypen in einem Polymer vorhanden, ist zusätzlich die Abfolge der Monomereinheiten ausschlaggebend. Man findet statistische Copolymere, alternierende Copolymere sowie Sequenz- und Block-Copolymere. Die Glasübergangstemperatur T_g , welche den Temperaturbereich des spröden energieelastischen Glasbereiches von dem entropieelastischen (gummielastischen) Bereich trennt, unterscheidet sich teilweise stark und liegt bei den oben genannten Polymeren im Bereich von -107°C (BR) über -72°C (NR/IR) bis -50°C (SBR). Eine ausführlichere Beschreibung der Polymere und deren physikalische und chemische Eigenschaften findet sich in [Röthemeyer and Sommer, 2006].

In dieser Arbeit simulieren wir vorwiegend IR (siehe Abschnitt 5.4). Die Lennard-Jones-Parameter wurden jedoch auch für SBR getestet.

2.4. Computersimulationen von Polymeren

Die charakteristischen Eigenschaften von Polymeren zeigen sich auf einer breiten Längen- und Zeitskala. Von Ångström, dem Abstandsbereich atomarer Bindungen, bis hin zu Mikrometern, der Länge von Polymerketten, und von Picosekunden, dem Zeitintervall von Bindungsschwingungen, bis hin zu Stunden, der Dauer von Kriechversuchen zur Bestimmung von Relaxationszeiten, müssen Effekte bei der Beschreibung von Polymeren berücksichtigt werden.

Bei der Computersimulation von Polymeren kommen daher Modelle auf den unterschiedlichen Skalen zum Einsatz. Die Mikrostruktur wird mit atomaren Modellen wie Molekular Dynamik oder Monte Carlo Methoden simuliert. Es lässt sich beispielsweise das Verhalten von Polymeren in der Nähe von Oberflächen darstellen. Eine ausführlichere Beschreibung des atomistischen Polymer-Modells findet sich in Abschnitt 3.6. Ein größeres und häufig verwendetes Modell ist das *Bead-Spring*-Modell: Monomere werden als Kugeln dargestellt, die über Federpotentiale verbunden sind. Mit diesem Modell lassen sich zum Beispiel Phänomene wie der Glasübergang simulieren. Ein anderer Ansatz, den das Lattice-Modell verfolgt, ist, die Monomere auf Gitterpunkten zu platzieren und nur Bewegungen zu benachbarten Gitterpunkten zuzulassen [Carmesin and Kremer, 1988], [Shaffer, 1994]. Die beiden Modelle werden in Abbildung 2.8 dargestellt.

2.5. Mischprozess

Der Mischprozess zur Herstellung von Kautschukmischungen wird in mehrere Stufen zerlegt. In der Regel reichen zwei Mischstufen: Das Grundmischen und das Fertigmischen [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 357].

Beim Grundmischen werden die einzelnen Komponenten Polymer, Füllstoffe, Weichmacher und Chemikalien miteinander vermischt, oder anders ausgedrückt, in das Polymer inkorporiert. Die Füllstoffagglomerate müssen aufgebrochen werden, um in dem Polymer zu dispergieren. Dabei muss auf die richtige Viskosität geachtet werden. Ist diese zu niedrig, ist die Dispersion schlecht, weil der Energieübertrag auf die Füllstoffagglomerate nicht ausreicht um sie aufzubrechen. Ist die Viskosität zu hoch, kann der Füllstoff nicht gut inkorporiert werden, da das Polymer nicht in die Zwischenräume der Füllstoffagglomerate eindringen kann. Die verbleibenden mit Luft gefüllten Hohlräume würden Schwachstellen des Füllstoffnetzwerkes bezüglich angebrachten Spannungen darstellen. Werden die Hohlräume jedoch durch den Mischvorgang mit Polymer gefüllt (Occluded Rubber) oder aufgebrochen, steigt die spezifische Dichte der Mischung. Sie ist daher ein Maß für die Inkorporation des Füllstoffes [Röthemeyer and Sommer, 2006, S. 360].

Beim Fertigmischen werden die für die Vernetzung des Polymers wichtigen Chemikalien eingemischt. Hier ist auf die Temperatur zu achten. Der Schwefel soll die

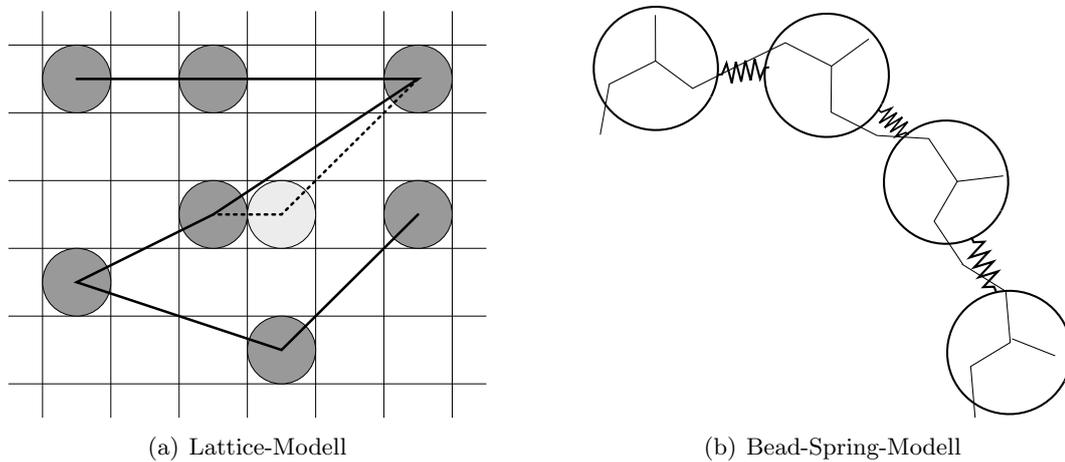


Abbildung 2.8.: Schematische Abbildung zweier Polymermodelle, die sich im Vergleich zu dem von uns verwendeten atomistischen Modell auf einer größeren Zeit- und Längenskala befinden. Das Lattice-Modell (a) setzt Monomere auf definierte Gitterplätze der Kantenlänge d . Der Bindungsabstand muss zwischen $2d$ und $4d$ betragen, was in zwei Dimensionen die sechs abgebildeten Bindungen zulässt. Zufällig wird nun ein Monomer ausgewählt und um einen Gitterplatz verschoben, wobei wieder nur erlaubte Bindungen entstehen dürfen. Auf diese Weise kann Polymerdynamik mit relativ wenig Rechenaufwand simuliert werden. Das Bead-Spring-Modell (b) fasst ebenfalls Monomere zu Kugeln (engl. Beads) zusammen, die über Federn (engl. Springs) verbunden sind. Sowohl den Kugeln als auch den Federn können verschiedene Potentiale zugewiesen werden, deren Parameter nun an reale Polymere angepasst werden können. Durch die Vergrößerung der Modelle lassen sich wesentlich größere Systeme aufbauen, die über längere Zeiten simuliert werden können als es mit dem atomistischen Modell der Fall ist. Bei den Simulationsalgorithmen wird jedoch ebenfalls auf Molekular Dynamik oder Monte-Carlo Methoden zurück gegriffen.

Polymere erst zu einem Netzwerk verknüpfen, wenn er gut verteilt ist und die Formgebung zum gewünschten Artikel abgeschlossen ist. Ist die Temperatur beim Fertigmischen zu hoch, startet bereits die Vulkanisationsreaktion und ein inhomogenes Polymernetzwerk resultiert.

In dieser Arbeit werden dynamisch mechanische Messungen mit Variation der dynamischen Amplitude aus der Grundmischung (Mischstufe 1 oder kurz MS1) und der Fertigmischung (engl. final mix oder kurz FM) betrachtet. Die Kurven der Grundmischstufe starten in der Regel auf einem höheren G' -Niveau bei kleinen Amplituden, gelangen aber bei großen Amplituden zu einem ähnlichen G' -Wert wie die Kurven der Fertigmischstufe.

Kapitel 3.

Molecular Modelling

3.1. Kurze Einführung in Molecular Modelling

Unter Molecular Modelling (z.B. [Leach, 2001]) (dt. Molekulare Modellierung) versteht man die Abbildung eines physikalisch-chemischen Systems, bestehend aus Atomen oder Molekülen, auf ein geeignetes Computermodell. Geeignet bedeutet, dass diejenigen Attribute des Systems durch das Modell repräsentiert werden, welche für die zu untersuchende Fragestellung relevant sind. Der Begriff schließt die Visualisierung von Molekülen ebenso wie die (numerische) Berechnung von physikalisch-chemischen Eigenschaften eines komplexen Systems mit ein. Das Spektrum der Eigenschaften reicht von der Elektronik kleinerer Moleküle über die räumlichen Strukturen bis hin zu den makroskopischen mechanisch-thermodynamisch-elektrooptischen Eigenschaften eines Materials [Hentschke et al., 2004]. Die Größe eines solchen Modells kann sich von einigen kleineren Molekülen bis hin zur Größenordnung von 10^6 Atomen (vergleiche Abschnitt 1.3) erstrecken.

Eines der Hauptprobleme beim Molecular Modelling ist das Modell zu parametrisieren. Dies geschieht in Form sogenannter phänomenologischer Kraftfelder. Atomen oder Atomgruppen werden Wechselwirkungspotenziale zugeteilt. Die genauen Potenzialverläufe können dabei über Koeffizienten an das jeweilige Element angepasst werden. An einem Trainingssystem wird mit diesem so parametrisierten Modell versucht, experimentell gemessene (reale) Attribute des System zu reproduzieren. Liegen die simulierten Werte zu weit von den gemessenen entfernt, werden die Parameter variiert und erneut verglichen. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis sich das Trainingssystem zum realen System genügend ähnlich verhält. Die Kraftfelder werden in der Regel an mehrere solcher Trainingssysteme und verschiedene Attribute angepasst. Die Auswahl dieser ist entscheidend für den späteren Erfolg der Computersimulationen von komplexeren (aus den Trainingssystemen zusammengesetzten oder ihnen ähnlichen) Systemen.

Das System *gefülltes Elastomernetzwerk*, welches in dieser Arbeit behandelt wird, setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden.

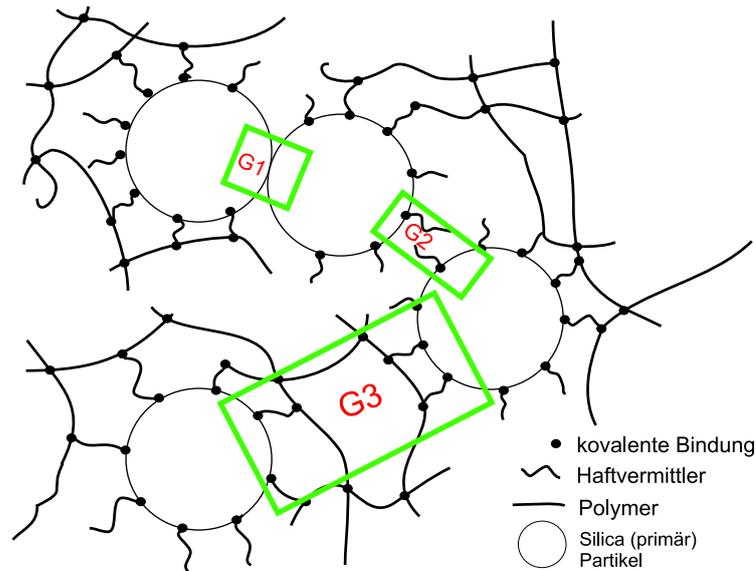


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der betrachteten Grenzflächen. G1 ist die Grenzfläche zweier Silica-Primärpartikel, G2 die Grenzfläche zweier mit Silan bedeckter Primärpartikel und G3 schließt zusätzlich einen Ausschnitt der Polymermatrix mit ein.

3.2. Komponenten des simulierten Systems

Eine grundlegende Vereinfachung des hier verwendeten Modells ist die klassische Näherung mittels phänomenologischer Kraftfelder. Die verwendeten Längeneinheiten sind Angström oder Nanometer, die Zeiteinheit ist Picosekunden. Wir bewegen uns also in der Größenskala von Atomen oder kleineren Molekülen. Da wir jedoch einige Tausend davon simulieren wollen, ist eine quantenmechanische Betrachtungsweise nicht mehr möglich. Vielmehr stellen wir Atome als Kugeln mit gewisser Größe und Masse dar und weisen ihnen Wechselwirkungspotentiale zu. Genauer wird dies in Kapitel 5 beschrieben.

Wie bereits in Abschnitt 1.3 diskutiert, ist es nicht möglich das System eines gefüllten Elastomernetzwerkes mit allen Einzelheiten zu simulieren. Das große System muss in kleinere Untersysteme zerlegt werden und Details müssen vereinfacht werden. Zunächst einmal stellen wir aber fest, welche Komponenten unser System *gefülltes Elastomernetzwerk* beinhaltet.

Polymermatrix: Die Polymermatrix ist der elastische Teil unseres Systems. Lange Kettenmoleküle (mehrere 1000 Monomere) sind über Schwefelbrücken zu einem Netzwerk verknüpft. Außerdem existieren Verschlaufungen und Knoten, die zusätzliche Netzwerkpunkte bilden können. Die elastischen Eigenschaften werden aus Sichtweise der molekularen Simulationen auf makroskopischer Skala gemessen, also in

Einheiten von Millimeter und Sekunden bzw. Hertz (1/Sekunde). Die Abbildung dieser Attribute liegt somit außerhalb der Reichweite des Molecular Modelling. Werden aber aktive Füllstoffe (siehe Abschnitt 2.1) in die Polymermatrix eingebettet, kommen Attribute hinzu. Das Verhalten der Polymere nahe einer Oberfläche ist ein anderes als im Bulk-Bereich der Polymermatrix und hängt im hohen Maße von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Von Bedeutung sind die Art und Weise der Anknüpfung an die Füllstoffoberfläche, die Anzahl der Anknüpfungspunkte und die daraus resultierende Mobilität der Polymere an der Oberfläche. Diese Attribute auf der Längenskala von Nanometern sind mit Techniken des Molecular Modelling abbildbar.

Füllstoff: Der Füllstoff, in unserem Fall Silica, besteht aus Primärpartikeln mit Durchmessern von typischerweise 10 nm bis 100 nm. Ein Silicavolumen von 1 nm^3 schließt 7 bis 8 Atome ein. Ein Primärpartikel besteht also größenordnungsmäßig aus 10^3 bis 10^6 Atomen, was für Computersimulationen an der Grenze des Machbaren liegt. Die Oberfläche solch sphärischer Primärpartikel beträgt etwa 300 nm^2 bis 30000 nm^2 . Betrachtet man nur eine äußere Schale mit 1 nm Dicke, muss man noch zwischen ~ 1400 und ~ 200000 Atome pro Primärpartikel simulieren. Eine Simulation auf atomarer Ebene muss sich also auf wenige Primärpartikel beschränken. Aggregate oder gar Agglomerate, die innerhalb der Polymermatrix ein Füllernetzwerk ausbilden können, sind nicht mehr atomar auflösbar. Ein Molecular Modelling des Füllernetzwerkes, um z.B. dessen Struktur oder das Verhalten bei Zugversuchen abzubilden, ist ebenfalls nicht möglich.

Funktionalisierte Oberfläche des Füllstoffs: Die Oberfläche des Füllstoffs Silica wird zur besseren Anbindung an die Polymermatrix mit bifunktionalen Haftvermittlern, die auf der einen Seite an das Silica und auf der anderen Seite an das Polymer kovalent binden können, aktiviert (siehe Abschnitt 2.2). Die verschiedenen Anbindungsmodelle können modelliert werden. Es handelt sich um wenige und, verglichen mit dem Polymer, recht kleine Moleküle.

3.3. Simulierte Grenzflächen dieser Arbeit

Abbildung 3.1 zeigt schematisch einen Ausschnitt aus einem gefüllten Elastomernetzwerk. Wir zerlegen dieses System in die drei Untersysteme G1, G2 und G3. Die Idee dabei ist, dass mit diesen Untersystemen die wesentlichen Eigenschaften des Modells weiterhin modelliert werden können. Unser Interesse gilt der verstärkenden Wirkung von Silica in Gummi, also dem Verhalten des Gesamtsystems bei Zugbelastung (statisch/dynamisch). Aus Kapitel 2 wissen wir, dass bei der Verstärkung die Oberflächenaktivität des Füllstoffs (vergleiche Abschnitt 2.1) eine entscheidende Rolle spielt. Die Oberfläche ist eine Grenzfläche zwischen dem Füllstoff und seiner

Umgebung und ihre Aktivität wird bestimmt durch den Wechselwirkungspartner. So reduzieren wir das Gesamtsystem auf die Grenzfläche G1 zweier Silica-Primärpartikel, die Grenzfläche G2 zweier mit Silan bedeckter Primärpartikel und die Grenzfläche G3, welche zusätzlich noch einen Ausschnitt der Polymermatrix mit einschließt.

3.4. Grenzfläche G1 - Das Silica-Modell

3.4.1. Wahl der Silicastruktur

Silica als Füllstoff für Elastomernetzwerke - insbesondere für die Laufflächen von PKW-Reifen - ist fast immer präzipitiertes Silica (Abschnitt 2.1.3). Die so hergestellten Silica weisen eine amorphe Struktur auf, die weder experimentell noch theoretisch vollständig verstanden ist. Aus diesem Grund haben wir uns entschieden in dem Modell für die Silicaoberfläche die β -cristobalit Struktur von Siliziumdioxid abzubilden. Diese kristalline Struktur wird in der Literatur als der amorphen Struktur am ähnlichsten beschrieben [Iler, 1955, S. 243] und das hat die folgenden Gründe:

- Die Silanolgruppendifichte auf der Oberfläche von β -cristobalit und amorphen Silica ist in guter Übereinstimmung. Sie liegt bei etwa $8 \frac{\text{Silanolgruppen}}{\text{nm}^2}$ [Peri and Hensley, 1968].
- In Abschnitt 2.1.2 wurden die unterschiedlichen Geometrien der Silanolgruppen auf der Silicaoberfläche beschrieben und festgestellt, dass die geminalen Strukturen die höchste chemische Reaktivität aufweisen. Schneidet man durch die 100-Ebene des β -cristobalit von Silica, weist die Oberfläche ausschließlich geminale Silanolgeometrien auf. Daher benutzen wir diese Schnittfläche für unser Oberflächenmodell als "Extremfall" eines aktiven Silicafüllstoffes.

3.4.2. Partialladungsverteilung G1

Das Lennard-Jones Potential (siehe Abschnitt 4.2.1) approximiert die Wechselwirkung zwischen zwei neutral geladenen Atomen. In Molekülen können sich die Ladungen jedoch zwischen den gebundenen Atomen verschieben. Diese Ladungsverschiebungen können über das Lennard-Jones Potential nicht allgemeingültig abgebildet werden, sondern müssen für jedes Molekül einzeln bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.2.1). Gerade für Moleküle mit starkem Dipolmoment ist dies von Bedeutung, aber zugleich schwierig, wie die große Anzahl an Modellen für das Wassermolekül zeigt. Die exakte quantenmechanische Beschreibung der kontinuierlichen Ladungsverteilung eines Moleküls über eine analytische Lösung der Schrödingergleichung ist ein offenes Problem. Es existieren verschiedene Näherungsverfahren wie die Hartree-Fock-Methode, Möller-Plesset-Störungstheorie oder die Dichtefunktionaltheorie sowie semiempirische Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung. Diese sind jedoch sehr rechenaufwändig und auf wenige 50 bis 100 Atome beschränkt [Hehre,

2003, S. 27]. Stattdessen wird für MD-Simulationen die kontinuierliche Ladungsverteilung durch diskrete Punktladungen (sogenannte Partialladungen), die auf den Atomkernen lokalisiert sind, ersetzt.

Die statische Verteilung von Partialladungen auf einzelne Atome ist eine Approximation. Weder experimentell, noch aus theoretischen Berechnungen lassen sich Partialladungen eindeutig einzelnen Atomkernen zuweisen¹ [Hehre, 2003, S. 434]. In dieser Arbeit bestimmen wir die Partialladungen mit der Methode des *Electrostatic-Potential-Fitting* (kurz ESP und englisch für Elektrostatische-Potential-Anpassung). Dafür wird ein das Molekül umschließendes virtuelles Gitter erstellt. Die Electrostatic-Potentials ϵ_p zwischen den delokalisierten Molekülelektronen (auch Molekülorbitale genannt) und einer Testladung, die nacheinander auf jedem Gitterpunkt p platziert wird, werden berechnet. Dann werden die Molekülorbitale durch Punktladungen (auch Partialladungen genannt), die an den Kernpositionen der Molekül-atome lokalisiert werden, ersetzt und die resultierenden approximierten Elektrostatischen-Potentiale ϵ_p^{approx} zwischen der Testladung auf dem Gitter und den Partialladungen bestimmt:

$$\epsilon_p^{approx} = \sum_A^{Kerne} \frac{Q_A}{R_{Ap}} \quad (3.1)$$

R_{Ap} ist der Abstand zwischen dem Ort p der Testladung und dem Atomkern mit der Partialladung Q_A . Mittels der Methode der kleinsten Quadrate werden die Partialladungen solange optimiert bis die ϵ_p^{approx} den entsprechenden ϵ_p genügend ähnlich sind.

Das Electrostatic-Potential ϵ_p berechnet sich wie folgt:

$$\epsilon_p = \sum_A^{Kerne} \frac{Z_A}{R_{Ap}} - \sum_{\mu}^{Basis\ Saetze} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \frac{\Phi_{\mu}^*(\vec{r})\Phi_{\nu}(\vec{r})}{r_p} d\vec{r} \quad (3.2)$$

Hier ist Z_A die atomare Ordnungszahl, R_{Ap} der Abstand des Atomkerns A zum Ursprung p der Testladung. Der zweite Term beschreibt die Coulombwechselwirkung der Molekülelektronen mit der Testladung. r_p ist der Abstand dieser Elektronen zur Testladung und $P_{\mu\nu}$ ist die Dichtematrix, welche zusammen mit den Basisfunktionen die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ergibt:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu}^{Basis\ Saetze} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}^*(\vec{r})\Phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

¹Jüngste Arbeiten bei IBM [Mohn et al., 2012] erlauben es die intramolekulare Ladungsverteilung von Naphthalocyanine zu bestimmen.

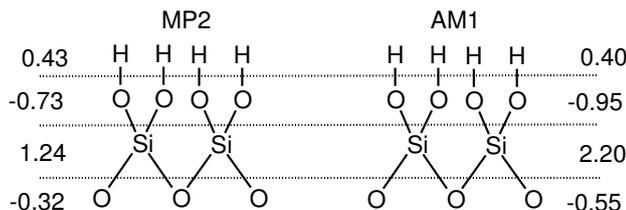


Abbildung 3.2.: Die Verteilung der elektrostatischen Partialladungen auf der Silica-Oberfläche wurden auf Basis der semiempirischen AM1 Methode und der störungstheoretischen Möller-Plesset Methode 2. Ordnung (MP2) bestimmt.

Die Basisfunktionen $\Phi(\vec{r})$ (in ihrer Gesamtheit auch Basissatz genannt) sind die Wellenfunktionen der im Molekül vorkommenden Atomorbitale. Durch Linearkombination der Atomorbitale lassen sich nach der *Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals*-Methode (kurz LCAO) die Molekülorbitale berechnen. Die Molekülorbitale wiederum stellen nach der Molekülorbitaltheorie die Elektronenstruktur von Molekülen dar.

Die Berechnung des Integrals, also der Coulombwechselwirkung, geschieht in unserem Fall auf Basis der semiempirischen AM1-Methode, welche im kommerziellen Programmpaket *Spartan '08*[®] der Firma Wavefunktion implementiert ist. Semiempirische Modelle sind Hartree-Fock Modellen sehr ähnlich [Hehre, 2003, 48]. Demnach werden zur Einsparung von Rechenzeit nur Valenzelektronen betrachtet und als zentrale Approximation angenommen, dass Orbitale von Wellenfunktionen unterschiedlicher Atome nicht überlappen, also gilt:

$$\int \Phi_{\mu}^* \Phi_{\nu} d\tau = 0 \quad \Phi_{\mu}^* \text{ und } \Phi_{\nu} \text{ unterschiedlicher Atome} \quad (3.4)$$

Einen guten Überblick der unterschiedlichen Methoden der Quantenchemie liefern die ersten vier Kapitel des Buches [Hehre, 2003]. Die Ergebnisse der Partialladungsberechnung finden sich in Abbildung 3.2

3.4.3. Testkriterien für die Silicaoberfläche

Die Parametrisierung der Silicaoberfläche soll getestet werden. Hierzu ziehen wir kalorimetrische Messungen der isothermen Adsorptionswärme von kleinen Molekülen (Wasser, Kohlenstoffdioxid, Methan) auf Silica als Referenz heran [Malani and Ayappa, 2009], [Sircar and Cao, 2002] [Armistead et al., 1969]. Mittels MD-Simulation dieser Moleküle kann die potenzielle Energie eines Moleküls an einer bestimmten Position über der Oberfläche berechnet werden. Mehrere solcher Simulationen ergeben als Mittelwert die Adsorptionsenergie des jeweiligen Moleküls auf der modellierten Oberfläche, welche mit der isothermen Adsorptionswärme-Messung verglichen wird.

Molekül	Atom	q (e)	$\sigma(nm)$	$\epsilon(kJ/mol)$
H ₂ O	O	0.338	0.190	0.185
H ₂ O	H	-0.676	0.383	1.683
CO ₂	O	-0.421	0.312	0.251
CO ₂	C	0.842	0.400	0.330
CH ₄	C _{united}	0.000	0.400	0.330

Tabelle 3.1.: Kraftfeldparameter (siehe Abschnitt 4.2.1) und Partialladung in Vielfachen der Elementarladung e (siehe Abschnitt 4.2.1) der Testmoleküle. Als Kombinationsregel gilt für die Sigmas das arithmetische Mittel $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$ und für die Epsilons das geometrische Mittel $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$

Adsorptionsenergie der Testmoleküle Die Partialladungen und Geometrien der Testmoleküle Wasser und Kohlenstoffdioxid stammen aus dem Programmpaket *Spartan '08*[®]. Für die Partialladungen kam wie schon bei der Oberfläche die ESP-Methode auf Basis der semiempirischen AM1-Methode zum Einsatz.

Um die Adsorptionsenergie von Wasser und Kohlenstoffdioxid auf der Oberfläche zu bestimmen, wird ein kurzer MD-Run² bei hoher Temperatur von 900 K durchgeführt. Mit dieser Methode soll das Molekül an eine zufällige Position auf der Oberfläche gebracht werden³. Mit der *Steepest-Decent*-Methode wird dann das nächste lokale Energieminimum gesucht und dessen Wert gemessen. Dieser Zyklus wird 20 mal wiederholt. Der Mittelwert liefert die Adsorptionsenergie. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.3 zu sehen.

Das Testmolekül Methan ist als *United Atom* modelliert und besitzt keine Ladung. Zur Ermittlung der Adsorptionsenergie wird eine etwas andere Methode benutzt. Bei den MD-Runs zur zufälligen Positionierung des Moleküls an der Oberfläche gerät das Teilchen aus unklaren Gründen zu weit von der Oberfläche weg, so dass keine Wechselwirkung mehr stattfindet. Daher wird dieser Schritt durch einen Zufallszahlengenerator ersetzt. Dieser positioniert das Teilchen in einem einstellbaren Abstand zur Oberfläche. Dann wird mit der *Steepest Decent* Methode das nächste lokale Minimum gesucht und an dieser Position die potenzielle Energie zur Silicaoberfläche gemessen. Dieser Zyklus wird pro Abstand 20 mal wiederholt. Insgesamt werden so 20 Abstände vermessen. Das Testteilchen ist nicht gezwungen während des *Steepest-Decent*-Runs in der Abstandsebene zu bleiben. Gerade nahe an der Oberfläche wird es sich zu der Oberfläche hin oder von der Oberfläche weg bewegen, was die unregelmäßige Messpunkteverteilung für kleine Abstände in Abbildung 3.4 erklärt.

²10000 Zeitschritte mit $\Delta t = 0.001$ ps

³Diese Methode ist angelehnt an das *Simulated Annealing*, welche dazu dient in einer Landschaft mit lokalen Minima das globale Minimum zu finden.

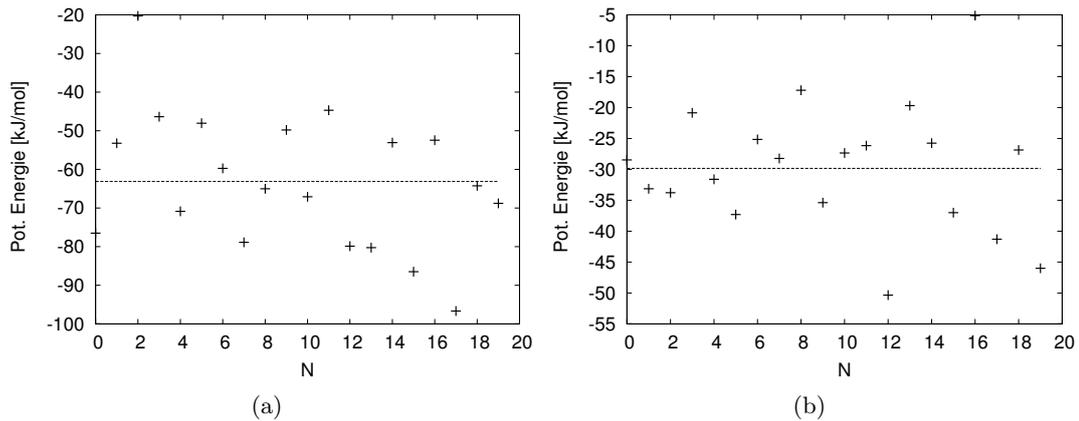


Abbildung 3.3.: (a): Adsorptionsenergie eines Wassermoleküls auf der Silica-Oberfläche als Mittelwert aus 20 Simulationen. Der Mittelwert liegt bei $-63.123 \pm 3.964 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. (b): Adsorptionsenergie eines Kohlenstoffdioxid-Moleküls auf der Silica-Oberfläche als Mittelwert aus 20 Simulationen. Der Mittelwert liegt bei $-29.833 \pm 2.298 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Vergleich der simulierten und experimentellen Daten In den Referenzen [Malani and Ayappa, 2009], [Sircar and Cao, 2002] [Armistead et al., 1969] sind isostere Adsorptionswärmen bei verschwindender Bedeckung bestimmt worden. Über $q_0 = \frac{1}{2}RT + U_{\text{Adsorp.}}$ wird die Adsorptionswärme q_0 mit der Adsorptionsenergie $U_{\text{Adsorp.}}$ in Beziehung gesetzt, wobei T die Temperatur ist und R die Gaskonstante. Abbildung 3.4 zeigt einen Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationen. Es ist zu beobachten, dass wir den Betrag der Adsorptionsenergie unterschätzen. Insbesondere besitzen unsere Modelloberflächen eine kristalline Struktur. Die experimentellen Oberflächen sind amorph und weisen Defekte (wie z.B. Spalten, Kanten oder Ecken) auf, die zu einer höheren isosteren Adsorptionswärme führen können. Angesichts der nicht genau charakterisierten Oberflächenstruktur sind die theoretischen Ergebnisse recht befriedigend. Eine Verbesserung der verwendeten Wechselwirkungsparameter wird daher in dieser Arbeit nicht angestrebt.

Die Ladungsverteilung und Lennard-Jones-Parameter unseres Silica-Modells wurden zudem in der Bachelorarbeit [Meyer, 2012] benutzt, um das Adsorptionsverhalten von TIP4P/2005 Wasser anhand von Lennard-Jones und Coulomb-Wechselwirkung sowie Wasserstoffbrückenbindungen zu simulieren. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit sind die Simulationsresultate in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

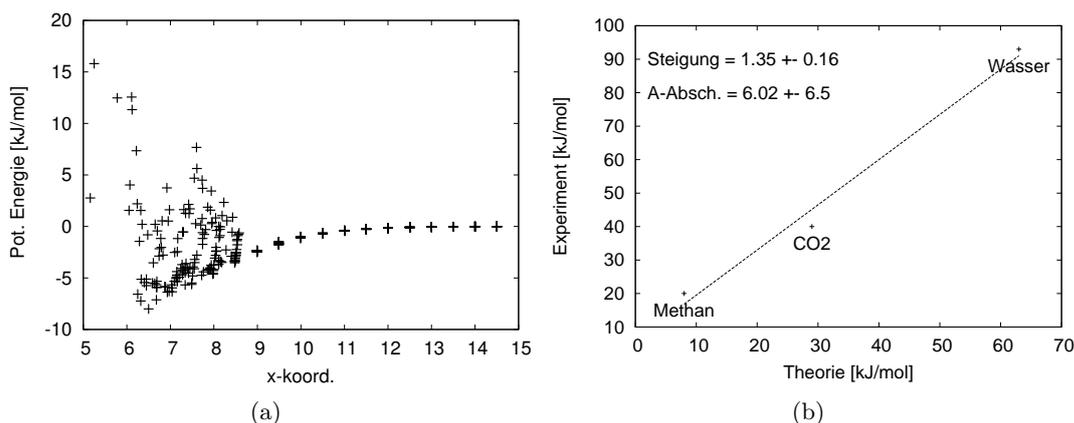


Abbildung 3.4.: (a): Adsorptionspotenzial von Methan auf Silica ermittelt aus Steepest-Decent-Rechnungen. Der Minimalwert der Energie bei -8 kJ/mol wird als Adsorptionsenergie angenommen. (b): Vergleich von den simulierten Adsorptionsenergien (Theorie) mit experimentell gemessenen (Experiment).

3.5. Grenzfläche G2 - Silica-Silan-Modelle

3.5.1. Silanverteilung auf der Silica-Oberfläche

Das Modellsystem G2 der Grenzfläche zweier silanbesetzter Silica-Oberflächen basiert auf dem G1 Modell. Die geminalen OH-Gruppen auf der 100-Ebene der β -cristobalit Struktur stellen die Anknüpfungspunkte für die Silane an den Füllstoff dar. Abbildung 3.5 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt des G2 Modells. Das Modell ist so aufgebaut, dass nicht jede OH-Gruppe als potentieller Anknüpfungspunkt dienen kann. Die Punkte an denen die Silane sitzen sind so gewählt, dass die Silane an zwei Siliziumatome (braun) binden (wobei jeweils ein Sauerstoffatom (rot) dazwischen sitzt). Zwischen einer Reihe Silanen befindet sich in unserem Modell immer eine Reihe OH-Gruppen. Aus der Abbildung 3.5 wird auch deutlich, dass die volle Besetzung bei 2 Silanen pro nm^2 liegt. Damit ist in diesem Beispiel, da wir ausschließlich das Anknüpfungsmodell B aus Abbildung 2.4 benutzen (wo das Silizium Atom des Silans an zwei Sauerstoffatome der Oberfläche anbindet ⁴), jede zweite OH-Gruppe umgesetzt. Die anderen OH-Gruppen sind aufgrund sterischer Hinderungen nicht erreichbar für die Haftvermittler.

⁴In der Abbildung 2.4 (B) ist das Silan TESPT ($X=4$) oder TESP (D) gezeigt. Der Unterschied zu MPTE aus Abbildung 3.5 ist, dass ein TESP Molekül an der Schwefelbrücke getrennt zwei MPTE Molekülen entspricht. Volle Silanisierung ist bei TESPT bzw. TESP also bei 1 Silan pro nm^2 , wenn jeder Teil anbindet und keine freien Enden bestehen bleiben (wie in Abbildung 2.4-A der Fall).

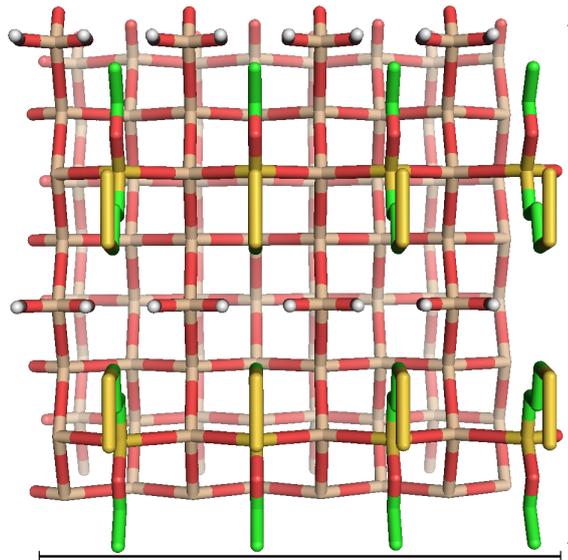


Abbildung 3.5.: Ausschnitt der Aufsicht auf eine Oberfläche von 4 nm^2 ($2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$) des G2 Systems. Die Oberfläche ist vollständig mit MPTE besetzt, was eine Silandichte von 2 pro nm^2 bedeutet. Dabei wurde die Hälfte der OH-Gruppen von der Oberfläche umgesetzt.

Umrechnung Silanmenge Um die Silanmenge in phr aus dem Mischrezept in Silane pro nm^2 umzurechnen, verwenden wir folgende Formel:

$$x = \frac{m_S}{M_S} \cdot N_A \cdot \frac{1}{O_F \cdot m_F} \cdot 10^{-18} \quad (3.5)$$

Hier ist x die Anzahl Silane pro nm^2 , m_S die Menge Silan in Gramm, M_S das Molgewicht des Silans in Gramm/mol, N_A die Avogadro-Konstante in mol^{-1} , O_F die massenspezifische CTAB-Oberfläche des Füllers in $\text{Meter}^2/\text{Gramm}$ und m_F die Menge Füllstoff in Gramm. Die CTAB-Oberfläche des verwendeten Silica-Granulats wird mit $165 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ angenommen (Herstellerangaben), die weiteren Werte finden sich in den Tabellen 2.1 und B.1.

NMR Messungen der Silica-Oberfläche Wir wollen schauen, ob das erstellte G2 Modell mit der Anzahl seiner Anknüpfungspunkte für Silane zu den Silica-Oberflächen im realen System passt. Dafür wurden für Gummimischungen mit variierendem Silangehalt Silizium-NMR Messungen durchgeführt, um den Umsatz der eingesetzten Silanmenge auf der Silicaoberfläche zu untersuchen. Abbildung 3.6 zeigt die durch die gebundenen Silane umgesetzten OH-Gruppen in Abhängigkeit zur eingesetzten Silanmenge. Die Silanmenge in phr aus dem Rezept B.2 wurde zum besseren

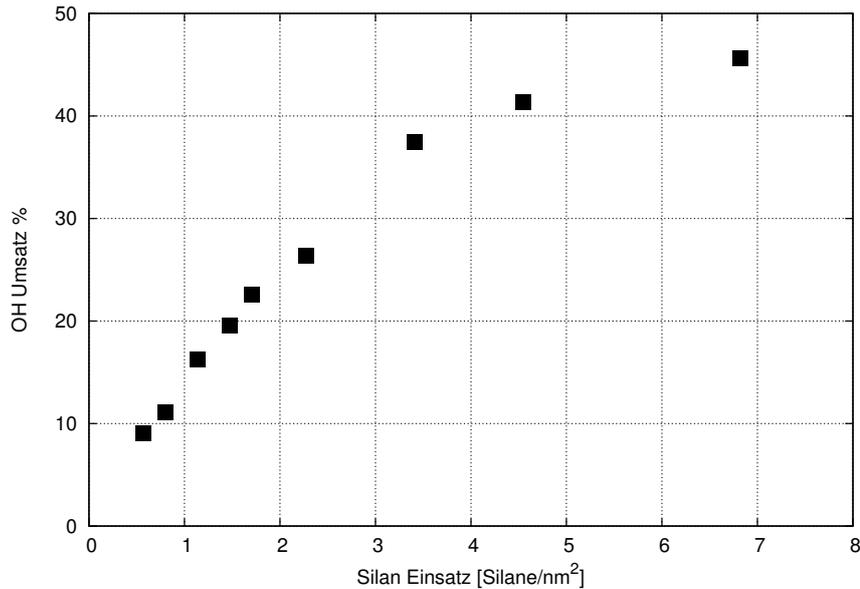


Abbildung 3.6.: Umgesetzte OH-Gruppen in Abhängigkeit zur eingesetzten Silanmenge TESPT. Die Werte der Silanmenge wurden mit der Formel 3.5 berechnet.

Vergleich mit den Simulationenwerten in Silane pro nm^2 nach Formel 3.5 umgerechnet. Die Molmassen der Silane sind Tabelle 2.1 zu entnehmen. Die spezifische CTAB-Oberfläche des Füllstoffs liegt laut Herstellerangaben bei $165 \frac{m^2}{g}$.

Die Datenpunkte in Abbildung 3.6 liegen bis etwa 2 Silanen pro nm^2 auf einer Geraden. Ab einer Konzentration von $2 \frac{Silane}{nm^2}$ ist der Umsatz der OH-Gruppen nicht mehr proportional zur Silandosierung, sondern flacht ab und geht in Sättigung. Das spricht dafür, dass bis zu dieser Silankonzentration das eingemischte Silan an der Silica-Oberfläche angelangt. Die Menge der umgesetzten OH-Gruppen beträgt dann etwa 25%. Bei höheren Silandosierungen ab etwa $5 \frac{Silane}{nm^2}$ scheint der Silanumsatz in Sättigung zu gehen. Es ist zu beachten, dass es sich bei der Angabe auf der x-Achse um die eingemischte Silanmenge und nicht etwa um die wirklich an der Silica-Oberfläche angebundene Menge handelt.

Die Vermutung ist, dass ab einer Silankonzentration von $2 \frac{Silane}{nm^2}$ die leicht zu erreichenden Plätze mit Silanen besetzt sind. Danach kann sich eine zweite Silan-Schicht bilden, die energetisch gleich oder günstiger als die übrig gebliebenen schwieriger zu erreichenden Plätze auf der Silica-Oberfläche (wie Ecken, Kanten oder Poren) ist, so dass nur noch ein kleiner Teil der eingemischten Silane anbindet. Bei unserer idealisierten Modell-Oberfläche muss jede zweite OH-Gruppe für vollständige Silanierung umgesetzt werden. Das dieser Wert bei einer amorphen (realen) Oberfläche geringer ist, erscheint plausibel.

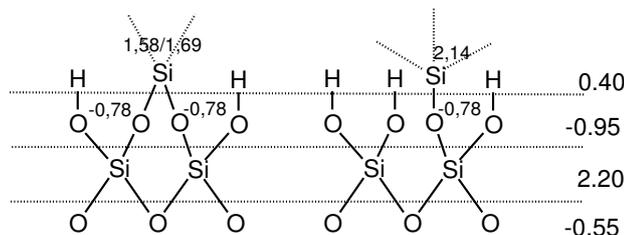


Abbildung 3.7.: Silica-Oberfläche mit Partiaalladungsverteilung, welche mittels der ESP-Methode auf Basis der AM1 Methode bestimmt wurden. Links die Partiaalladung bei zweifacher Bindung des Silans an die Oberfläche gezeigt, rechts die einfache Bindung. Die Werte auf der rechten Seite geben in Vielfachem der Elementarladung e die Partiaalladung jedes Atoms in der zugehörigen Schicht an. Die Sauerstoffatome, die an das Silan anbinden, besitzen eine andere Partiaalladung ($-0.78 e$), als übrigen Oberflächen-Sauerstoffatome.

3.5.2. Partiaalladungsverteilung der Silane

Die Partiaalladungsverteilung der simulierten Silane wird auf die gleiche Weise bestimmt wie die der Silica-Oberfläche in Abschnitt 3.4.2. Bei der Modellierung von MPTE ist ein Fehler passiert. Das Silan MPTE besitzt nur ein Schwefelatom und nicht zwei. Damit entspricht die simulierte Struktur nicht exakt der realen. Die Auswirkungen werden in Abschnitt 5.3.5 diskutiert.

3.6. Grenzfläche G3 - Polymer-Modell

3.6.1. Erstellung der Polymere

Die Computermodelle der Polymere für diese Arbeit wurden auf zwei Weisen erstellt. Die erste Methode ist die einfachere und eignet sich eher für Systeme mit wenigen Polymeren. Die Monomere werden in einer langen Kette hintereinander gehängt. Das Resultat ist ein gerade ausgestrecktes Polymer der gewünschten Länge. Dieses wird kopiert und parallel verschoben. Als Ergebnis erhält man eine Simulationsbox in der die Polymere angeordnet sind ähnlich wie Streichhölzer in einer Streichholzschachtel. Um die Polymere in ihre natürliche verschlaufte Form zu bringen, wird ein Equilibrierungslauf über typischerweise $10^3 - 10^4$ ps gestartet bei hoher Temperatur zwischen 600 – 1200 K. Die Temperatur muss Schrittweise erhöht werden und zum Ende hin wieder Schrittweise bis auf 300 K erniedrigt werden, damit das System stabil bleibt. Das Problem dieser Methode ist es, dass bei größeren Polymermengen (> 5 Ketten) die anfängliche hohe Ordnung der Ketten nicht in angemessener Zeit equilibriert und das Dichteprofil eine hohe Struktur aufweist, wie sie für *Bulk-*

3.6. Grenzfläche G3 - Polymer-Modell

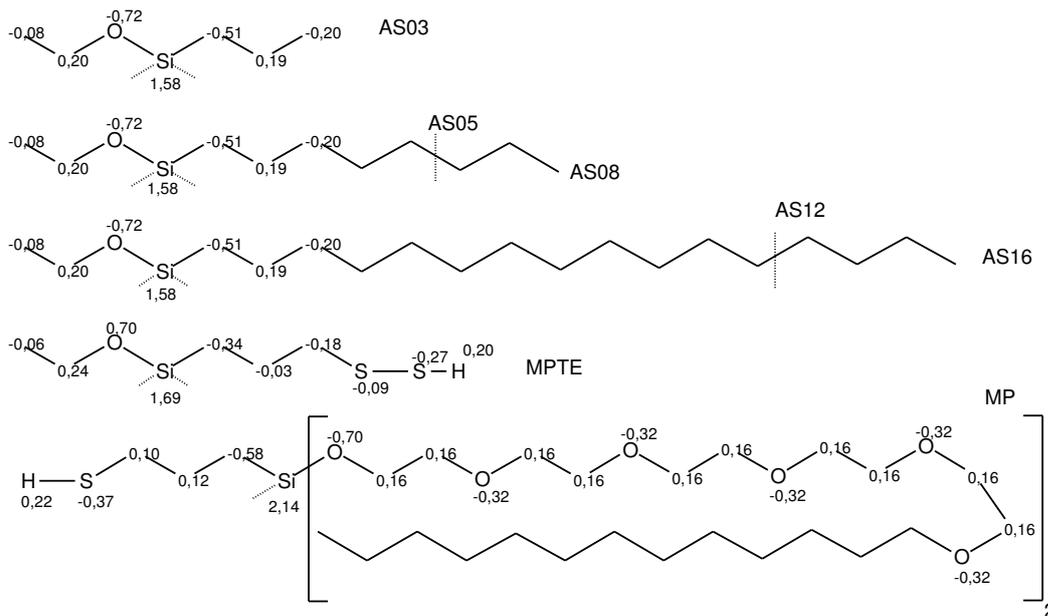


Abbildung 3.8.: Silane mit Partialladungsverteilung, welche mittels der ESP-Methode auf Basis der AM1 Methode bestimmt wurden. Die Zahlen geben die Partialladung an. Stehen keine Zahlen an den Atomen, ist die Partialladung Null. Die gestrichelten Linien deuten die Anbindung zur Silica-Oberfläche an. Das Silan MP bildet in unserem Modell als einziges nur eine Bindung zur Oberfläche.

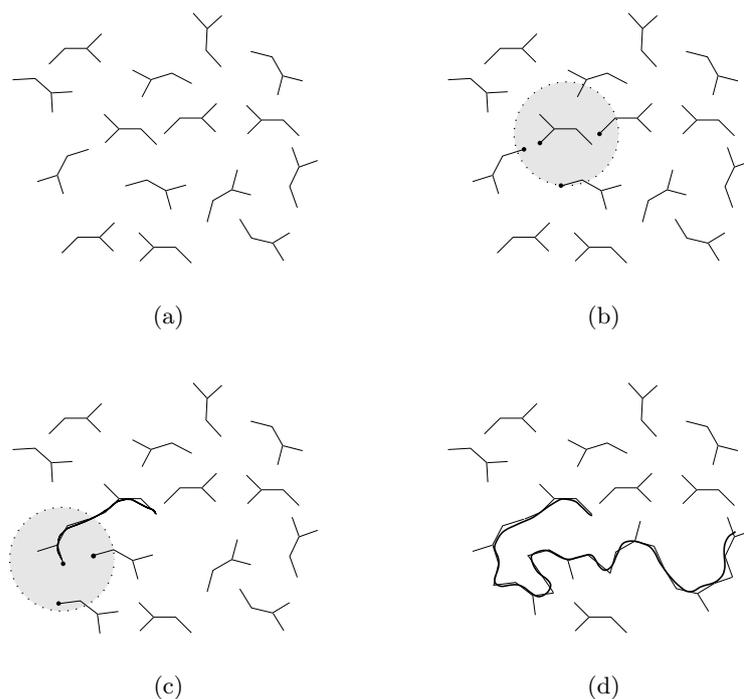


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung der *Radical-Like-Polymerization*. Die Monomere werden zu Beginn auf ein Gitter platziert und dann mittels einem MD-Run in eine Gleichgewichtskonfiguration gebracht (a). Nun werden *Start-Monomere* ausgewählt, in deren Umkreis nach möglichen Verkettungspartnern gesucht wird (b). Zufällig wird einer der Nachbarn mit der Kette verknüpft und ist nun das neue Kettenende (c). Die Prozedur beginnt von vorne und eine immer längere Kette wird gebildet (d).

Polymer unnatürlich ist⁵. Diese Methode wurde für die Parametrisierung des Polymermodells verwendet, da sie für kleine Systeme in annehmbarer Zeit ausreichend homogene Dichteprofile liefert und Systeme sich schnell erzeugen lassen.

Die zweite Methode, um größere Polymersysteme zu erzeugen, orientiert sich an der *Radical-like-Polymerization* [Perez et al., 2008]. Dazu wird die gewünschte Anzahl Monomere auf einem Gitter platziert und ein Equilibrierungslauf gestartet, um ein homogenes System zu erstellen. Dann werden der Anzahl der gewünschten Ketten entsprechend “Startmonomere” ausgewählt. In einem Radius von 0.5 nm um die “Startmonomere” wird zufällig ein sich dort befindlicher “Verkettungspartner” ausgewählt, der nun das neue Kettenende bildet. Da der Bindungsabstand der Monome-

⁵In der Nähe von Oberflächen wird eine strukturierte Polymerschicht in der Literatur diskutiert [Harton et al., 2010], [Robertson et al., 2008], [Allegra et al., 2008], [Brown et al., 2003], [Vaccatello, 2001]. Im Bulk-Bereich sollte die Dichte jedoch homogen sein.

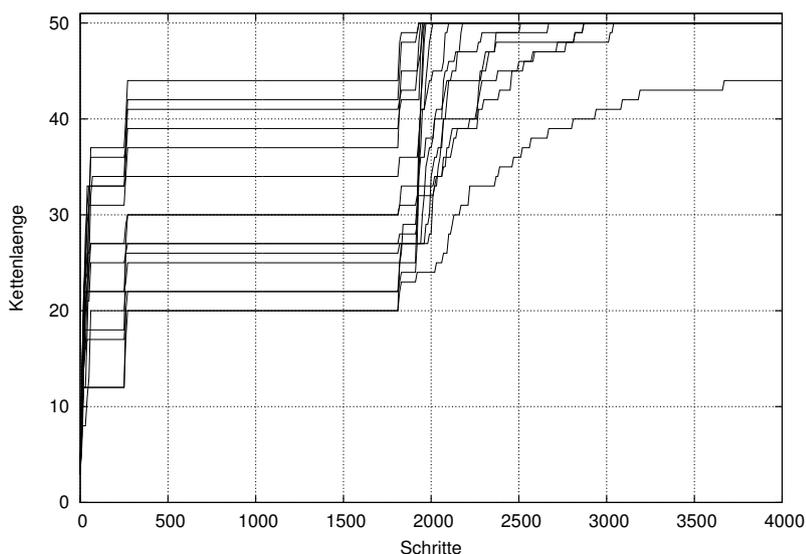


Abbildung 3.10.: Beispiel der zeitlichen Entwicklung der Verkettung mittels der Radical-like Polymerization-Methode.

re in den meisten Fällen nicht dem Gleichgewichtsabstand entspricht, wird mittels *Steepest Descent* energieminiert und anschließend eine kurze MD-Simulation⁶ gestartet. So hat das wachsende Polymer Gelegenheit, sich in eine energetisch günstige Position zu bringen und die Umgebung des neuen Kettenendes wird wieder mit Monomeren besetzt. Nach häufiger Wiederholung dieses Verkettungszyklusses wird die Anzahl der Monomere in der Umgebung der Kettenenden immer kleiner, so dass die Verkettungsrate stark absinkt. Daher wird nach 50 Verkettungszyklen ein MD-Lauf bei erhöhter Temperatur⁷ zur Durchmischung des Systems gestartet und Monomere können wieder in den Verkettungsradius der Kettenenden gelangen. Wenn ein Polymer die gewünschte Länge erreicht hat, wird es vom Verkettungsschritt ausgeschlossen. Die Effizienz der Verkettung ist an einem Beispiel in Abbildung 3.10 dargestellt. Nach 4500 Verkettungszyklen sind bis auf ein Polymer alle auf die gewünschte Länge von 50 Monomereinheiten gewachsen. Die Monomere sind bei der *Radical-like Polymerization* schon zwischen den Silica-Oberflächen eingeschlossen. Das Polymer außerhalb der Oberflächen wachsen zu lassen und erst danach dazwischenzusetzen bringt das Problem mit sich, dass es auf Grund der 3D-periodischen Randbedingungen an den Schnittflächen durchtrennt werden müsste.

3.6.2. Parametrisierung des Polymermodells

Das Polymernetzwerk ist ein komplexes System, welches auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen untersucht wird. Unser Modell beschreibt das Polymer auf atomarer,

⁶1000 Steps mit Zeitschritt 0.001 ps

⁷Typischerweise 500000 Steps mit Zeitschritt 0.001 ps bei 600 K

Polymer	Dichte [kg/m^3]	Komp'modul [GPa]	Ausd'koeff. [K^{-1}]
SBR	933	1.890	$6.6 \cdot 10^{-4}$
IR	913	1.940	$6.6 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3.2.: Materialparameter von SBR und IR aus [Wood, 1939] und [Wood, 1954, Kapitel 10].

also in unserem Sinne mikroskopischer Skala. Es wird vorerst keine Vernetzung mittels Schwefelbrücken modelliert⁸. Da sich unsere Betrachtungen auf die unmittelbare Umgebung der Füllstoff-Oberfläche beschränken, sollte das Modell ohne Schwefelvernetzung genügen. Als makroskopische Referenzen betrachten wir die Dichte, das Kompressionsmodul und den volumenspezifischen Ausdehnungskoeffizienten, aufgeführt in Tabelle 3.2. Diese Werte sind aus der Simulation einfach auszurechnen und experimentell gut bestimmbar.

Ziel ist es, die Lennard-Jones-Parameter so zu optimieren, dass die Simulation diese Referenzwerte bestmöglich reproduziert.

Anpassung der Lennard-Jones-Parameter entsprechend der Dichte Um die Dichte zu bestimmen, werden vier Polymerketten mit je 50 Monomereinheiten im NPT-Ensemble⁹ 100 ps bzw. 10^4 Zeitschritte simuliert. Die Temperatur von 300 K und der Druck von 1 Bar werden mit dem Berendsen Thermostat bzw. Barostat eingestellt (siehe Abschnitt 4.4). Alle 100 Zeitschritte wird das Volumen der Simulationsbox ausgegeben und zum Schluss der Mittelwert über die letzten 50 der 100 Stichproben bestimmt. Über das Gewicht der Polymere von gesamt 13600 u lässt sich mittels Division des Volumens die Dichte berechnen. Diese Prozedur wird systematisch für unterschiedliche Lennard-Jones-Parameter wiederholt. Dabei wird ϵ in $10 \frac{J}{mol}$ Schritten und σ in 5 pm Schritten variiert.

Anpassung der Lennard-Jones-Parameter an den Kompressionsmodul Um den Kompressionsmodul zu bestimmen, werden ebenfalls vier Polymerketten mit je 50 Monomeren im NPT-Ensemble auf gleiche Weise wie bei der Dichtemessung simuliert. Es werden Drücke in Schritten von 50 Bar von 1 Bar bis 450 Bar simuliert. Die Lennard-Jones-Parameter σ und ϵ bleiben bei solch einem Durchlauf unverändert. Wie bei der Dichte wird das mittlere Volumen der Simulationsbox berechnet. Trägt man den Druck über dem Volumen auf und legt durch die Punkte eine Regressionsgerade, kann über die Steigung der Geraden mittels der Beziehung

⁸Das Polymermodell ist im Prinzip um Schwefelbrücken erweiterbar. Jedoch ist unklar wie viele Polymere das System enthalten müsste und wie lang diese sein sollten, damit ein realistisches Netzwerk erstellt werden kann.

⁹konstante Teilchenzahl, Druck und Temperatur

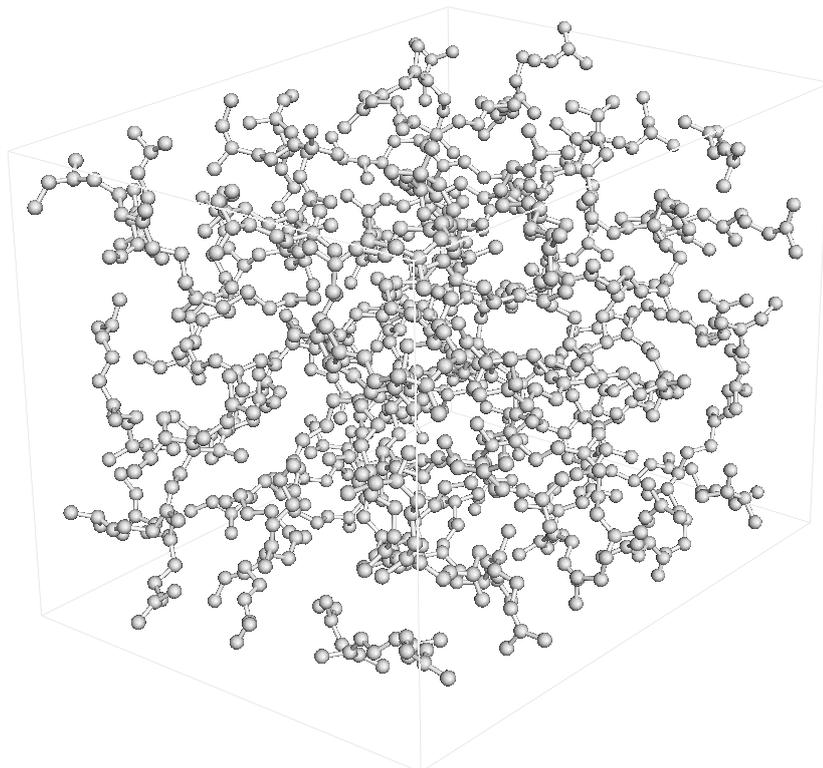


Abbildung 3.11.: Simulationsschnappschuss: Simulationsbox mit IR während der Lennard-Jones-Parameteroptimierung. Es gelten periodische Randbedingungen.

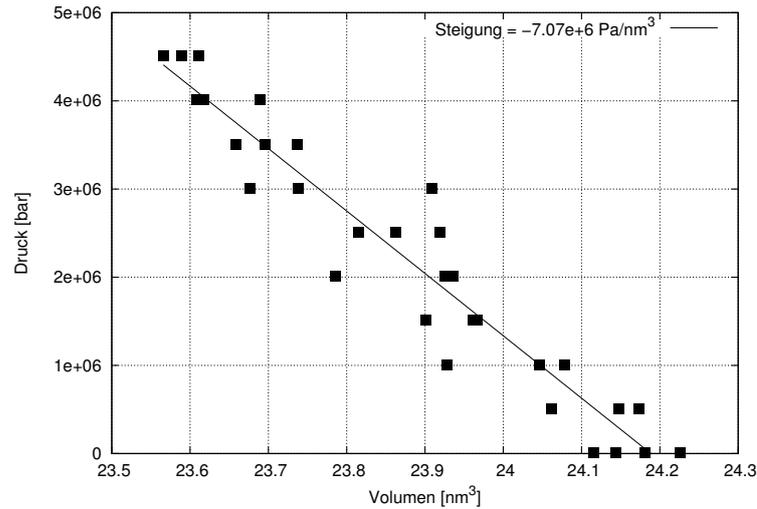


Abbildung 3.12.: Aufgetragen sind Druck gegen Volumen, damit lässt sich mit der Steigung der Regressionsgeraden der Kompressionsmodul bestimmen. Hier ergibt sich für IR 1.7 GPa.

$$K = -V \left. \frac{dP}{dV} \right|_T \quad (3.6)$$

der Kompressionsmodul bestimmt werden. Für eine Regressionsgerade werden zu jedem Druck drei unabhängige Systeme simuliert. Nun werden mehrere Druck-Simulationsreihen mit unterschiedlichen σ und ϵ durchgeführt, um auf den gewünschten Wert zu gelangen.

In Abbildung 3.12 ist das Ergebnis einer Simulation mit Parametern, die die entsprechende Dichte liefern, gezeigt. Es ist die Regressionsgerade eingezeichnet und das Kompressionsmodul lässt sich für IR zu etwa 1.7 GPa bestimmen. Es zeigt sich, dass für $\sigma \approx 0.4 \text{ nm}$ und $\epsilon = 1.230 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ zwar die richtige Dichte, jedoch ein unpassender Kompressionsmodul herauskommt.

Volumenspezifischer Ausdehnungskoeffizient Iterativ lassen sich mit den beiden Tests Dichte und Kompressionsmodul geeignete Werte für die Lennard-Jones-Parameter bestimmen. Mit den gewonnenen Parametern werden nun Simulationen bei konstantem Druck von 1 Bar und Teilchenzahl bei Temperaturen zwischen 300 K und 600 K durchgeführt. Das mittlere Volumen wird bestimmt und über die Beziehung

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (3.7)$$

der volumenspezifische Ausdehnungskoeffizient bestimmt.

Polymer	$\epsilon[kJ/mol]$	$\sigma[nm]$
SBR	0.330	0.400
IR	0.470	0.385

Tabelle 3.3.: Lennard-Jones-Parameter (siehe Abschnitt 4.2.1) für gewünschte Dichte und Kompressionsmodul

Bestimmung der endgültigen Parameter In Abbildung 3.13 sind Simulationsergebnisse dargestellt. Jedes Punkt stellt ein Parameterpaar ϵ, σ dar, welches eine Dichte und einen Kompressionsmodul liefert. Lennard-Jones-Parameter des Punktes der jeweils am nächsten zum Zielbereich liegt sind angegeben. Zur Verifizierung wird noch der volumenspezifische Ausdehnungskoeffizient berechnet. Er liegt bei etwa $7 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K}$ und stimmt damit ausreichend mit dem Literaturwert überein. Tabelle 3.3 zeigt die Ergebnisse für die Parameter Epsilon und Sigma.

3.6.3. Gyrationradius der Polymere

Wir wollen schauen, ob die Methode der *Radical-like Polymerization*, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, *vernünftige* Polymere erzeugt. Denkbar wäre es, dass die Ketten zu Beginn relativ ungehindert wachsen können und sich zum Ende hin, wenn sich viele lange Ketten im System befinden, nicht mehr ungehindert ausbreiten können. Dies würde dazu führen, dass der mittlere Abstand des Kettenanfangs zur Kettenmitte ein anderer wäre als der Abstand des Kettenendes zur Kettenmitte. Wir erwarten für unsere Systeme jedoch keinen solchen Unterschied.

Zum Test wurden 125 Systeme mit 16 Ketten einer Ziellänge von 50 Monomereinheiten pro Kette erstellt¹⁰. Wir bestimmen nun von den 2000 Ketten den Abstand vom Anfang zur Mitte und von der Mitte zum Ende. Unter Zuhilfenahme des t-Tests (z.B. [Kreyszig, 1979]) überprüfen wir die Hypothese, dass die beiden Abstandsmittelwerte derselben Grundgesamtheit angehören. Außerdem teilen wir die 2000 Ketten in Blöcke von N Ketten ein und bauen absichtlich Fehler in die Abstandswerte mit ein, indem wir eine Anzahl N_F an Monomeren zu Beginn der Kette überspringen. So erlangen wir ein Gefühl für die Sensitivität des Tests. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen. Bei einem Signifikanzniveau von 5% bestätigen t-Werte von betragsmäßig unter 1.98 die Hypothese.

Vergleicht man die beiden Abstandsmittelwerte bei $N = 2000$, besteht unser System den Test, wenn keine Fehler eingebaut werden. Teilt man die Ketten in Blöcke und wendet den t-Test einzeln an, kann man aus der Tabelle ablesen, dass die Bestehensrate schon ohne Fehler deutlich unter 50% liegt. Bei dem System werden 32 oder

¹⁰Wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben und Abbildung 3.10 zu sehen, kann es passieren, dass einzelne Ketten in annehmbarer Simulationszeit nicht bis zur Ziellänge gelangen. Die Mehrzahl von 91% als Mittel über alle Simulationen erreicht die Länge jedoch.

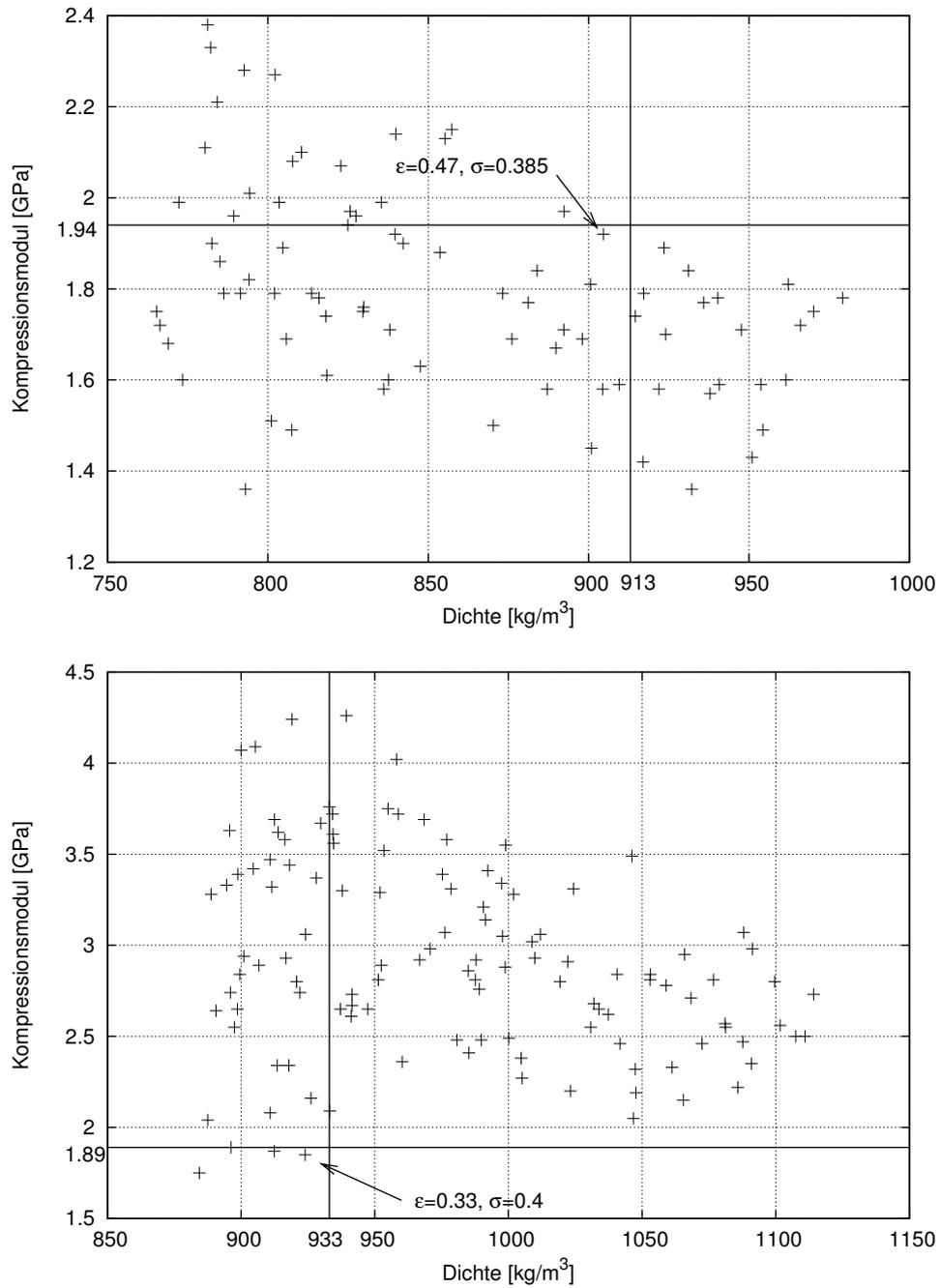


Abbildung 3.13.: Jeder Punkt stellt ein Parameterpaar ϵ, σ dar, welcher eine Dichte und ein Kompressionsmodul liefert. Der Übersicht wegen ist jeweils nur der dem Zielbereich am nächsten liegende Punkt beschriftet. Oben sind die Ergebnisse von IR unten die von Ergebnisse von SBR dargestellt.

3.6. Grenzfläche G3 - Polymer-Modell

N	N_F	t-Wert									
2000	0	-1.46									
2000	1	-3.27									
2000	2	-5.06									
2000	3	-7.14									
1000	0	-3.76	0.85								
1000	1	-5.4	-1.15								
1000	2	-7.09	-3.02								
1000	3	-9.07	-5.19								
500	0	-2.43	-5.11	-0.77	2.54						
500	1	-4.3	-6.51	-2.6	0.33						
500	2	-6.43	-7.77	-4.86	-1.13						
500	3	-8.64	-9.53	-7.14	-3.19						
200	0	2.1	-8.4	0.47	-6.59	-6.7	3.91	-4.32	0.01	0.27	4.34
200	1	0.48	-10.45	-1.63	-7.96	-7.88	2.61	-6.35	-1.95	-2.48	2.25
200	2	-1.57	-12.55	-4.06	-8.45	-9.33	0.67	-8.75	-3.73	-4.03	0.58
200	3	-3.69	-14.68	-5.87	-10.48	-11.1	-1.83	-11.0	-5.37	-5.87	-2.05
100	0	3.21	0.97	-4.96	-12.01	-0.38	1.35	-6.13	-7.12	-10.98	-2.21
		0.38	7.76	-0.94	-7.58	-3.09	3.12	3.38	-3.14	10.06	-1.35
100	1	1.76	-0.83	-6.46	-14.61	-2.61	-0.62	-7.76	-8.2	-11.41	-4.13
		-0.69	6.28	-3.29	-9.23	-5.52	1.62	1.91	-7.26	8.58	-3.94
100	2	-0.89	-2.26	-8.5	-16.82	-4.91	-3.18	-8.8	-8.13	-12.84	-5.57
		-3.06	4.8	-5.12	-12.2	-8.13	0.74	0.37	-8.94	7.14	-5.65
100	3	-3.34	-4.05	-10.72	-18.91	-7.38	-4.33	-10.18	-10.84	-14.78	-7.14
		-5.12	1.81	-6.88	-15.03	-10.06	-0.52	-1.74	-10.54	4.26	-7.94

Tabelle 3.4.: Ergebnisse des t-Tests. N ist die Anzahl der Ketten und N_F die Anzahl der absichtlich eingebauten Fehler.

16 Ketten zwischen die Oberflächen platziert. Den t-Test der Polymersysteme ohne Oberfläche bestehen mit 16 Ketten gerade etwa 20% der Systeme.

Kapitel 4.

Molekulardynamik

4.1. Einleitung

Die Molekulardynamik-Simulationen (kurz: MD) für diese Arbeit wurden mit dem Software-Paket Gromacs in der Version 4.0.7 durchgeführt. In der Dokumentation [Hess, 2011] findet sich eine ausführliche Beschreibung der Simulationsalgorithmen. Weiterführende Informationen zu den Grundlagen finden sich z.B. in dem Buch von Allen und Tildesley [Allen and Tildesley, 1989]. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Methode der MD gegeben werden.

Die MD ist eine Technik um die Bewegungsgleichungen der klassischen Newtonschen Mechanik für ein System aus N Teilchen¹ numerisch zu lösen. Die Bewegungsgleichungen haben die bekannte Form:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = F_i \quad (4.1)$$

Hier ist F_i die Kraft, die auf das i -te Teilchen mit der Masse m_i am Ort r_i wirkt.

4.2. Phänomenologische Kraftfelder

Welche Kräfte wirken auf ein Teilchen? Die Kraft F_i aus Gleichung 4.1 ist die Summe der Kräfte, die von den anderen Teilchen des Systems auf dieses Teilchen ausgeübt werden. Diese Kräfte lassen sich in bindende und nicht-bindende Wechselwirkungen aufteilen² und leiten sich aus den zugehörigen Potenzialen ab. Das Wissen über die molekularen Potenziale kommt sowohl aus theoretischen Überlegungen, als auch aus

¹Es mag auffallen, dass an dieser Stelle nicht mehr von Atomen oder Molekülen die Rede ist, sondern von Teilchen. Dies soll verdeutlichen, dass die Computermodelle nur einige Attribute der realen Elemente abbilden.

²Es gibt noch eine dritte Wechselwirkung, die sogenannten *Constrains*, die bei Computersimulationen dafür sorgen, dass bestimmte Teilchenabstände fixiert bleiben. Dies kommt z.B. bei der Simulation von Benzolringen zum Einsatz.

experimentellen Beobachtungen. Üblicherweise folgt die Form der Potenziale aus der Theorie und das Experiment bestimmt empirisch die Parameter [Hirschfelder et al., 1964]. Ist ein Potenzial für eine bestimmte Gruppe von Elementen oder Molekülen “ausparametrisiert”, spricht man im Bereich der MD-Simulationen (bzw. der Computerchemie) von Kraftfeldern. Oft verwendete Kraftfelder sind z.B. AMBER, GROMOS, OPLS/AA, CHARMM oder UFF. Sie sind jeweils an bestimmten “Trainingssets” (meistens Biomoleküle wie Proteine oder DNA) parametrisiert und eignen sich für den konkreten Anwendungsfall unterschiedlich gut. Für diese Arbeit wurde ein eigenes Kraftfeld erstellt, welches auf dem Universal Force Field (UFF) [Rappe et al., 1992] basiert, da die “technischen” Elemente und Moleküle wie Siliziumdioxid oder Kautschukpolymere bei der Erstellung der konventionellen Kraftfelder wenig Beachtung fanden. Das UFF Kraftfeld bezieht bei der Parametrisierung das Element, deren Hybridisierung und Konnektivität mit ein. Die potenzielle Energie einer bestimmten Molekülgeometrie wird als Superposition von Bindungs-, Winkel-, Torsionswinkel- und Inversionsenergietermen für die bindenden Wechselwirkungen und Van-der-Waals- und Coulombenergieterme für die nicht-bindenden Wechselwirkungen beschrieben. Die Parametrisierung folgt damit recht einfachen Regeln bei einer erzielten Genauigkeit, die im Bereich von 0.01 nm bei Bindungsabständen und 5° bis 10° bei Bindungswinkeln liegt. Die Anpassungen des Kraftfeldes für diese Arbeit wurden in Kapitel 3 bereits beschrieben.

4.2.1. Nicht-bindende Wechselwirkungen

Lennard-Jones-Potenzial Das Lennard-Jones-Potenzial ist ein Paarpotenzial, das die nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen den *unpolaren* Atomen i und j beschreibt und abhängig von deren Abstand r_{ij} ist. Es ist im Bereich der MD weit verbreitet und hat die Form:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (4.2)$$

Es wird über die Parameter σ und ϵ an die Atome angepasst. Mit σ parametrisiert man den Teilchendurchmesser, mit ϵ die Potenzialtiefe, oder besser gesagt die Energie, die man aufwenden muss, um zwei Atome voneinander zu trennen. Das Potenzialminimum liegt bei $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. Für die Kombination zweier Teilchen wird die *Lorentz-Berthelot-Mischregel* verwendet, nach der für σ das arithmetische und für ϵ das geometrische Mittel gebildet wird:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.3)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (4.4)$$

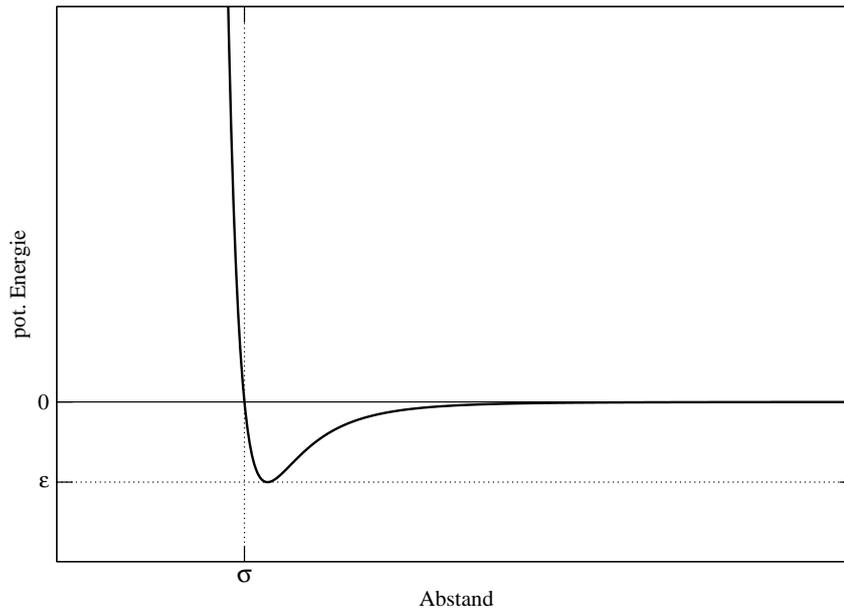


Abbildung 4.1.: Lennard-Jones-Potenzial: σ gibt den Teilchendurchmesser an, ϵ die Potenzialtiefe

Für große Abstände der Teilchen i und j zueinander dominiert der anziehende $-1/r^6$ -Term. Hiermit wird der Dispersionsanziehung (auch *London-Kraft* oder *Van-der-Waals-Bindung* genannt) zwischen Atomen Rechnung getragen. Diese erklärt sich in klassischer Betrachtungsweise dadurch, dass die Elektronen, die zu jedem Zeitpunkt eine Ladungsverteilung um den Atomkern darstellen, ein momentanes Dipolmoment erzeugen. Dieses Dipolmoment induziert bei dem gegenüberliegenden Atom ebenfalls ein Dipolmoment. Die Wechselwirkung dieser Dipolmomente resultiert in einer anziehenden Kraft zwischen den Atomen. Die Dispersionsanziehung ist nun die Kraft, die sich aus dem Mittel über alle Elektronenkonfigurationen um die beiden Atome ergibt. Quantenmechanisch lässt sich die inverse sechste Potenz aus der Störungstheorie von zwei dreidimensionalen Vibratoren ableiten. Hier sei allerdings auf die Literatur [Hirschfelder et al., 1964] verwiesen, woher auch die klassische Ableitung stammt.

Bei kleinen Abständen dominiert der abstoßende $1/r^{12}$ -Term. Die Abstoßung von Atomen bei kleinen Abständen begründet sich mit der *Pauli-Abstoßung*. Nach dem *Pauli-Ausschlussprinzip* nehmen zwei Elektronen nicht den gleichen Energiezustand ein. Kommen sich zwei Atome nahe ($r_{ij} \ll \sigma$) weichen die Elektronen in höhere Energieniveaus aus. Dieser "Energieverbrauch" äußert sich in der negativen Beschleunigung (Abstoßung) der Atome. Die Form der inversen zwölften Potenz folgt nicht aus der Theorie³, sondern erweist sich aus zwei Gründen als praktikabel: Erstens re-

³Das Lennard-Jones-Potenzial existiert in abgewandelter Form z.B. auch mit einem $1/r^9$ -Term oder einem exponentiellen Abstoßungsterm, die bei einigen Anwendungen bessere Übereinstim-

produziert der $1/r^{12}$ -Term gut die experimentell gemessene Virialkoeffizienten oder Transporteigenschaften verschiedener Stoffe und zweitens lässt sich die zwölfte Potenz mit wenig Rechenaufwand aus dem anziehenden Term bestimmen⁴.

Es sei noch bemerkt, dass das Lennard-Jones-Potenzial langsame Stöße gut beschreibt, jedoch die Kollision zweier Atome mit hoher kinetischer Energie nicht hinreichend modellieren kann. Außerdem geraten wir bei hohen Geschwindigkeiten mit den Simulationstechniken aufgrund eines endlich großen Zeitschritts an eine Grenze (siehe Abschnitt 4.3).

Coulomb-Potenzial Das Coulomb-Potenzial hat die Form:

$$U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \quad (4.5)$$

und beschreibt die Wechselwirkung des Teilchens i mit der Partiaalladung q_i mit dem Teilchen j mit der Partiaalladung q_j , die sich im Abstand r_{ij} zueinander befinden, aufgrund ihrer elektrostatischen Ladung. In Gromacs wird der konstante Term $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 138,935485$ gesetzt, ϵ_r setzen wir auf den Vakuumwert von 1.

Eine passende statische Ladungsverteilung für die Teilchen (Moleküle) zu bestimmen, stellt ein Problem dar und ist in gewisser Weise die Achillesferse dieser Arbeit. Dies liegt an mehreren Punkten. Die Ladungsverteilung eines Moleküls in einer dynamischen Umgebung ist sicherlich nicht statisch, sondern passt sich immer wieder den Gegebenheiten an. Doch die Schrödingergleichung lässt sich schon für kleinste Moleküle nicht analytisch lösen. Die numerischen Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung, wie *Hartree-Fock* (ab-initio-Methoden), *Möller-Plesset* (Störungstheorie), *Austin Model 1* (AM1)/ *Parameterized Model number 3* (PM3) (Semiempirische Methoden), liefern teils sehr unterschiedliche Ergebnisse. Selbst wenn man nach jedem MD-Schritt (siehe Abschnitt 4.3) die Ladungsverteilung mit einer der genannten quantenmechanischen Methoden berechnen würde, wäre man sich der Aussagekraft der Ergebnisse nicht sicher. Außerdem würde ein solches Vorgehen mit der heutigen Rechenkapazität unpraktikabel lange dauern (siehe auch Abschnitt 3.4.2). So bleibt aus momentaner Sicht nichts anderes übrig, als die Verteilung der Partiaalladungen auf dem Molekül mit den quantenmechanischen Methoden vor der MD-Simulation abzuschätzen und die Auswirkung der unterschiedlichen Ladungsverteilungen auf die Simulationsresultate zu testen.

4.2.2. Bindende Wechselwirkungen

Die bindenden Wechselwirkungen finden zwischen Atomen statt, die kovalent aneinander gebunden sind. Sie beschränkt sich nicht auf die Paarwechselwirkung, son-

mungen liefern.

⁴Da MD-Simulationen die meiste Zeit damit verbringen die potenzielle Energie zwischen den Teilchen zu bestimmen, ist jede Einsparung lohnend

den berücksichtigt auch 3- und 4-Teilchenwechselwirkungen, wie Winkelterme (3 Teilchen) und Torsionswinkelterme (4 Teilchen).

Bindungslänge Die Bindungslänge zwischen zwei kovalent gebundenen Teilchen ist variabel und wird über ein harmonisches Potenzial realisiert.

$$U_b(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2 \quad (4.6)$$

Die Kraftkonstante k_{ij}^b bestimmt hierbei die Stärke der Bindung und b_{ij} die Bindungslänge.

Bindungswinkel Auch die Winkel werden mittels eines harmonischen Potentials beschrieben.

$$U_a(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (4.7)$$

Torsionswinkel Das Potenzial der Torsionswinkel ist gegeben durch:

$$U_d(\phi_{ijkl}) = k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_s)) \quad (4.8)$$

Dabei beschreibt ϕ den Winkel zwischen der Ebene, in der die Teilchen i,j und k liegen, und der Ebene mit den Teilchen j,k, und l. Die Multiplizität n ist die Anzahl der möglichen Konformationen.

4.3. MD-Integratoren

Die Umsetzung der Bewegungsgleichungen als Algorithmus für Computersimulationen erfolgt mittels des Integrators. Ein guter Integrator soll die Energie und den Impuls des Systems erhalten, stabil, präzise und möglichst effizient (Rechenkapazität) sein. Im Folgendem werden die gängigsten Integratoren vorgestellt.

Verlet-Integrator Verlet stellte in seiner Veröffentlichung [Verlet, 1967] eine relativ einfache Methode vor, die Bewegungsgleichungen zu integrieren. Die Taylorentwicklung der Ortskoordinaten ergibt:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\vec{r}}_i(t) + \dots \quad (4.9)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\vec{r}}_i(t) - \dots \quad (4.10)$$

Die Summe von Gleichung 4.9⁵ und 4.10 liefert den nach ihm benannten Verlet-Integrator:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (4.11)$$

⁵Wir identifizieren wie gewöhnlich $\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i$ und $\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$.

Es fällt auf, dass die Geschwindigkeit für die Berechnung der Teilchen-Trajektorien nicht benötigt wird. Sie ist aber von Interesse, möchte man z.B. die kinetische Energie des Systems bestimmen. Hierzu subtrahiert man die Gleichungen 4.9 und 4.10 und dividiert durch das Zeitintervall. Man erhält:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4.12)$$

Der Verlet-Algorithmus erfüllt die Bedingungen für einen guten Integrator [Allen and Tildesley, 1989]. Der Fehler der Ortskoordinaten ist $\mathcal{O}(\Delta t^4)$, jener der Geschwindigkeiten jedoch schon $\mathcal{O}(\Delta t^2)$. Die Schwäche dieser Methode ist laut [Allen and Tildesley, 1989] die Gefahr von numerischen Fehlern. So wird auf eine große Zahl, nämlich die Ortskoordinate \vec{r}_i ($\mathcal{O}(\Delta t^0)$), eine kleine Zahl ($\mathcal{O}(\Delta t^2)$) addiert. Ob dies bei der Genauigkeit der Fließkommadarstellung heutiger Computer noch eine Rolle spielt ist fraglich. Außerdem wird für die Berechnung der Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t die Ortskoordinate zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ benötigt. Hier setzt der Leap-Frog-Verlet-Algorithmus an.

Leap-Frog-Integrator Der Leap-Frog-Algorithmus (auch Leap-Frog-Verlet-Algorithmus) zur Integration der Bewegungsgleichungen 4.1, basiert auf dem Verlet-Algorithmus. Der Umstand des Verlet-Integrators, dass die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t die Ortskoordinate zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ benötigt, wird im Leap-Frog-Verlet-Algorithmus bereinigt. Dazu wird die Geschwindigkeit zu den Zeitpunkten $t \pm \frac{\Delta t}{2}$ taylorentwickelt. Die Subtraktion der resultierenden Gleichungen liefert die Geschwindigkeit des Leap-Frog-Algorithmus:

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (4.13)$$

Einsetzen von 4.13 für $\vec{v}_i(t)$ in Gleichung 4.9 liefert den Ortsvektor:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (4.14)$$

Der Name Leap-Frog-Algorithmus (deutsch: Bocksprung-Algorithmus) rührt daher, dass Geschwindigkeit und Ort nicht zur selben Zeit berechnet werden, sondern immer abwechselnd in $\Delta t/2$ Abständen. Er ist algebraisch equivalent zum Verlet-Algorithmus, besitzt jedoch einige Vorteile. So tauchen die Geschwindigkeiten explizit auf, was, wie wir in Abschnitt 4.4 noch sehen werden, günstig ist, um die Temperatur des Systems zu kontrollieren. Außerdem ist er numerisch stabiler, weil keine kleinen und großen Zahlen addiert oder subtrahiert werden. Der Fehler ist $\mathcal{O}(\Delta t^3)$. Der Nachteil ist, dass die kinetische und potentielle Energie um $\Delta t/2$ versetzt berechnet werden. Dieser Fehler ist jedoch meistens zu vernachlässigen. Ist es aber wichtig die Energien exakter zu bestimmen, bietet sich der Velocity-Verlet-Algorithmus an.

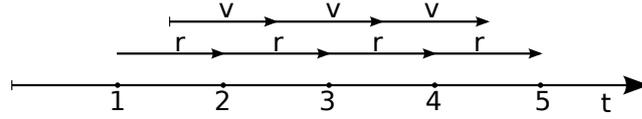


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Leap-Frog-Algorithmus. Die Orte und Geschwindigkeiten der Teilchen werden um $\Delta t/2$ versetzt berechnet.

Velocity-Verlet-Integrator Die Geschwindigkeiten werden um $\pm \Delta t/2$ taylorentwickelt:

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (4.15)$$

$$\vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) - \frac{1}{2} \Delta t \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (4.16)$$

Wir nehmen nun $\vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2})$ (Gleichung 4.16) und gehen Δt weiter. Nach Umformung und Einsetzen von Gleichung 4.15 erhalten wir:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \left(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \right) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (4.17)$$

Dies sind die Geschwindigkeiten des Velocity-Verlet-Algorithmus. Die Ortskoordinaten erhalten wir wie bei den bisherigen Integratoren durch Taylorentwicklung um $t + \Delta t$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (4.18)$$

Simuliert man im NVE Ensemble (d.h. Teilchenanzahl N , Volumen V und Energie E werden konstant gehalten), liefern Velocity-Verlet und Leap-Frog gleiche Trajektorien. Benutzt man Thermostate oder Barostate ist dies nicht mehr der Fall.

Integrator dieser Arbeit In dieser Arbeit wird der Gromacs implementierte Leap-Frog-Algorithmus benutzt. Er weist gegenüber dem Velocity-Algorithmus leichte Geschwindigkeitsvorteile auf und eignet sich besser für große Systeme, die parallel auf mehreren Rechnerkernen verteilt werden sollen, da die Kommunikationskosten geringer sind [Hess, 2011, S. 165]. Die angesprochenen Ungenauigkeiten in der Energieberechnung können hier vernachlässigt werden, da der Fehler unterhalb der Genauigkeit der Kraftfeldparametrisierung liegen dürfte und der verwendete Zeitschritt mit $\Delta t = 0.001$ ps ausreichend klein gewählt ist.

4.4. Temperaturkontrolle

Die Temperatur ist gegeben durch die totale kinetische Energie der N Teilchen im System. Um sie einzustellen, benutzen wir den Berendsen-Thermostat [Berendsen

et al., 1984]. Die Vorstellung hinter diesem Thermostaten ist es, das System in ein Wärmebad mit gegebener Temperatur T_0 einzubetten. Dabei wird die Temperatur abhängig von ihrer Abweichung zur Solltemperatur korrigiert.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (4.19)$$

Wie aus Gleichung 4.19 zu erkennen, ist die Änderung der Temperatur proportional zur Abweichung vom Sollwert. Das bedeutet, dass T exponentiell an T_0 angenähert wird, wobei τ die Rolle der Dämpfungs- bzw. Kopplungskonstanten spielt. Die Stärke der Kopplung an das Wärmebad kann somit variiert werden.

Der Wärmefluss in und aus dem System wird über die Skalierung der Geschwindigkeiten der N Teilchen im System mit dem Faktor λ realisiert.

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left\{ \frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1 \right\} \right]^{1/2} \quad (4.20)$$

Wobei $\tau_T = \frac{N_{df} k}{2C_V}$, mit der Wärmekapazität C_V , der Anzahl an Freiheitsgraden N_{df} und der Boltzmannkonstanten k .

Diese Methode simuliert keines der bekannten Ensembles der statistischen Mechanik. Allerdings wird bei schwacher Kopplung das mikrokanonische Ensemble sehr gut approximiert.

4.5. Druckkontrolle

Der Druck wird in dieser Arbeit bei den meisten Simulationen nicht permanent kontrolliert. Wenn doch, dann wird dazu der Berendsen-Barostat verwendet. Das Prinzip ist dasselbe, wie beim Berendsen-Thermostat. Der Druck wird exponentiell mit der Kopplungskonstanten τ_P an den Sollwert P_0 angenähert.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_P} \quad (4.21)$$

4.6. Constraints

Constraints (engl. für Zwangsbedingungen) werden dazu benutzt, Bindungslängen wieder auf den parametrisierten Wert zu setzen. Der Algorithmus wird in der Software-Dokumentation [Hess, 2011, S. 41] ausführlich erläutert.

4.7. Restraints

Die Restraints (dt. Zwang) dienen dazu, um einzelne Teilchen für die Dauer einer Simulation an einem bestimmten Ort zu halten oder den (Torsions-) Winkel zwischen

Teilchen starr zu lassen. Dies kann notwendig sein, wenn sich das System noch nicht im Gleichgewicht befindet und so eventuell große Kräfte auf bestimmte Teilchen wirken würden. In dieser Arbeit werden keine Restraints verwendet.

4.8. Steepest-Descend

Die Steepest-Descend-Methode dient der Energieminimierung eines Systems. Dafür werden Teilchen um eine vorher definierte maximale Distanz in Richtung des negativen Gradienten des Potentials verschoben und verglichen, ob die resultierende potenzielle Energie niedriger ist. Ist sie niedriger, wird der Schritt akzeptiert und die maximale Verrückungsdistanz erhöht, sonst wird der Schritt abgelehnt und die maximale Verrückungsdistanz verkleinert. Der Algorithmus beginnt von vorne, bis eine festgelegte Anzahl von Schritten absolviert wurde oder die aus dem Potential resultierende Kraft auf das Teilchen einen bestimmten Wert unterschritten hat. Nach dem Handbuch von Gromacs ist sie nicht die schnellste, aber eine sehr stabile Methode [Hess, 2011, S. 45].

4.9. Periodische Randbedingungen, Minimum Image Convention und Cut-Off-Radius

Um Randeffekte der kleinen Simulationsboxen (verglichen mit einem realen System) zu vermeiden, werden periodische Randbedingungen eingeführt. Die eigentliche Simulationsbox ist umgeben von exakt gleichen Bildern ihrer selbst. Wenn ein Teilchen sich auf der einen Seite aus der Simulationsbox bewegt, bewegt sich auf der gegenüberliegenden Seite sein Bild aus der Nachbarbox in die Simulationsbox hinein. Auf diese Weise wird ein quasi unendlich großes System konstanter Dichte und ohne Wände erzeugt. Abbildung 4.3 veranschaulicht das Konzept in zwei Dimensionen.

Bei der Berechnung der Wechselwirkungen eines Teilchens mit den anderen Teilchen des Systems wird nur das jeweilige (Bild-)Teilchen mit dem kleinsten Abstand mit einbezogen. Diese Methode wird *Minimum Image Convention* (engl. für Minimum Bild Konvention) genannt.

Zur Einsparung von Rechenkapazität werden außerdem nicht alle Wechselwirkungen, sondern nur die innerhalb eines Cut-Off Radiuses (engl. für Abschneideradius) berechnet. Die Methoden werden in [Hentschke et al., 2004, S. 48] ausführlich behandelt.

4.10. Wände und 2D-Randbedingungen

Das Softwarepaket Gromacs bietet ab der Version 4 die Möglichkeit, der Simulationsbox Wände hinzuzufügen [Hess, 2011, S. 182]. So beschränken sich die periodischen

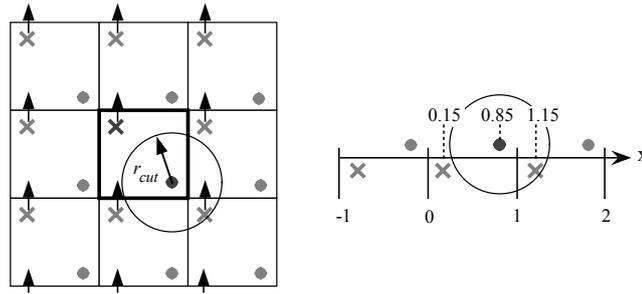


Abbildung 4.3.: Periodische Randbedingungen, Minimum Image Convention und Cut-Off mit freundlicher Genehmigung aus [Hentschke et al., 2004].

Randbedingungen nur noch auf die x- und y-Richtung. In z-Richtung begrenzen Wände die Simulationsbox oben und unten. Die Ewaldsummation läuft nur noch über die x- und y-Richtung. Wir erzeugen so zwei unendlich große Oberflächen. Hinter der etwa 1.1 nm dicken Silica-Oberfläche befinden sich die Wände mit einem 9-3-Adsorptionspotential. Die Wandatome des Typs β befinden sich nicht an definierten Positionen, sondern sind gemäß einer Anzahlichte η_β über das Wandvolumen ausgeschmiert. Das i-te Atom des Typs α im Abstand $z_{i\alpha}$ wechselwirkt mit der Wand über:

$$U_{9-3}(z_{i\alpha}) = \sum_{\beta} \frac{2\pi}{3} \eta_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{z_{i\alpha}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{z_{i\alpha}} \right)^3 \right] \quad (4.22)$$

ϵ und σ sind die bekannten Lennard-Jones-Parameter. Weitere Einzelheiten zu Simulationen mit 9-3-Adsorptionspotential finden sich in Kapitel IV.e von [Hentschke et al., 2004], woher auch die Gleichung 4.22 stammt. Es sei bemerkt, dass durch die Silicaschicht vor den Wänden und der Verwendung eines Cut-Off-Radiuses defakto keine Wechselwirkungen der beweglichen Teilchen mit den Wänden stattfinden. Sie dienen in unserem Fall lediglich dazu 2D-Randbedingungen einzuführen.

Kapitel 5.

MD-Simulationen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der MD-Simulationen der in Kapitel 3 besprochenen Grenzflächen in silicagefüllten Elastomernetzwerken vorgestellt. Die Grenzflächen gliedern sich in die G1-Grenzfläche zwischen zwei unbedeckten planaren Oberflächen β -Crystobalit, die G2-Grenzfläche, wo die Oberfläche aus G1 mit verschiedenen Haftvermittlern besetzt ist und die G3-Grenzfläche, die außerdem einen Ausschnitt Polymermatrix zwischen den Oberflächen aus G1 und G2 einschließt.

Zuvor jedoch einige allgemeine Bemerkungen zu den Systemen. Zum einen wollen wir kurz auf eine Analysemethode - die Potenzialkurven - eingehen, welche für die G1- und G2-Grenzflächen eine zentrale Position einnimmt, zum anderen wollen wir die Notwendigkeit unterschiedlicher Systemgrößen diskutieren.

5.1. Allgemeine Bemerkungen zu den simulierten Systemen

5.1.1. Potenzialkurven

Mit Potenzialkurven ist in dieser Arbeit die Auftragung der potentiellen Energie des Systems gegen den Abstand der Oberflächen gemeint. Als ein Maß für den Abstand dient hier die Länge der Simulationsbox in z-Richtung, wobei die Rückseiten der kristallinen Oberflächen an den Boxwänden anliegen. Dieses vorerst unintuitive Maß für den Abstand der Oberflächen ist dem Umstand geschuldet, dass die Oberflächen mit beweglichen Teilchen besetzt sind und so eine Abstandsdefinition an der *Vorderkante* der Oberfläche schwierig machen. Die Atome hinter der Oberfläche werden jedoch festgehalten und eignen sich daher besser für eine Abstandsdefinition. Die Dicke der Silica-Schicht beträgt pro Seite etwa 1.1 nm. Zieht man von den Abstandswerten der Potenzialkurven also 2.2 nm ab, erhält man in etwa den Abstand der Oberflächen.

Der typische Verlauf einer solchen Kurve ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Bei großem Abstand der Oberflächen ist die Steigung der Potenzialkurve nahe Null; die Oberflächen üben kaum Kraft aufeinander aus. Wird der Abstand kleiner, beginnt die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Dispersionsanziehung, welche ein flaches Minimum

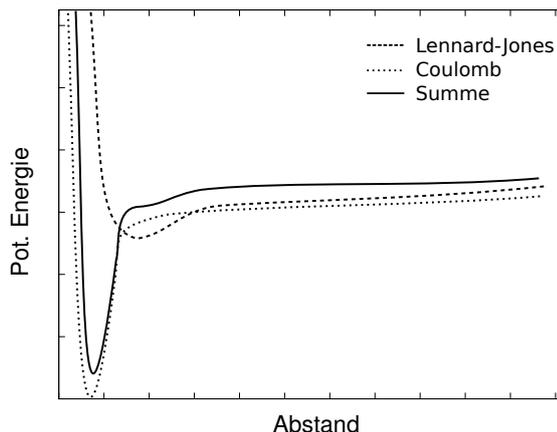


Abbildung 5.1.: Schematische Zeichnung einer typischen Potenzialkurve. Die potentielle Energie ist gegen den Abstand der Oberflächen aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt die Summe der gestrichelten Lennard-Jones-Wechselwirkung und der gepunkteten Coulomb-Wechselwirkung dar. Bei geringem Abstand der Oberflächen hat die potentielle Energie ein spitzes Minimum. Dieses geht bei größeren Abständen in ein flaches Minimum über.

aufweist. Bei noch kleineren Abständen überwiegt die elektrostatische Wechselwirkung und übt eine starke anziehende Kraft auf die Oberflächen aus. Bei sehr kleinen Abständen stoßen sich die Oberflächen wieder ab, da die Teilchen sich nicht weiter ausweichen können, miteinander kollidieren und Teilchen gleicher Ladung sich nahe kommen.

Um eine solche Kurve aufzunehmen, wird eine Simulationsbox erstellt, in der sich die Oberflächen in z -Richtung gegenüberstehen (vgl. Abbildung 5.2 (a)). Begonnen wird bei großen Abständen der Oberflächen, welche dann für die Aufnahme einer kompletten Kurve einmal zusammen und wieder auseinander geschoben werden.

Die Startkonfiguration ist eventuell noch nicht im Gleichgewicht und wird mittels der Steepest-Descend-Methode energieminiert¹ und einer MD-Simulation von 10^4 bis 10^5 Zeitschritten von je 0.001 Picosekunden equilibriert. Dann wird ein MD-Lauf gestartet, der typischerweise 10^4 Zeitschritte je 0.001 Picosekunden lang ist. Er dient dazu die potentielle Energie des Systems zu messen, welche über die Zeitschritte gemittelt wird².

Nun wird der Abstand der Oberflächen um einen bestimmten Betrag geändert. Bevor wieder ein MD-Lauf zur Energiemessung gestartet wird, wird das System wieder ins

¹Die Simulationsparameter für die Energieminimierung mittels Steepest-Descend werden in der Datei em.mdp festgesetzt und können dort nachgesehen werden. Wenn nicht anders erwähnt, betragen sie: Schrittweite 0.01 nm und Toleranz $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}}$

²Die Energie wird alle 100 Zeitschritte ausgeschrieben. Die interne Berechnung der Energiemittelwerte und deren Fluktuationen ist aber auf den Zeitschritt genau.

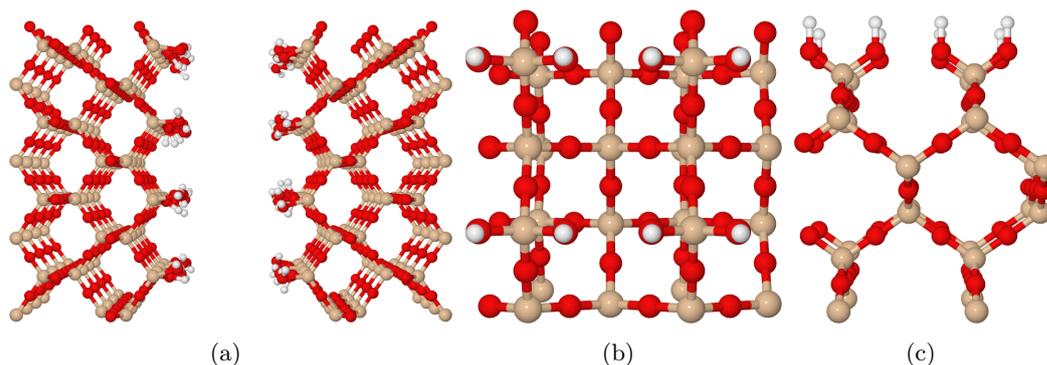


Abbildung 5.2.: Visualisierung der Grenzfläche G1: (a) Zwei planparallele Oberflächen der 100-Ebene von β -Cristobalit stehen sich gegenüber. (b) Ein Ausschnitt der Silicaoberfläche mit Blick entlang der z-Achse ($0.8 \text{ nm} \times 0.8 \text{ nm}$) und (c) von der Seite mit Blick entlang der x-Achse ($0.8 \text{ nm} \times 1.1 \text{ nm}$).

Gleichgewicht gebracht. Hierzu werden abwechselnd die Steepest-Descend-Methode zur Energieminimierung und eine kurze MD-Simulation von 10 Zeitschritten (fünf bis zehn Mal hintereinander) und dann dasselbe mit 100 Zeitschritten durchgeführt (wieder fünf bis zehn Mal). Sollten durch die Verschiebung *Close-Contacts*³ entstanden sein, wurden sie durch dieses Vorgehen beseitigt.

Die Verrückung der Oberflächen bei großen Abständen ist unkritisch und kann in Schrittweiten von 5 \AA oder mehr erfolgen. Alle Teilchen auf einer Seite der Simulationsbox werden mit verschoben. Stehen sich die Oberflächen jedoch schon sehr nahe, besteht durch die Verrückung der Teilchen eine große Gefahr von *Close-Contacts* zwischen Teilchen von gegenüberliegenden Seiten. Daher wird bei kleinen Abständen nur noch um 0.1 \AA verrückt. Außerdem werden nicht mehr alle Teilchen einer Seite verschoben, sondern nur noch die Silica-Oberflächen. Die eventuell auf der Oberfläche sitzenden Silane werden bei kleinen Abständen nicht mehr aktiv mitverschoben. Dadurch, dass die Silane kovalent an die Oberfläche gebunden sind, werden die Bindungen beim Verrücken gestaucht, was bei den Energieminimierungsschritten für eine indirekte Silanverschiebung sorgt. Die niedrige Schrittweite und die indirekte Silanverschiebung sorgen dafür, dass die eventuelle Erhöhung der potentiellen Energie nicht zu sprunghaft wird⁴.

Der Abstand (in unserem Abstandsmaß abhängig vom System zwischen 22 \AA und 26 \AA), ab dem die Oberflächen wieder auseinander geschoben werden, wird über ein Energiekriterium bestimmt. Typischerweise wird das Zusammenschieben gestoppt, wenn die potentielle Energie einen Wert von $10^4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erreicht hat.

³siehe Glossar

⁴Letztendlich ist dies wieder ein Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit. In den steilen Bereichen der Potenzialkurve möchte man möglichst kleinschrittig vorgehen, jedoch benötigt jeder Schritt 10^4 MD-Zeitschritte.

Mittelwert der Energie Um zu testen, ob 10^4 Zeitschritte (je 0.001 Picosekunden) ausreichen, um einen aussagekräftigen Wert für die potenzielle Energie zu erlangen, wurde für vier verschiedene Systeme eine Kurve mit 100 ps (10^5 MD-Zeitschritte) und eine mit 10 ps (10^4 MD-Zeitschritte) je Energiemittelwert aufgenommen. Die Kurven #1 bis #4 stammen von simulierten G2-Grenzflächen mit AS03 bedeckt in der Konzentration $0.61 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$. Die Silanmoleküle sind jeweils unterschiedlich auf der Oberfläche verteilt. Die Kurven #2 sind um 0.6 nm, die Kurven #3 sind um 1.2 nm und die Kurven #4 sind um 1.8 nm der besseren Übersicht wegen auf der x-Achse verschoben. Die Kurven #5 stammen aus Simulationen der G2-Grenzfläche, die zur Hälfte mit MP bedeckt ist. MP ist das bei weitem längste Silanmolekül und sollte daher den größten "Zeitbedarf" haben. Es wurde eine Kurve mit 50 ps ($5 * 10^4$ MD-Zeitschritte) und eine mit 10 ps (10^4 MD-Zeitschritte) je Energiemittelwert aufgenommen. Die Ergebnisse aller Kurven sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Kurven liegen paarweise gut übereinander, so dass 10^4 MD-Zeitschritte für einen aussagekräftigen Energiemittelwert auszureichen scheinen.

Verschobene Kurven In vielen Diagrammen dieser Arbeit werden die Potenzialkurven auf der x-Achse verschoben dargestellt. Dies dient lediglich der besseren Lesbarkeit und Übersicht. Dieses "Auseinanderziehen" der Kurven ist dadurch gekennzeichnet, dass die Silankonzentration in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an der oberen Kante stehen. Außerdem werden die Kurven zum besseren Vergleich der Form und Tiefe ihrer Minima auf der y-Achse verschoben und zwar derart, dass die potentielle Energie Null für große Abstände gesetzt wird. Die Vorgehensweise wird in Abschnitt 5.3.2 detailliert beschrieben. Es geht bei den Potenzialkurven also weniger um deren absoluten Wert, als mehr um die Form der Kurve.

5.1.2. Systemgrößen und -geometrie

Die Potenzialkurven dieser Arbeit wurden mittels verschieden großer Simulationsboxen erstellt. Um den Rechenaufwand gering zu halten, wählen wir das System so klein wie möglich. Größere Simulationsboxen sind notwendig, um *Finite-Size-Effekte* zu vermeiden (siehe auch Abschnitt 5.2.1), aber hauptsächlich um niedrige Silankonzentrationen simulieren zu können.

Bei allen Systemen der Grenzflächen G1, G2 und G3 zeigt der Normalenvektor der Oberflächen (welche sich planparallel gegenüberstehen, vgl. Abb. 5.2) in z-Richtung. Die Kantenlänge der Simulationsbox in dieser Richtung hängt vor allem davon ab, was sich zwischen den Oberflächen befindet. Aufgrund der rechenaufwändigen Coulomb-Wechselwirkung⁵ soll die Box möglichst kurz sein. Die Boxkanten in x- und

⁵Der Rechenaufwand zur Bestimmung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung hängt von der Größe der Simulationsbox ab. Kleine Simulationsboxen sind bezüglich Rechenaufwand günstiger.

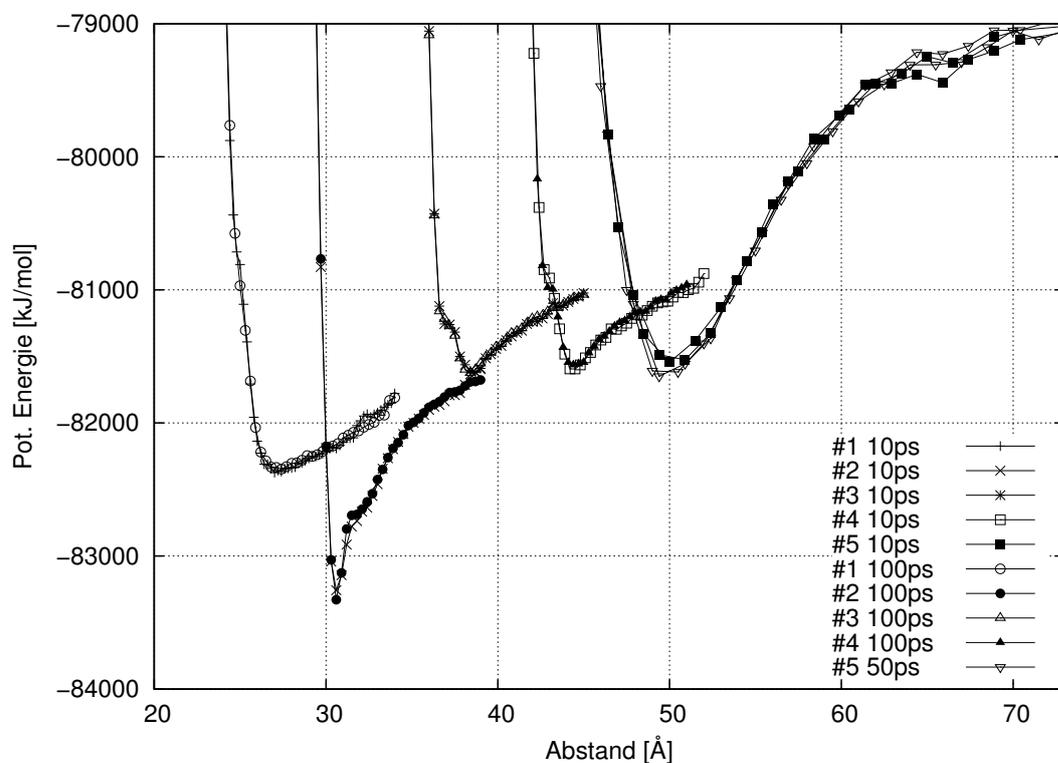


Abbildung 5.3.: Um zu testen, wie viele Zeitschritte notwendig sind für einen aussagekräftigen Mittelwert der Energie zu einem bestimmten Abstand, wurden Potenzialkurven von fünf Systemen, die Kurven #1 bis #4 jeweils mit 10 ps und 100 ps pro Energiemittelwert (ein Energiemittelwert ist ein Datenpunkt der Kurve) und die Kurven #5 mit 50 ps und mit 10 ps pro Energiemittelwert, simuliert. Die #1 bis #4 sind Simulationen mit AS03 bedeckten Oberflächen in der Konzentration $0.61 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, #5 ist mit MP zur Hälfte bedeckt. Die Kurven liegen paarweise gut übereinander, so dass 10^4 MD-Zeitschritte als ausreichend angenommen werden. Die Kurven #2 bis #4 wurden zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Der Abstand beim Potenzialminimum ist hier daher nicht ablesbar.

y-Richtung sind gleich lang. Sie hängen vor allem von der gewünschten Silankonzentration ab. Niedrige Konzentrationen oder kleinschrittige Konzentrationsreihen erfordern große Oberflächen. Vier Kantenlängen werden typischerweise simuliert:

Name	Länge [nm]	Konzentrationen [$\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$]	Schrittweite [$\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$]
Klein	2.025	0.244 - 1.951	0.244
Mittel	4.05	0.061 - 1.951	0.061
Groß	6.075	0.027 - 1.951	0.027
Riesig	8.1	0.015 - 1.951	0.015

Tabelle 5.1.: Übersicht der simulierten Systemgrößen

Diese Kantenlängen sind ein Vielfaches der Einheitszelle der β -cristobaliten Struktur der Oberfläche. Bezogen auf die kleine Box, sind die anderen Boxen vier, neun und sechzehn mal so groß im Querschnitt durch die xy-Ebene. Die Dimension der kleinen Box ergibt sich aus dem gewählten Cut-Off von 0.9 nm. Aufgrund der Minimum-Image-Convention darf keine Boxkante kürzer als der zweifache Cut-Off Radius sein, da sonst Teilchen mit sich selbst in Wechselwirkung treten können. Aus der gleichen Überlegung ergibt sich auch die Dicke der Silica-Schicht von jeweils ca. 1 nm. Liegen die beiden Oberflächen direkt voreinander, ist die Simulationsbox mit etwa 2 nm noch größer als der zweifache Cut-Off Radius.

5.2. G1-Grenzfläche

Das G1-System modelliert die Grenzfläche zwischen zwei planparallelen Oberflächen aus Silica. Die Oberflächen sind mit geminalen OH-Gruppen bedeckt. Dieses Modell bildet die Silica-Silica-Wechselwirkung, wie sie zwischen zwei Silica-Primärpartikeln oder Silica-Aggregaten in gefüllten Elastomeren vorkommt, ab. Wie in den Kapiteln 1 und 2 beschrieben steht diese Grenzfläche zusammen mit der G2-Grenzfläche in Verdacht für den Payne-Effekt verantwortlich zu sein. Ziel der Simulation der G1 ist es, abzuschätzen, welche Energie (Tiefe des Minimums der Potenzialkurve) und welche Kraft (Steigung der Potenzialkurve um das Minimum herum) notwendig sind, um zwei Silica-Oberflächen voneinander zu trennen. Um die Silica-Silica- und Silica-Silan-Silica-Grenzfläche ursächlich für den Payne-Effekt zu erklären, sollten die Potenzialkurven der G1 und G2 Diskontinuitäten oder Unstetigkeiten aufweisen. Zuvor sollen jedoch noch einige Test-Simulationen das Computermodell auf Konsistenz prüfen.

5.2.1. Test der G1-Grenzfläche

Größenabhängigkeit des Systems Sogenannte *Finite-Size-Effekte*⁶ stellen häufig ein Problem bei Computersimulationen dar.

Um zu überprüfen, ob die Form der Potenzialkurven von der Größe des Systems abhängt, wurden vier Simulationsboxen der G1-Grenzfläche erstellt, welche in der x- und y-Richtung Kantenlängen von 2.025 nm (klein), 4.05 nm (mittel), 6.075 nm (groß), 8.1 nm (riesig) aufweisen, und Potenzialkurven aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Potenzialkurven werden durch ihren Größenfaktor geteilt. Liegen die Kurven übereinander, skaliert die gesamte potenzielle Energie des Systems linear mit der Größe der Oberfläche und es gibt keine *Finite-Size-Effekte*. In der vergrößerten Ansicht ist zu sehen, dass die Kurve des mittleren Systems und die des kleinen Systems am meisten voneinander abweichen, nämlich um etwas weniger als $50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Bezogen auf die Tiefe des Minimums, von etwa $500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, ergibt sich eine Abweichung von ca. 10% im schlechtesten Fall. Es ist somit legitim von einer linearen Größenskalisierung auszugehen.

Ladungsverteilung auf der Silica-Oberfläche Die Ladungsverteilung auf der Silica-Oberfläche ist ausschlaggebend für die Form der Coulomb-Energie-vs-Abstand-Kurve. Diese wiederum bestimmt entscheidend die Form der gesamten Potenzialkurve und sorgt für das *spitze Minimum* der Potenzialkurve. In Abschnitt 3.4.2 wurde die Methode zur Bestimmung der Ladungsverteilung bereits diskutiert. An dieser Stelle soll getestet werden, wie sich eine Änderung in der Ladungsverteilung auf die Potenzialkurven der G1-Grenzfläche auswirkt. Es ist von vornherein nicht auszuschließen, dass eine Ladungsverteilung, die mit einer anderen Methode bestimmt wird, eine gänzlich andere Kurvenform ergibt.

Für die Vergleichs-Ladungsverteilung wurde ein Ausschnitt der β -cristobalit Oberfläche mittels der Software Crystalmaker[®] Version 8.5.3 erstellt und in Spartan '08[®] importiert. Die Ladungsverteilung wurde mit der ESP-Methode auf Basis der Möller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung bestimmt (MP2) und aus dem Programm-Output die elektrostatische Ladung der einzelnen Teilchen abgelesen. Die Verteilung der Partialladungen auf der Oberfläche sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Die entsprechende Input-Datei für Gromacs (ffIsoSil.rtp) wurde an die neue Ladungsverteilung angepasst. Die im kleinen System aufgenommenen Potenzialkurven auf Basis der AM1 und MP2 Ladungsverteilung werden in Abbildung 5.6 verglichen.

Die Potenzialkurven zeigen beide das charakteristische *spitze Minimum* bei kleinem Abstand der Oberflächen. Bei großen Abständen verlaufen die Kurven nahezu gleich. Bei kleinen Abständen unterscheiden sich die Kurven jedoch im Detail. Die MP2 parametrisierte Kurve weist ein tieferes und spitzeres Minimum als die AM1 parametrisierte Kurve auf. Außerdem ist das Minimum um etwa 0.1 nm nach rechts

⁶siehe Glossar

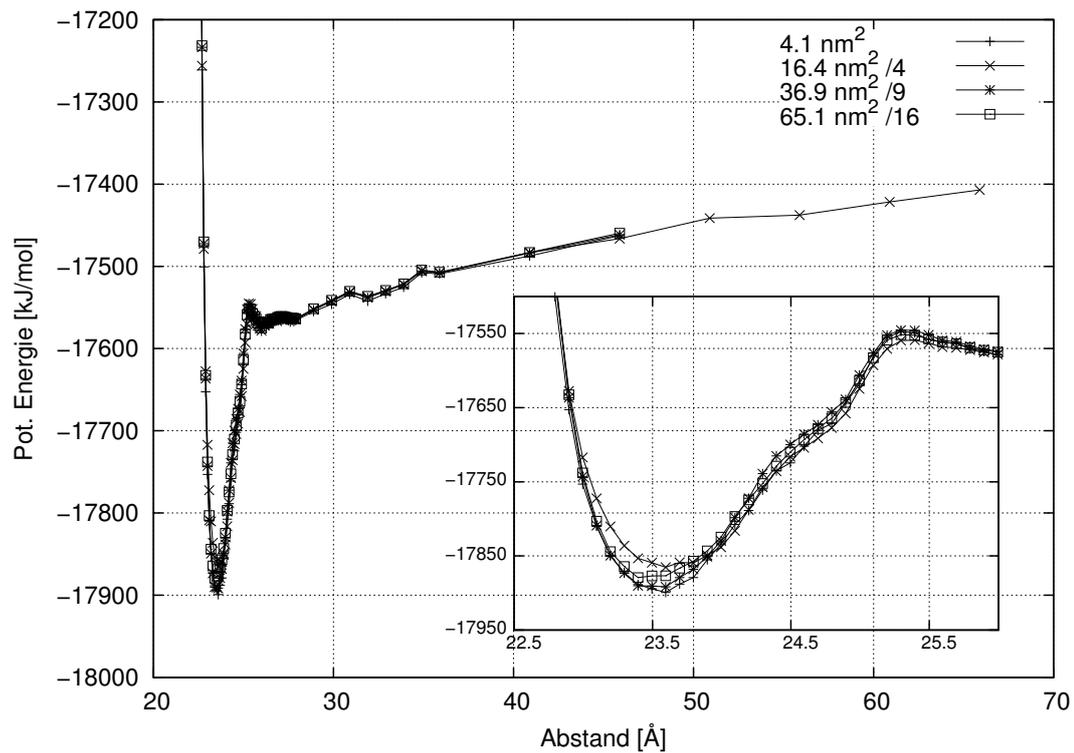


Abbildung 5.4.: Potenzialkurve der G1-Grenzfläche für alle Systemgrößen mit dem Größenfaktor normiert. Die Skalierung der potenziellen Energie mit der Oberflächengröße kann als linear angenommen werden. In der vergrößerten Ansicht weichen die Kurven um maximal $50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ voneinander ab. Bezogen auf die Tiefe des Minimums, von etwa $500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, ergibt sich eine Abweichung von etwa 10%. Die Kurven sind auf der y-Achse nicht auf Null-Niveau verschoben. Die Tiefe des spitzen Minimums beträgt etwa $350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

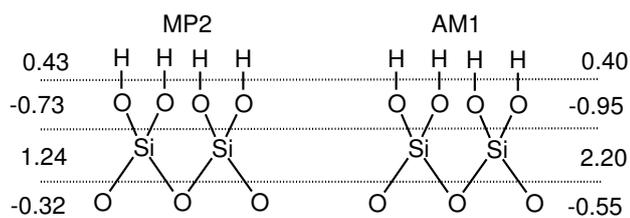


Abbildung 5.5.: Die Verteilung der elektrostatischen Partialladungen auf der Silica-Oberfläche wurden auf Basis der semiempirischen AM1 Methode und der störungstheoretischen Möller-Plesset Methode 2. Ordnung (MP2) bestimmt. Die AM1 Methode erzeugt eine polarere Oberfläche als die MP2 Methode.

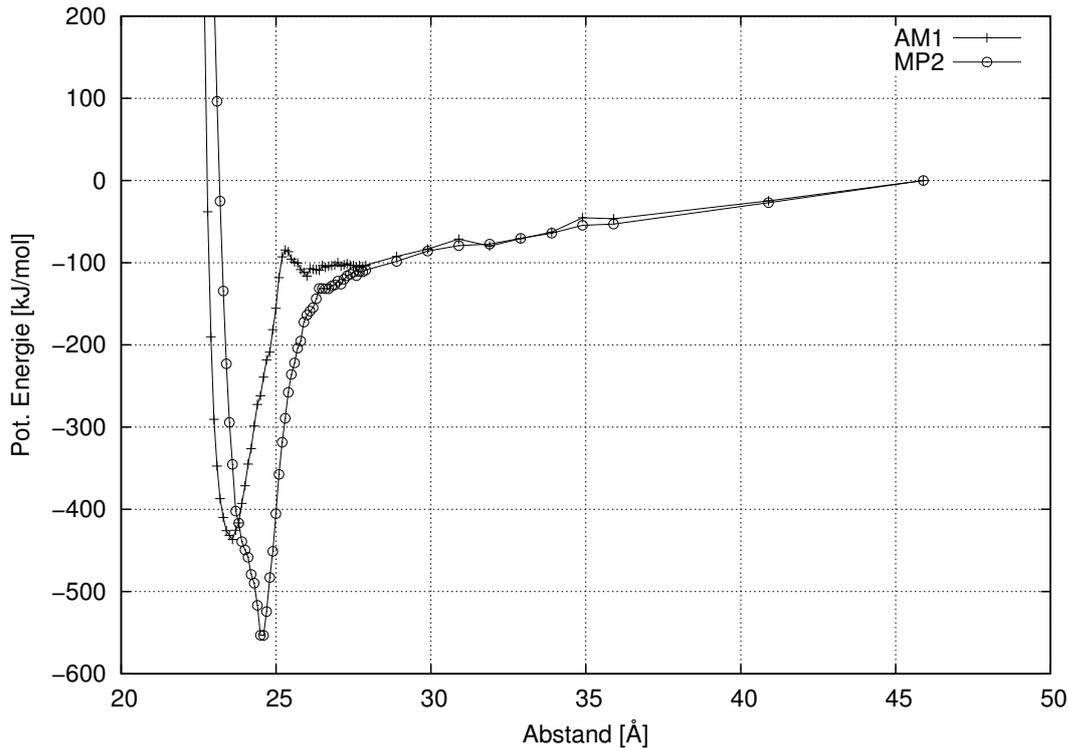


Abbildung 5.6.: Um zu testen, welchen Einfluss die Methode zur Bestimmung der Ladungsverteilung auf die Potenzialkurven hat, wurde neben der sonst verwendeten AM1 Methode eine Ladungsverteilungsbestimmung auf Basis der Möller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung mittels der Software Spartan '08[®] durchgeführt. Für die beiden Ladungsverteilungen wurden Potenzialkurven der G1-Grenzfläche aufgenommen. Die resultierenden Kurven zeigen beide das charakteristische *spitze Minimum*, unterscheiden sich jedoch im Detail.

verschoben und etwas breiter. Die Kraft, die benötigt wird, um zwei Oberflächen auseinander zu ziehen, leitet sich aus der Steigung der Potenzialkurve ab. Der Anstieg auf der rechten Seite des spitzen Minimums beider Kurven ist ähnlich.

Fazit des Vergleichs der Ladungsverteilungen: Beide Ladungsverteilungen erzeugen Kurven ähnlicher Form. Auch wenn sich die spitzen Minima der Potenzialkurven in Tiefe und Breite unterscheiden, kann keine der Verteilungen als die bessere ausgemacht werden.

Betrachtung des Minimums Die Energie, die notwendig ist um zwei Oberflächen aus Material 1 und Material 2 zwischen denen sich das Medium 3 befindet voneinander zu trennen, lässt sich mit der Hamaker-Konstante a_H abschätzen. Diese lässt sich aus der Lifshitz Theorie [Lifshitz, 1956] wie folgt berechnen:

$$A_H \approx \frac{3}{4} k_b T \cdot \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \cdot \frac{(n_1^2 - n_3^2) \cdot (n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} \cdot \sqrt{n_2^2 + n_3^2} \cdot (\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})} \quad (5.1)$$

Hier ist ϵ die statische dielektrische Konstante, n der Brechungsindex im sichtbaren Frequenzbereich und ν_e die charakteristische Absorptionsfrequenz im UV Bereich, die bei dieser Formel für alle drei Materialien/Medien als gleich angenommen wird. Die Indizes 1, 2 und 3 bezeichnen Material 1, Material 2 bzw. das Medium 3 dazwischen. Bei dieser Berechnung werden die folgenden Näherungen angewendet: Die atomare Struktur der Materie ist vernachlässigt. Die beiden Platten werden aus einem kontinuierlichen Material bestehend angenommen mit Bulk-Eigenschaften wie der dielektrischen Leitfähigkeit und Brechnungsindex. Die dielektrische Leitfähigkeit ersetzt dabei die molekulare Polarisierbarkeit. Sie wird als zeitunabhängig angenommen.

Bergström [Bergström, 1997] hat dielektrische Eigenschaften verschiedener inorganischer Materialien gemessen und über die Formel 5.1 die Hamaker-Konstanten errechnet. Die Werte für SiO_2 in Quartz und amorpher Form sind in Tabelle 5.2 zusammengetragen.

Über die Formel 5.2 von Hamaker kann nun die Energie (Van der Waals Wechselwirkung) berechnet werden, die benötigt wird um zwei quadratische Platten der Kantenlänge L aus dem Gleichgewichtsabstand h_0 auseinander zu ziehen:

$$w = \frac{A_H L^2}{12\pi h_0^2} \quad (5.2)$$

Abbildung 5.7 zeigt die Energie w , die benötigt wird, um die G1-Oberflächen der kleinen Simulationsbox nach Formel 5.2 auseinander zu ziehen für verschiedene Gleichgewichtsabstände. Aus Abbildung 5.4 lesen wir die Distanz der Platten beim Energieminimum von etwa $(23.5 - 22) \text{ \AA} = 1.5 \text{ \AA}$ ab (beachte Abschnitt 5.1.1). Die zugehörige Energie lesen wir für SiO_2 (Quartz) als $250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ab, was der Hälfte der Minimumtiefe aus Abbildung 5.4 entspricht. Wie bereits diskutiert, ist der Abstand der Oberflächen nicht scharf definierbar. Er geht quadratisch in die berechnete Energie ein, womit deren Abschätzung recht grob wird. Zudem kommen zu der Van der Waals Wechselwirkung noch weitere Beiträge zur Energie, wie Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen der Oberflächen, so dass ein niedrigerer Wert der berechneten im Gegensatz zur simulierten Energie durchaus sinnvoll erscheint. Zusammen mit den oben erwähnten Näherungen der Lifshitz-Theorie und unter Beachtung der unterschiedlichen Formen der Potenzialverläufe der nach Hamaker berechneten und simulierten Kurven halten wir fest, dass die simulierten Werte verglichen mit den berechneten größenordnungsmäßig in einem "vernünftigen" Bereich liegen.

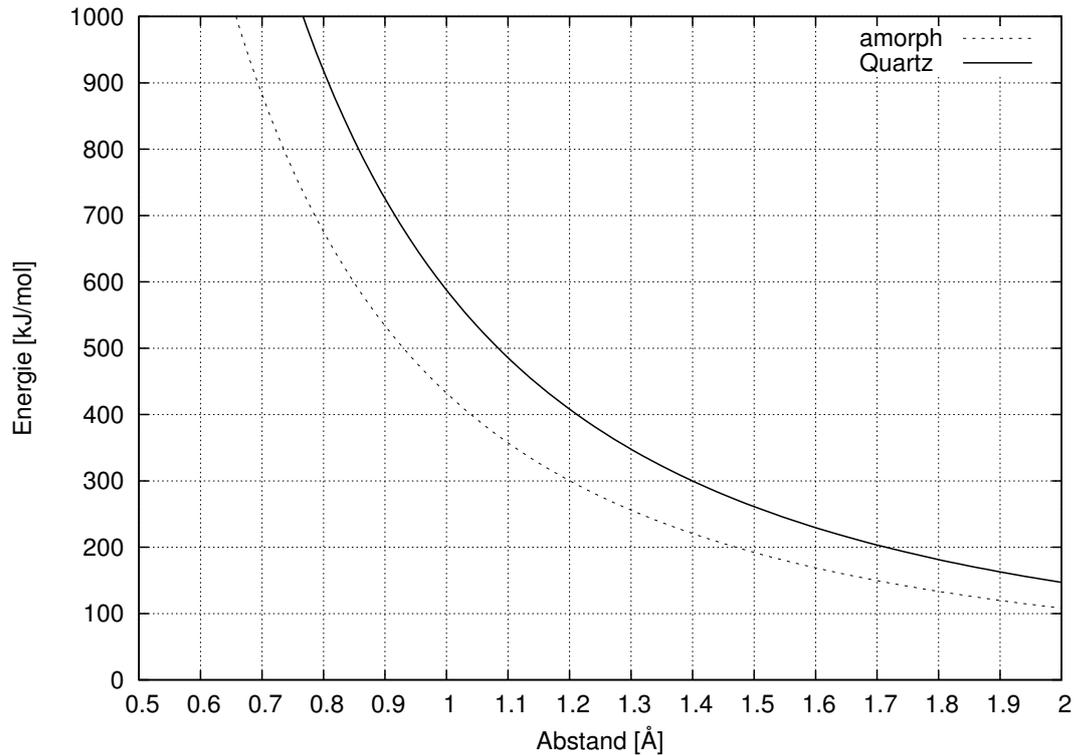


Abbildung 5.7.: Nach Formel 5.2 berechnete Energie zwischen zwei 4.1 nm^2 großen SiO_2 Platten (G1 kleine Simulationsbox) mit Hamaker-Konstanten für Quartz und amorphes Silica aus Tabelle 5.2.

Material	ϵ	n	$\nu [10^{15}\text{Hz}]$	$A_H [10^{-20}\text{J}]$
SiO_2 (Quartz)	4.29	1.536	0.323	8.97
Silica (amorph)	3.82	1.448	0.324	6.60

Tabelle 5.2.: ϵ : Statische dielektrische Konstante, n : Brechungsindex im sichtbaren Frequenzbereich, ν : Charakteristische Absorptionsfrequenz im UV Bereich, A_H : Hamaker Konstante in Vakuum ($\epsilon_3 = 1$, $n_3 = 1$) nach Gleichung 5.1 berechnet. Die Werte stammen von Bergström [Bergström, 1997]

5.3. G2-Grenzfläche

Das G2-System modelliert die Grenzfläche zweier silanbesetzter Oberflächen von Silica. Wir wollen herausfinden welche Menge eines bestimmten Silanes notwendig ist, um die Oberfläche zu hydrophobieren. Wie in Abschnitt 3.5 diskutiert, gehen wir davon aus, dass mit 2 Silanmolekülen pro nm^2 die Silica-Oberfläche vollständig bedeckt ist. Die übrigen OH-Gruppen können aufgrund von sterischen Hinderungen nicht weiter umgesetzt werden. Diese Situation bezeichnen wir als vollständige Silanisierung der Silica-Oberfläche. Im Gegensatz dazu können bei vollständiger Hydrophobierung noch Plätze an der Oberfläche frei sein. Es könnte aber auch der Fall auftreten, dass obwohl alle Plätze mit Silanen besetzt sind (vollständige Silanisierung) die Oberflächen nicht hydrophobiert sind.

Zu diesem Zweck nehmen wir für verschieden besetzte Oberflächen Potenzialkurven auf. Aus der Form der Potenzialkurven schließen wir, ob die Oberfläche hydrophobiert ist. Besitzt die Potenzialkurve ein *spitzes Minimum* (vergleiche Abschnitt 5.1.1) sind die Oberflächen nicht gegenseitig abgeschirmt. Ist kein *spitzes Minimum* vorhanden gehen wir von einer hydrophobierten Oberfläche aus.

Bevor wir jedoch zu den Silankonzentrationsstudien kommen, wollen wir das G2-Modell testen.

5.3.1. Test der G2-Grenzfläche

Ladungsverteilungen Wie schon bei der G1-Grenzfläche geschehen (vergleiche Abschnitt 5.2.1), testen wir die Ergebnisse zweier unterschiedlicher Methoden die Partialladungen auf der Silica-Oberfläche zu verteilen. Die Frage, der wir nachgehen wollen, lautet, ob die unterschiedlichen Ladungsverteilungen zu unterschiedlichen Ergebnissen für die G2-Systeme führen. Die Ladungsverteilungen sind Abbildung 5.5 zu entnehmen.

Die Abbildungen 5.8 und 5.9 zeigen die Simulationsergebnisse für Silankonzentrationsreihen von AS03 und AS16. Diese beiden Silane wurden ausgewählt, weil sie das kürzeste und längste simulierte Alkylsilan sind. Die Kurven sind wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben der Übersicht wegen auseinander gezogen. Die Kurve ganz links entspricht einem Silan auf 16.40 nm^2 (mittlere Boxgröße). Bei jeder um 0.6 nm weiter nach rechts verschobenen Kurve kommt ein Silanmolekül dazu, so dass eine Schrittweite der Silankonzentration von $0.061 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ realisiert wurde. Die Kurven sind nicht auf Null-Niveau gebracht, sondern stellen die "Rohdaten" des Simulations-Outputs dar. Die Achsenausschnitte sind für die AM1 und MP2 Ergebnisse jeweils gleich groß, jedoch auf der y-Achse verschoben. Die Minimumstiefen sind so direkt vergleichbar.

Betrachtet man die Form der Kurven, so zeigen sich bei allen Abbildungen Kurven mit einem *spitzen Minimum*, welches ab einer bestimmten Silankonzentration auf

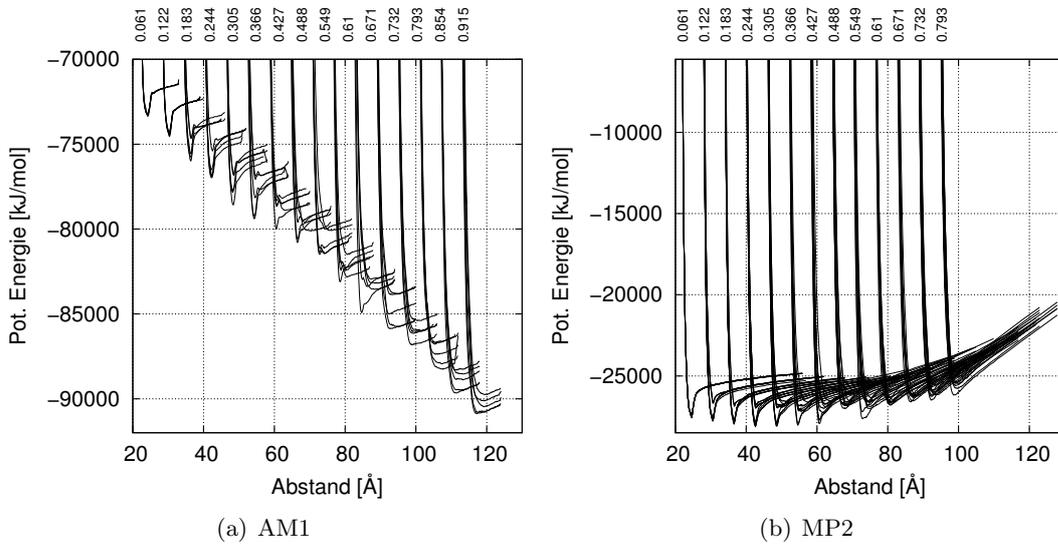


Abbildung 5.8.: AS03 Silankonzentrationsreihe. Die Ladungsverteilung der Oberfläche wurde auf Basis der AM1 (a) und der MP2 (b) bestimmt.

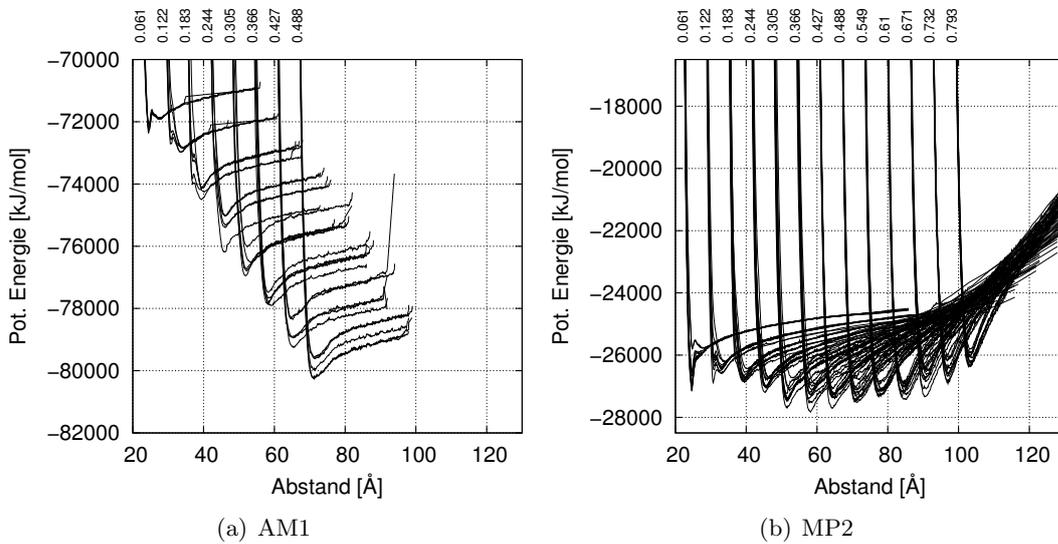


Abbildung 5.9.: AS16 Silankonzentrationsreihe. Die Ladungsverteilung der Oberfläche wurde auf Basis der AM1 (a) und der MP2 (b) bestimmt.

der Silica-Oberfläche verschwindet. Bei AS03 mit der AM1 Ladungsverteilung verschwindet das *spitze Minimum* nach der elften Kurve, also bei einer Bedeckung von $0.69 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$. Die MP2 Ladungsverteilung lässt das *spitze Minimum* nach der neunten Kurve, also bei einer Bedeckung von $0.55 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, verschwinden. Bei AS16 mit der AM1 parametrisierten Oberflächenladung ist nach der dritten Kurve, was einer Bedeckung von $0.18 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ entspricht, kein *spitzes Minimum* mehr zu erkennen. Bei der MP2 Methode ist es nach der zweiten Kurve verschwunden, also bei einer Bedeckung von $0.12 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$. Die beiden Werte der MP2 Methode liegen damit jeweils unter den Werten der AM1 Methode.

Für die weiteren Betrachtungen wird die ESP-Methode auf Basis der AM1 Methode zur Bestimmung der Ladungsverteilung verwendet. Das relevante Ergebnis der Simulationen, das Verschwinden des *spitzen Minimums*, liegt bei den beiden Methoden nahe beieinander. Die AM1 Methode ist jedoch bei weitem nicht so rechenintensiv, wie die MP2 Methode und erhält daher den Vorzug.

Auffällig ist, dass die Kurven bei der AM1 Methode bei steigender Bedeckung sich zur tieferen potentiellen Energie verschieben, die MP2 Methode dagegen einen steileren Anstieg der Kurven bei großem Abstand der Oberflächen erzeugt. Auf ersteres wollen wir im folgenden Abschnitt eingehen.

5.3.2. Mittelwertkurve und Fehlerbetrachtung

Wir möchten den statistischen Fehler der Potenzialkurven abschätzen. Für die Potenzialkurve eines Bedeckungsgrades werden zwischen fünf und zehn einzelne Kurven simuliert aus denen die Gesamtkurve gemittelt wird. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich dadurch, dass die Silane verschieden (zufällig) auf der Oberfläche platziert wurden, wodurch die Einzelkurven auf der y-Achse gegeneinander verschoben sein können, weil die Wechselwirkungen der Silane auf einer Oberfläche untereinander abhängig von den Silanabständen variieren. In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die Einzelkurven, aufgenommen von mit AS03 und AS16 besetzten Oberflächen, gezeigt. Doch auch bei Simulationen mit den anderen Testsilanen⁷ sind die Potenzialkurven bei höherer Bedeckung zu tieferer potentieller Energie verschoben.

Abbildung 5.10 zeigt die potentielle Energie bei einem Abstand der Oberflächen von 7.5 nm aufgetragen gegen den Bedeckungsgrad. Mit steigendem Bedeckungsgrad sinkt die potenzielle Energie. Sind wenige Silane auf der Oberfläche, ist die gegenseitige Wechselwirkung gering, steigt die Anzahl der Silane auf der Oberfläche weiter an, kommen zusätzlich zum Wechselwirkungsanteil des Silans mit der Oberfläche noch Anteile der Nachbar-Silane hinzu, was die potenzielle Energie offensichtlich erniedrigt. Die Streuung der Punkte ist bei mittleren Konzentrationen am höchsten, da die größere Möglichkeit der Anordnung der Silane für unterschiedliche Wechselwirkungsenergien sorgt. Bei unbesetzter und vollbesetzter Oberfläche gibt es nur eine

⁷Im Fall mittels AM1 parametrisierter Simulationen

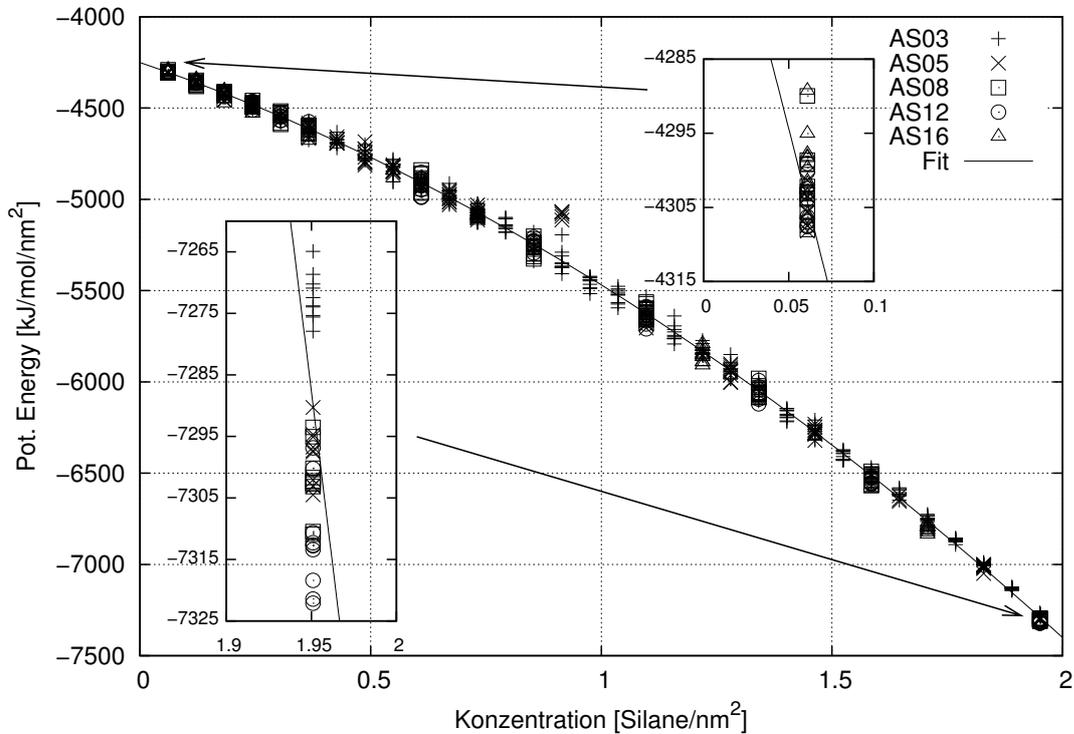


Abbildung 5.10.: Wie bei den “Rohdaten” in Abbildung 5.8 zu sehen, sind die Potenzialkurven mit steigendem Bedeckungsgrad zu tieferen potentiellen Energien hin verschoben. Für die verschiedenen Alkylsilane AS03, AS05, AS08, AS12 und AS16 zeigt diese Abbildung die potentielle Energie bei einem gewählten Oberflächenabstand von 7.5 nm aufgetragen gegen den Bedeckungsgrad. Der Abstand ist relativ groß gewählt, damit die Wechselwirkungen der beiden Oberflächen untereinander außen vor bleiben. Die durchgezogene Linie zeigt den Fit eines Polynoms zweiten Grades der Form $ax^2 + bx + c$ mit den Fitparametern $a = -356.796$, $b = -861.825$ und $c = -4250.4$. In den Kästen sind die Punkte bei niedrigster und höchster Bedeckung vergrößert dargestellt. Bei niedrigster Bedeckung liegen die Punkte nahe beieinander. Auch so bei der höchsten Bedeckung. Die Punkte sind jedoch für Silane mit steigendem Molgewicht zu negativeren Energien verschoben.

mögliche Anordnung der Silane auf der Oberfläche. Aus der Streuung der Punkte bei diesen Konzentrationen lässt sich eine erste Abschätzung für den Fehler der potentiellen Energie von $15 - 30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^2}$ tätigen. Die Energiewerte beschreiben die Wechselwirkungen, die nur auf einer der beiden Oberflächen stattfinden.

Wir sind jedoch an der Wechselwirkung der einen Oberfläche zur gegenüberliegenden interessiert. Daher werden die Potenzialkurven so verschoben, dass sie für große Abstände der Oberflächen übereinander liegen und die potenzielle Energie Null ist, bevor sie zu einer Kurve gemittelt werden. Mit diesem Verfahren ziehen wir im Prinzip die Wechselwirkungsenergie der Oberfläche mit sich selber ab und erhalten die Wechselwirkungsenergie verursacht durch die gegenüberliegenden Seite. Natürlich können bei geringer werdendem Abstand die Silane der einen Seite die Silane auf der anderen Seite in energetisch ungünstigere Positionen “drängen”. Diese Art von Selbstwechselwirkung bilden die verschobenen Potenzialkurven noch ab.

Um die Kurven auf das gleiche Niveau zu verschieben, nutzen wir die Beobachtung aus, dass die Potenzialkurven bei großen Abständen näherungsweise linear verlaufen. Wir legen eine Regressionsgerade durch diesen Bereich und bestimmen deren Steigung und y-Achsenabschnitt. Auf der Abszisse wählen wir einen Punkt aus dem Fit-Bereich, über den wir durch Einsetzen in die soeben ermittelte Geradengleichung den Wert für die Verschiebung auf der Ordinate bestimmen. Dieser Punkt ist in der Regel das Supremum des Fit-Intervalls, damit die potentielle Energie bei großem Abstand auf Null gesetzt wird. Um die Kurven auf ein einheitliches Niveau zu bringen, muss für alle Kurven der gleiche Punkt gewählt werden. Das Schema ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

Um den Fehler der gemittelten Potenzialkurve zu berechnen, betrachten wir den Fehler des Mittelwertes der einzelnen Kurven. Ein Punkt einer Simulationskurve stellt den Mittelwert der potenziellen Energie über 10^4 Zeitschritte bzw. 10 ps einer MD-Simulation dar. Der Mittelwert \bar{E} und dessen Fehler $\sigma_{\bar{E}}$ berechnen sich auf die übliche Weise⁸:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{10^4} \frac{E(t_i)}{10^4} \quad (5.3)$$

$$\sigma_{\bar{E}} = \frac{1}{\sqrt{m}} \left(\sum_{i=1}^{10^4} \frac{E(t_i)^2}{10^4} - \bar{E}^2 \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

Hier ist m in Gleichung 5.4 die Anzahl der unkorrelierten Stichproben (bzw. Messungen). Für die Abschätzung von m bestimmen wir die Korrelationszeit der Ener-

⁸Die MD-Simulations-Software Gromacs gibt den Mittelwert der Energie und dessen Fehler über das Analyseprogramm *g_energy* aus. Der berechnete Fehler ist allerdings $\sigma_{\bar{E}}^2 = \sum_{i=1}^{10^4} \frac{E(t_i)^2}{10^4} - \bar{E}^2$, also ohne den Faktor $\frac{1}{\sqrt{m}}$

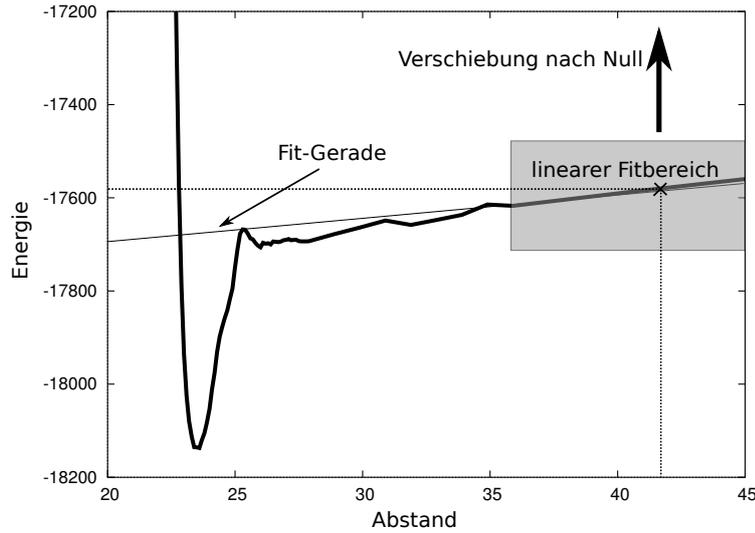


Abbildung 5.11.: Wir legen eine Regressionsgerade durch den Fitbereich und bestimmen deren Steigung und y-Achsenabschnitt. Auf der Abszisse wählen wir einen Punkt aus dem Fit-Bereich (Kreuz), über den wir durch Einsetzen in die soeben ermittelte Geradengleichung den Wert für die Verschiebung auf der Ordinate bestimmen.

gemessung. Dazu bestimmen wir die Zeit bis die Korrelationsfunktion 5.5 [Haile, 1997] auf Null abgesunken ist.

$$C(t) = \frac{\sum_{i=1}^n (E(t_i) - \bar{E}) \cdot (E(t_i + t) - \bar{E})}{\sum_{i=1}^n (E(t_i) - \bar{E})^2} \quad (5.5)$$

Abbildung 5.12 zeigt die Korrelationsfunktion der Energie für zwei unterschiedliche Systeme. In Bild (a) sind die Energie-Korrelations-Kurven von Silica-Oberflächen der *mittleren* Größe mit $0.61 \frac{\text{AS03}}{\text{nm}^2}$ besetzt bei kleinem, mittleren und großem Abstand gezeigt. Bild (b) zeigt Silica-Oberflächen *riesiger* Größe mit $0.09 \frac{\text{AS16}}{\text{nm}^2}$ besetzt ebenfalls bei kleinem, mittleren, und großem Abstand der Oberflächen. Wir stellen fest, dass die Korrelationsfunktion nicht systematisch von der Boxgröße, dem Bedeckungsgrad oder dem Abstand der Oberflächen abhängt und lesen eine Korrelationszeit von 1 ps ab. Bei 10 ps Simulationszeit bedeutet dies eine Anzahl unkorrelierter Stichproben von $m = \sqrt{n \cdot 10}$, mit n = Anzahl Potenzialkurven.

Nachdem wir nun die Art und Weise wie die Potentialkurven erstellt und deren Fehler abgeschätzt wird erläutert haben, wollen wir uns der eigentlichen Betrachtung der Kurven widmen.

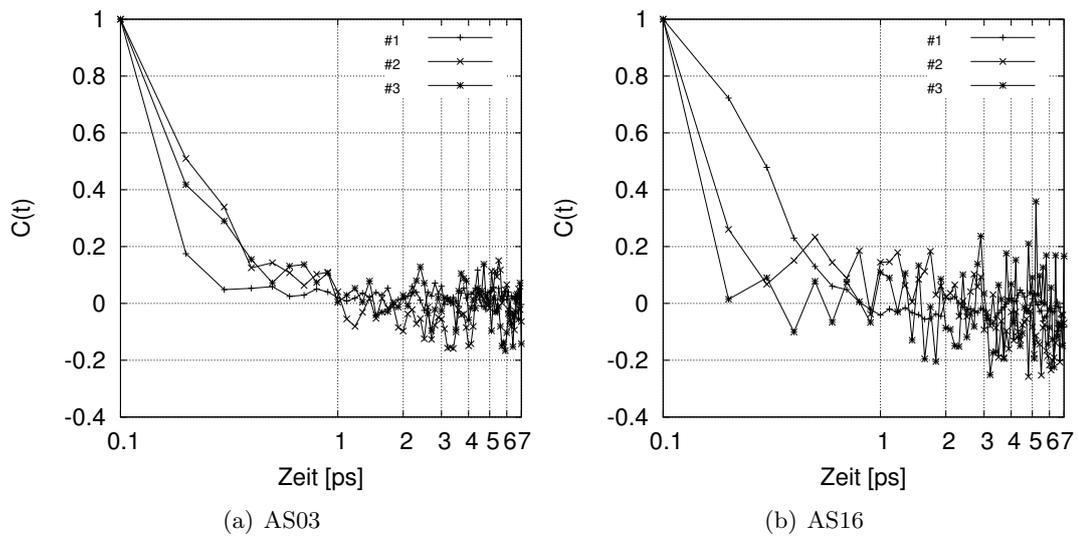


Abbildung 5.12.: Autokorrelationskurven der Energie nach Formel 5.5 unterschiedlicher Systeme. Bild (a): AS03 in mittelgroßer Box mit einer Bedeckung von $0.61 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ bei 7.59 nm (#1), 2.96 nm (#2) und 2.46 nm (#3) Abstand der Oberflächen zueinander. Bild (b): AS16 in riesig großer Box mit einer Bedeckung von $0.09 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ bei 5.10 nm (#1), 2.78 nm (#2) und 2.22 nm (#3) Abstand der Oberflächen zueinander. Wir lesen eine Korrelationszeit von 1 ps ab.

5.3.3. Simulationsreihen Silantyp und -konzentration

Für die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Alkylsilane und die bifunktionalen Haftvermittler TESPT und MP wurden Konzentrationsreihen von Labormischungen und Computersimulationen durchgeführt. Zudem wurden als Zwischenstufe von AS03 nach AS08 noch ein AS05 mit einer Fünfer-Alkylkette und von AS08 nach AS16 ein AS12 mit einer Zwölfer-Alkylkette simuliert.

5.3.4. Dynamisch-Mechanischen-Analysen mit Messfehler

Für die Silane AS03, AS08, AS16, MPTE, TESPT und MP wurden Gummimischungen mit Silan-Konzentrationsreihen erstellt. Die nachfolgende Tabelle listet die erstellten Mischungen mit den zugehörigen Silankonzentrationen⁹ auf:

Silan	Konzentrationen [Silane/nm ²]	Rezept
AS03	Ref*, 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.5	1
AS08	Ref*, 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 1.5	1
AS16	Ref*, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1	1
MPTE	Ref*, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1, 1.2	1
TESPT	Ref*	3
MP	0 0.09, 0.17, 0.21, 0.25, 0.3, 0.34, 0.43	1

*Referenzmischungen nach Rezept 3

Die TESPT-Referenzmischung und die Mischung ohne Silan wurden für mehrere Konzentrationsreihen erstellt und können daher für die Abschätzung eines Fehlers der gemessenen Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (RPA-Kurven) dienen. Die eingestellte Auslenkung weicht von der gemessenen Auslenkung ab und auch die zugehörigen Schermodule variieren. Über den Mittelwert und die Standardabweichung lassen sich die Fehlerbalken in Abbildung 5.20 berechnen. Die Fehler bei kleinen Auslenkungen sind recht groß und verringern sich bei größeren Auslenkungen. Ab einer Auslenkung von 1 % ist der Fehler der Messpunkte in einem akzeptablen Bereich unter 10 %. Bei der Auswertung der Messreihen werden bei festgelegter Auslenkung die Schermodule bei variierendem Silangehalt verglichen, also die Abstände der Kurven in verschiedenen Bereichen der x-Achse. Die Erwartung ist, dass der Schermodul bei steigendem Silangehalt sinkt. Dieses Verhalten wird aufgrund der großen Schwankungen im Schermodul bei sehr kleinen Auslenkungen im Intervall von 1 % bis 10 % Auslenkung untersucht werden. Ab 10 % Auslenkung streben die Kurven auf einen gemeinsamen Wert zu. Die Kurvenabstände sind dann nicht mehr gut zu untersuchen.

⁹Rezepte in Anhang B

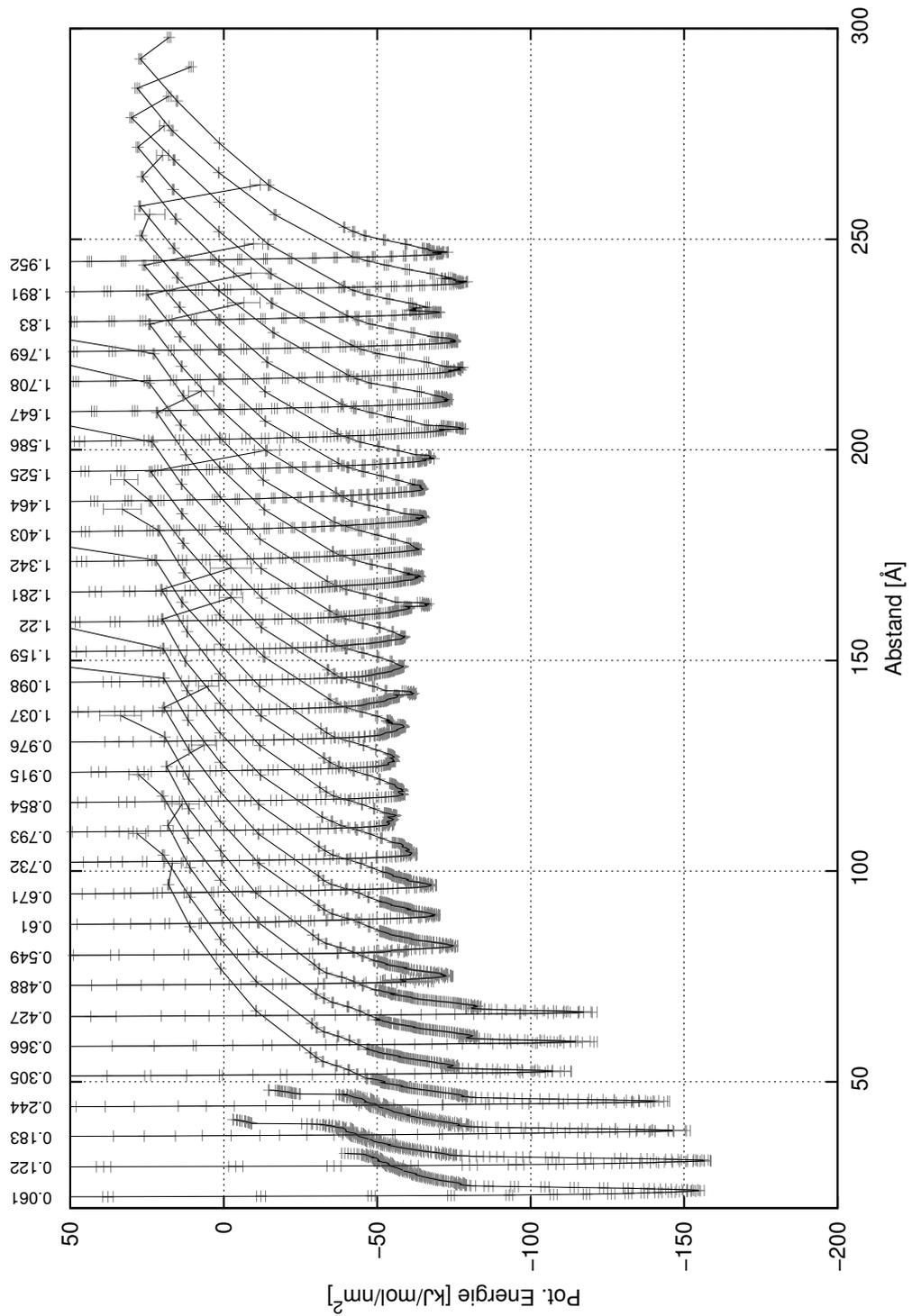


Abbildung 5.13.: Konzentrationsstudie von AS03. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

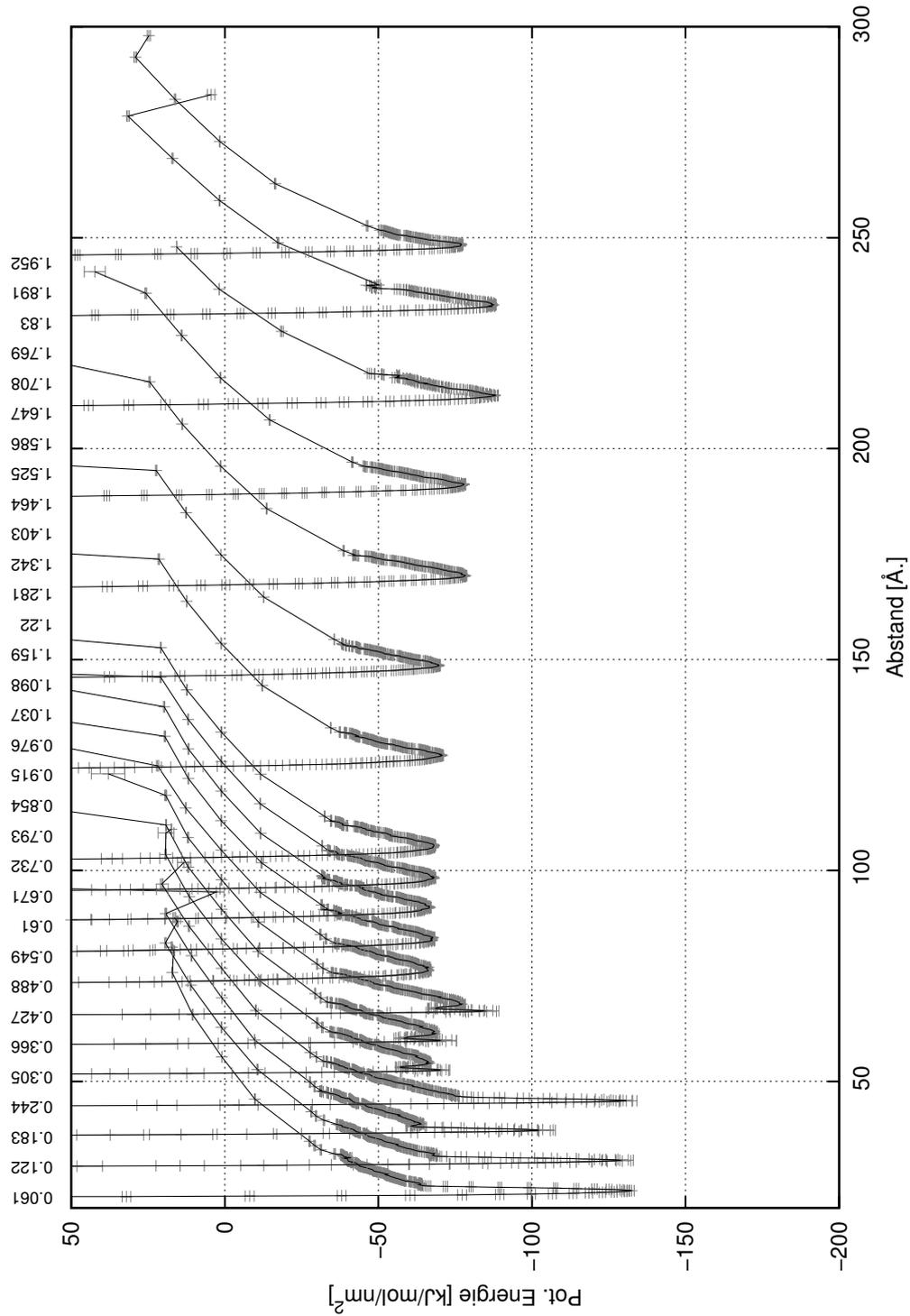


Abbildung 5.14.: Konzentrationsstudie von AS05. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

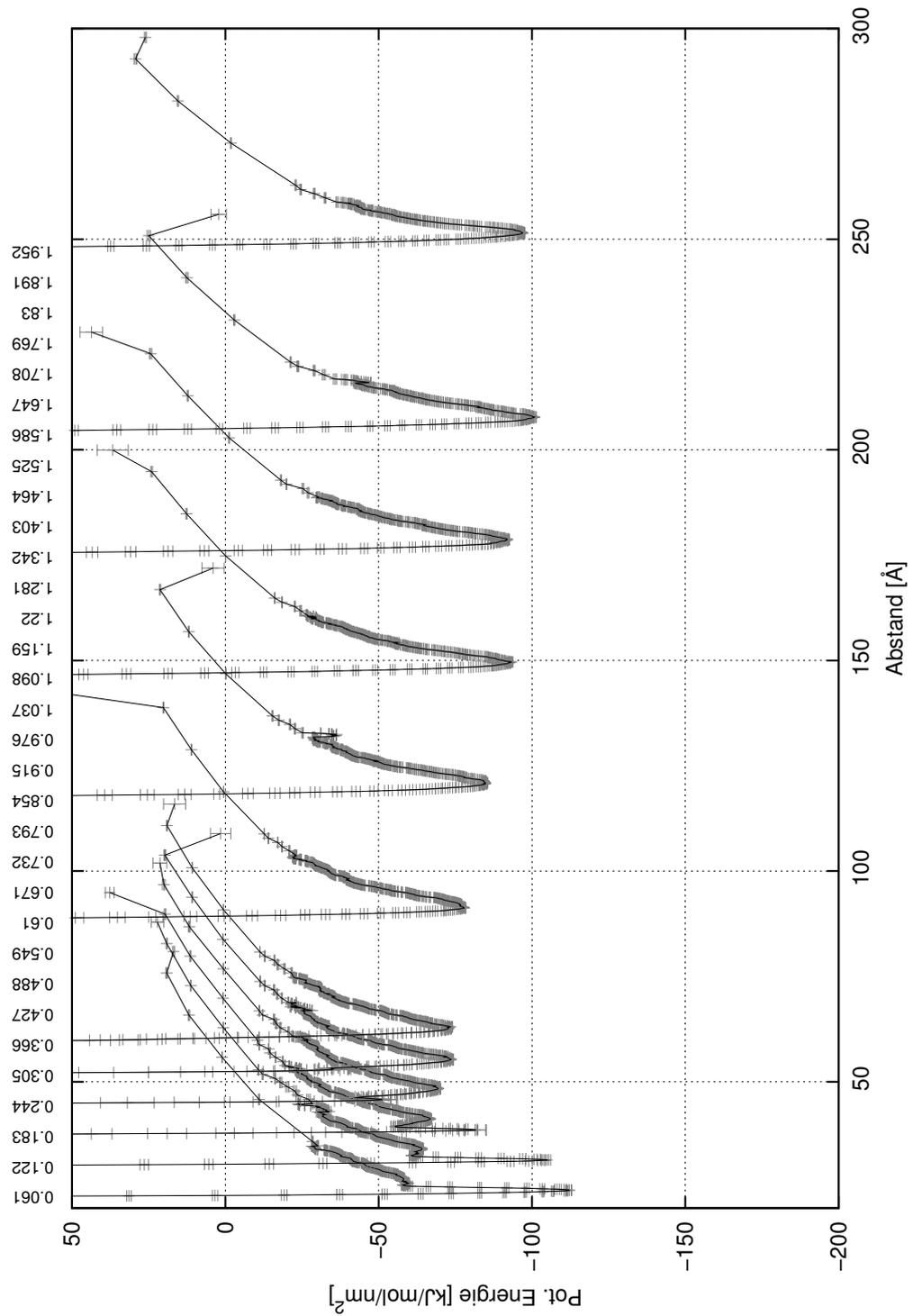


Abbildung 5.15.: Konzentrationsstudie von AS08. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

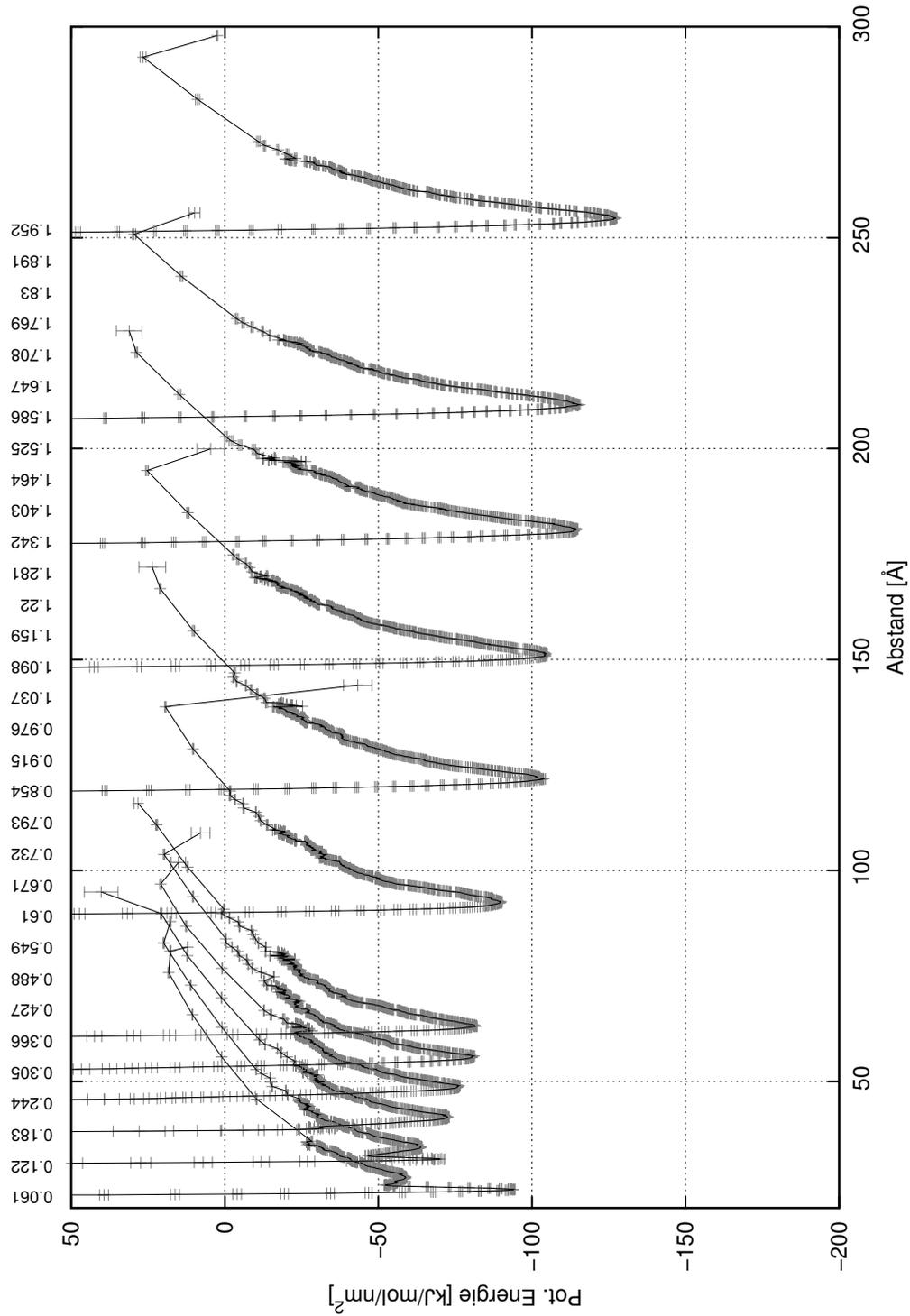


Abbildung 5.16.: Konzentrationsstudie von AS12. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

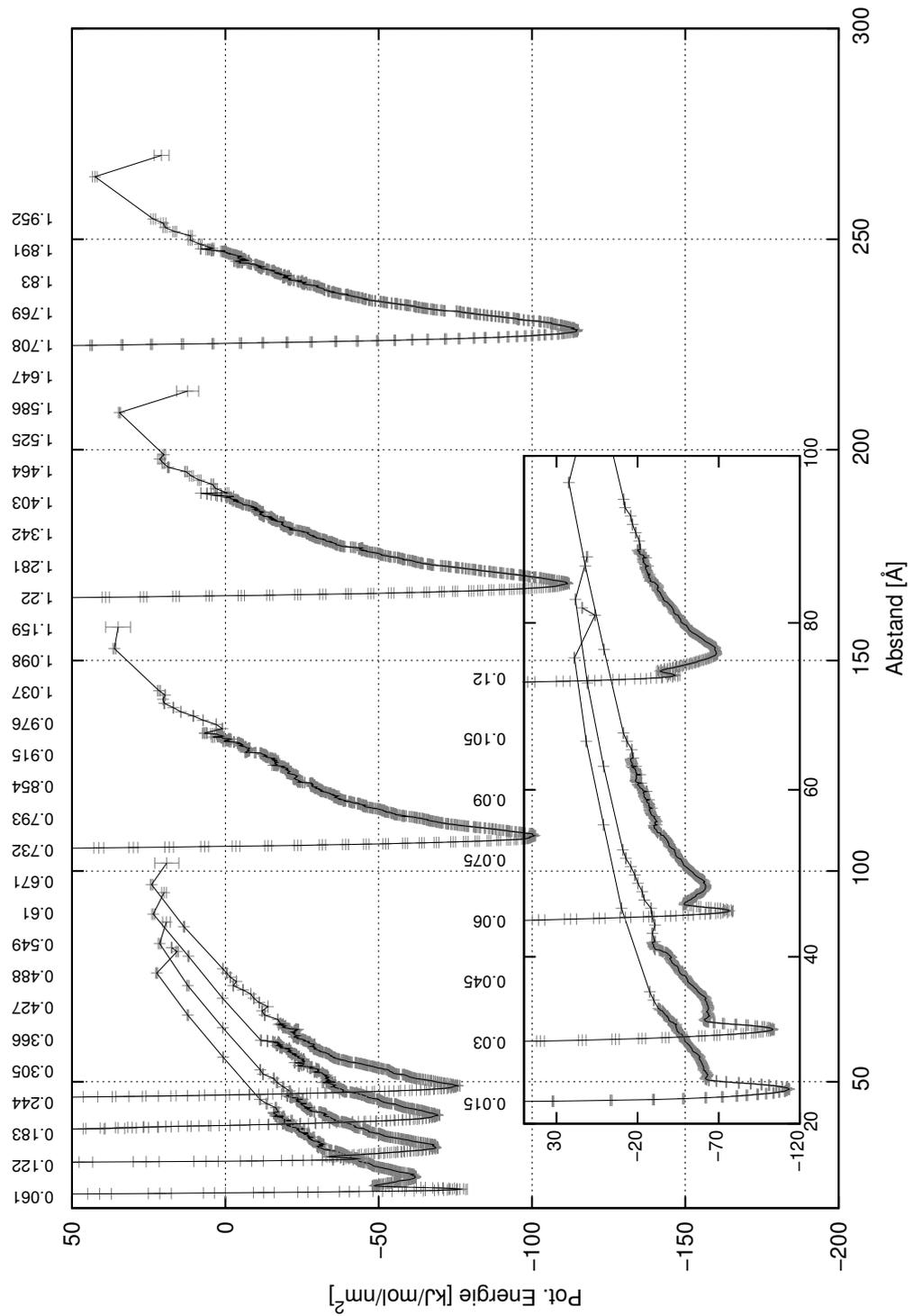


Abbildung 5.17.: Konzentrationsstudie von AS16. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

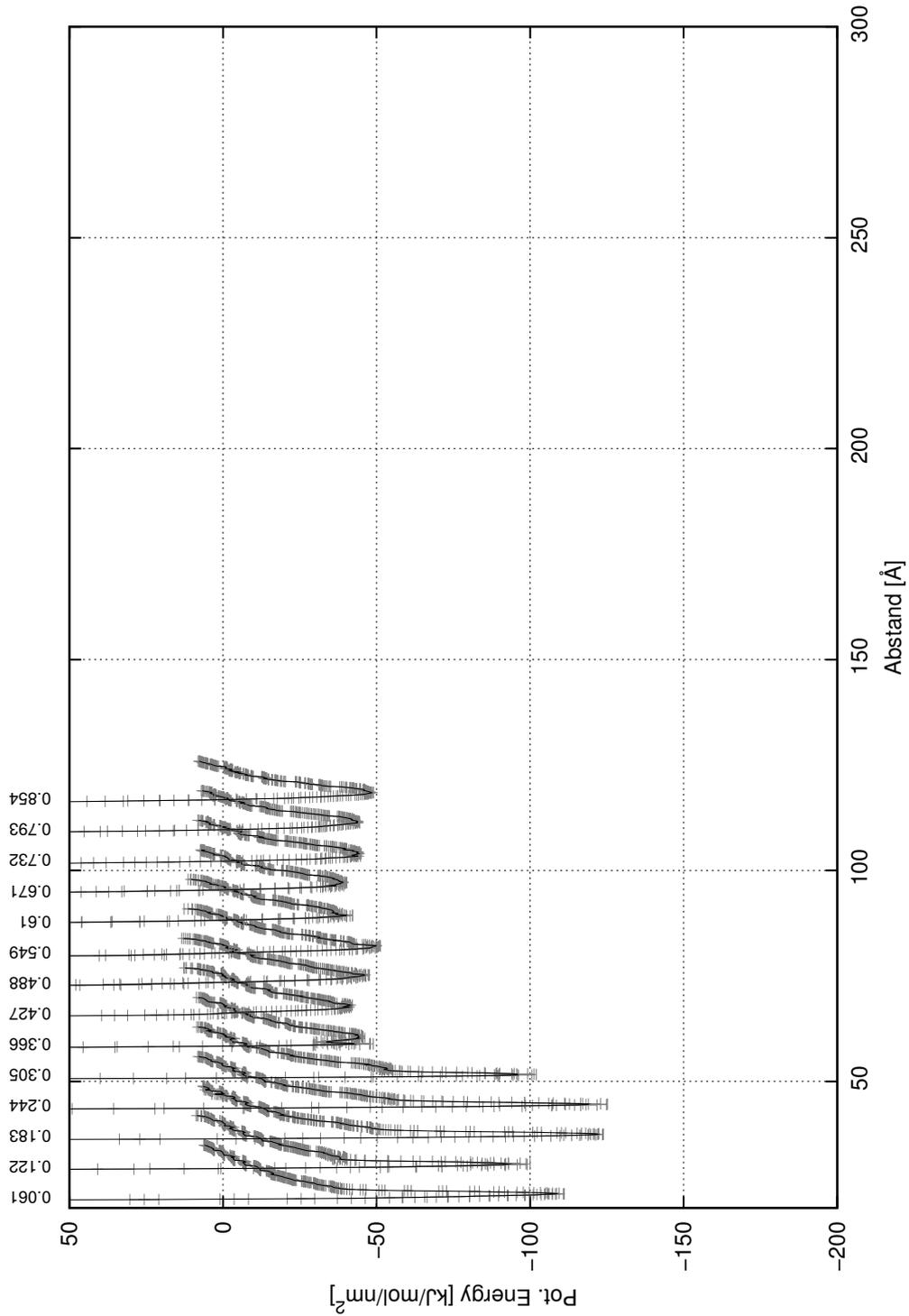


Abbildung 5.18.: Konzentrationsstudie von MPTE. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

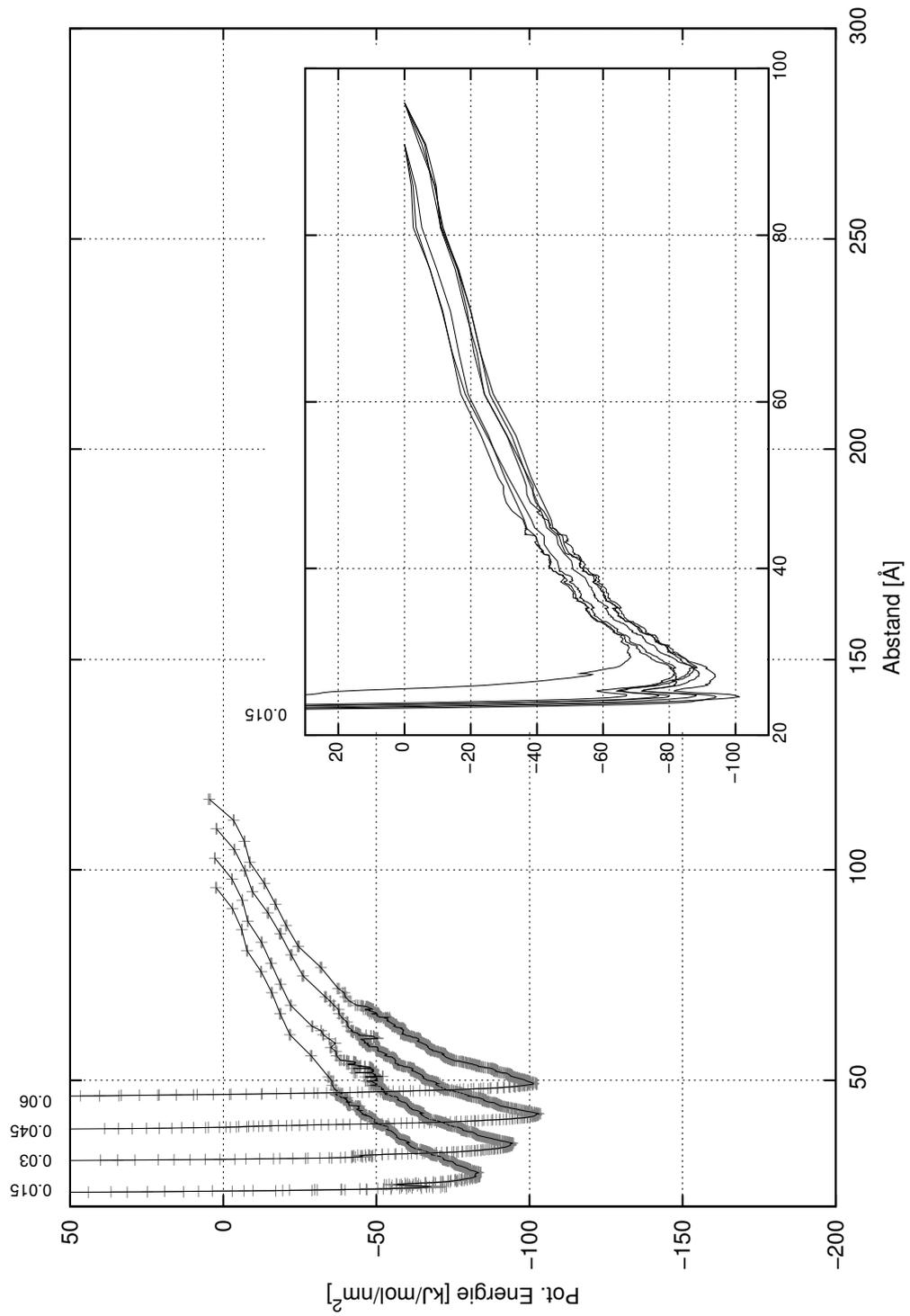


Abbildung 5.19.: Konzentrationsstudie von MP. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.

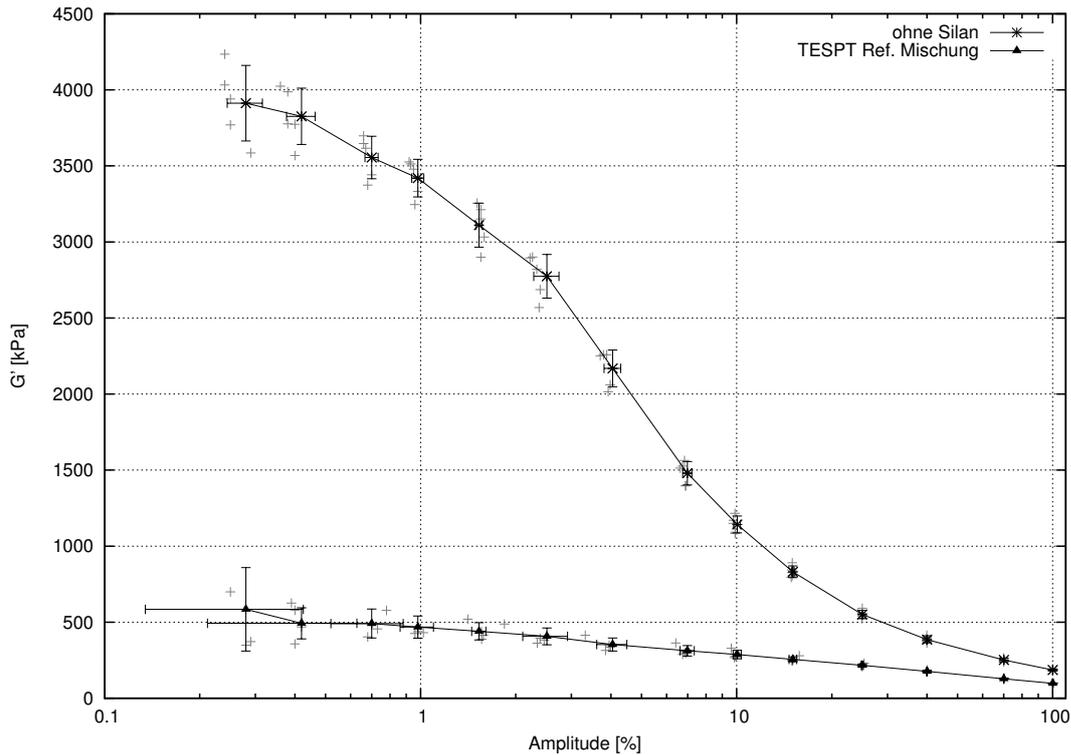


Abbildung 5.20.: Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse aus der finalen Mischstufe für die TESPT-Referenzmischung und die Mischung ohne Silan mit Fehlerabschätzung aus Mittelwert- und Standardabweichung-Berechnungen.

Die später vernachlässigten Messpunkte bei sehr kleinen Auslenkungen enthalten dennoch die wertvolle Information, wie die Kurven verlaufen. So weisen die Kurven die typische in Abbildung 1.2 dargestellte Form einer dynamisch mechanischen Messung auf, bei der der Payne-Effekt beobachtet wird. Würde man die Punkte in Abbildung 5.20 unter 1% Auslenkung auslöschen, könnte zu kleinen Auslenkungen hin auch eine weiter steil steigende Fortführung der Kurve vermutet werden.

5.3.5. Vergleich der Simulationsergebnisse mit Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse

Wir wollen die gemessenen RPA-Kurven nun weiter auswerten und mit den Ergebnissen der G2-Simulationen in Verbindung setzen.

In Abschnitt 5.3.3 haben wir beobachtet, dass das *spitze Minimum* der Potenzialkurven ab einer vom Silantyp abhängigen Anzahl Silanen auf der Silica-Oberfläche verschwindet. Das *spitze Minimum* in der Potenzialkurve stellt eine im Vergleich zur reinen Van der Waals (Lennard-Jones) Wechselwirkung starke und kurzreichweitige

Wechselwirkung der Silica-Oberflächen dar, wie sie durch Wasserstoffbrücken entstehen kann. Das Verschwinden des *spitzen Minimums* interpretieren wir als Hydrophobierung der Silica-Oberfläche durch die eingesetzten Silane. Die OH-Gruppen der Oberflächen sind ab der Silanmenge, wo das *spitze Minimum* verschwindet, gegeneinander *abgeschirmt*. Die Silanmenge, welche dafür benötigt wird, ist geringer als diejenige, welche zur vollständigen Umsetzung aller für das Silan erreichbaren OH-Gruppen der Oberfläche nötig ist. Den Anteil der maximal umsetzbaren OH-Gruppen hatten wir in Abschnitt 3.5.1 bereits mit 50 % (für die Simulation) angegeben.

Im Experiment wird beobachtet, dass mit steigendem Silangehalt die Füllerpartikel besser in der Gummimatrix dispergieren. Während des Mischprozesses werden Agglomerate und Aggregate aufgebrochen, verbinden sich jedoch aufgrund ihrer attraktiven Wechselwirkung untereinander wieder. Dieser Vorgang wird Reagglomeration oder Flokkulation genannt. Fügt man während des Mischvorgangs Silane hinzu, setzen sich diese auf die Oberflächen und verhindern ein erneutes "Verklumpen". Das Füllernetzwerk wird also mit zunehmender Silanmenge auf der Oberfläche schwächer und als Folge sinkt der Payne-Effekt [Vilgis et al., 2009, S. 100]. An dem Punkt, wo die Silanmenge ausreicht, um die Oberflächen gegenseitig abzuschirmen, sollte die Änderung im Payne-Effekt am stärksten sein.

Wir tragen bei fester Auslenkungs-Amplitude den Speichermodul G' gegen den Silangehalt auf den Oberflächen auf. Der Silangehalt wird aus der Silanmenge aus dem Rezept über die Formel 3.5 bestimmt. Um den Silangehalt zu bestimmen, bei dem sich die größte Änderung im Payne-Effekt zeigt, legen wir die Fit-Funktionen 5.6 und 5.7 durch die Datenpunkte und bestimmen deren Wendestellen. Die Fit-Parameter der ersten Fit-Funktion $f(x)$ lauten a, b, c, d , die der zweiten Fit-Funktion $p(x)$ lauten i, j, k, l .

$$f(x) = \frac{-a}{1 + \exp(-b \cdot (x - c))} + d \quad (5.6)$$

$$p(x) = \frac{ix^4}{4} + \frac{jx^3}{3} + \frac{kx^2}{2} + l \quad (5.7)$$

Die erste Fit-Funktion $f(x)$ ist eine an der y-Achse gespiegelte, in y-Richtung um a gestreckte und um d verschobene sowie in x-Richtung um b gestreckte und um c verschobene Sigmoidfunktion. Diese Art von Funktionen werden zur Beschreibung von logistischem Wachstum verwendet, also Wachstumsprozesse mit einer Sättigungsgrenze. Dies erscheint im vorliegenden Fall sinnvoll, da die Silica-Oberfläche nur beschränkte Silanmengen binden kann (vergleiche Abschnitt 3.5.1). Außerdem scheint die (gespiegelte) S-Form das Hydrophobierungsverhalten gut zu beschreiben. Die zweite Fit-Funktion $p(x)$ ist ein Polynom vierter Ordnung mit einem Maximum an der Stelle Null. Diese Randbedingung wurde gewählt, da die Änderung des Speichermoduls G' bei verschwindender Silankonzentration gegen Null gehen sollte.

Silan	Sigmoidaler Fit		Polynom-Fit		Simul. [$\frac{\text{Silan}}{\text{nm}^2}$]
	MS1 [$\frac{\text{Silan}}{\text{nm}^2}$]	FM [$\frac{\text{Silan}}{\text{nm}^2}$]	MS1 [$\frac{\text{Silan}}{\text{nm}^2}$]	FM [$\frac{\text{Silan}}{\text{nm}^2}$]	
AS03	0.45 ± 0.06	0.57 ± 0.02	0.48 ± 0.03	0.51 ± 0.01	0.44 - 0.55
AS05	-	-	-	-	0.24 - 0.43
MPTE	-0.41 ± 0.39	0.22 ± 0.04	0.30 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.31 - 0.44
AS08	0.12 ± 0.03	0.30 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.34 ± 0.00	0.19 - 0.38
AS12	-	-	-	-	0.12 - 0.18
AS16	0.23 ± 0.05	-	0.24 ± 0.00	-	0.06 - 0.19
MP	-	0.09 ± 0.01	-	0.12 ± 0.00	0.015 - 0.03

Tabelle 5.3.: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den aus den experimentellen Kurven bestimmten Werten.

Die Ergebnisse für die verschiedenen Silantypen zeigen die Abbildungen C.2 bis C.8. Beide Fit-Funktionen können den Verlauf der Datenpunkte recht ordentlich nachzeichnen. Die Polynomfunktion wird bedingt durch die Maximums-Randbedingung an der Nullstelle zu höheren Silankonzentrationen hin schlechter. Jedoch streuen die Wendepunkte bei den unterschiedlichen Amplituden wenig und es ist kaum ein Unterschied zwischen den Mischstufen auszumachen. Beim sigmoidalen Fit ist der Modul bei kleinen Amplituden in der Fertigmischstufe gemeinhin niedriger als in der Grundmischstufe. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen (vergleiche Abschnitt 2.5). Die Wendepunkte der Kurven der ersten Mischstufe liegen bei geringeren Silankonzentrationen und streuen stärker als die Wendepunkte der Kurven aus der finalen zweiten Mischstufe. Der sigmoidale Fit scheint die Datenpunkte etwas besser nachzubilden als der Polynom-Fit.

In Tabelle C und Abbildung 5.21 werden die Simulationsergebnisse den aus den experimentellen Kurven bestimmten Werten gegenübergestellt.

5.3.6. Das Verschwinden des spitzen Minimums

Wir wollen das Verschwinden des *spitzen Minimums* in den Potenzialkurven mit höherer Silanbedeckung noch einmal genauer untersuchen. Bisher wurden die Silane zufällig auf die beiden sich gegenüberstehenden Silica-Oberflächen verteilt. Wir setzen je Oberfläche die über der Kurve angegebene Menge an Silanen pro nm^2 ein. Es handelt sich hier um eine Simulationsbox mittlerer Größe, wo eine Oberfläche mit 32 Silanen vollständig bedeckt ist. Das eingesetzte Silan ist AS03 (Final Mix).

In Abbildung 5.22 sind die aufgenommenen Potenzialkurven mit der zufälligen Silanverteilung in Schwarz dargestellt. Ab $0.732 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ verschwindet das *spitze Minimum* bei den schwarzen Kurven. Die grünen Kurven zeigen die jeweils gleiche Anzahl von Silanmolekülen, jedoch nicht zufällig verteilt. Die Silane wurden gleichmäßig auf der

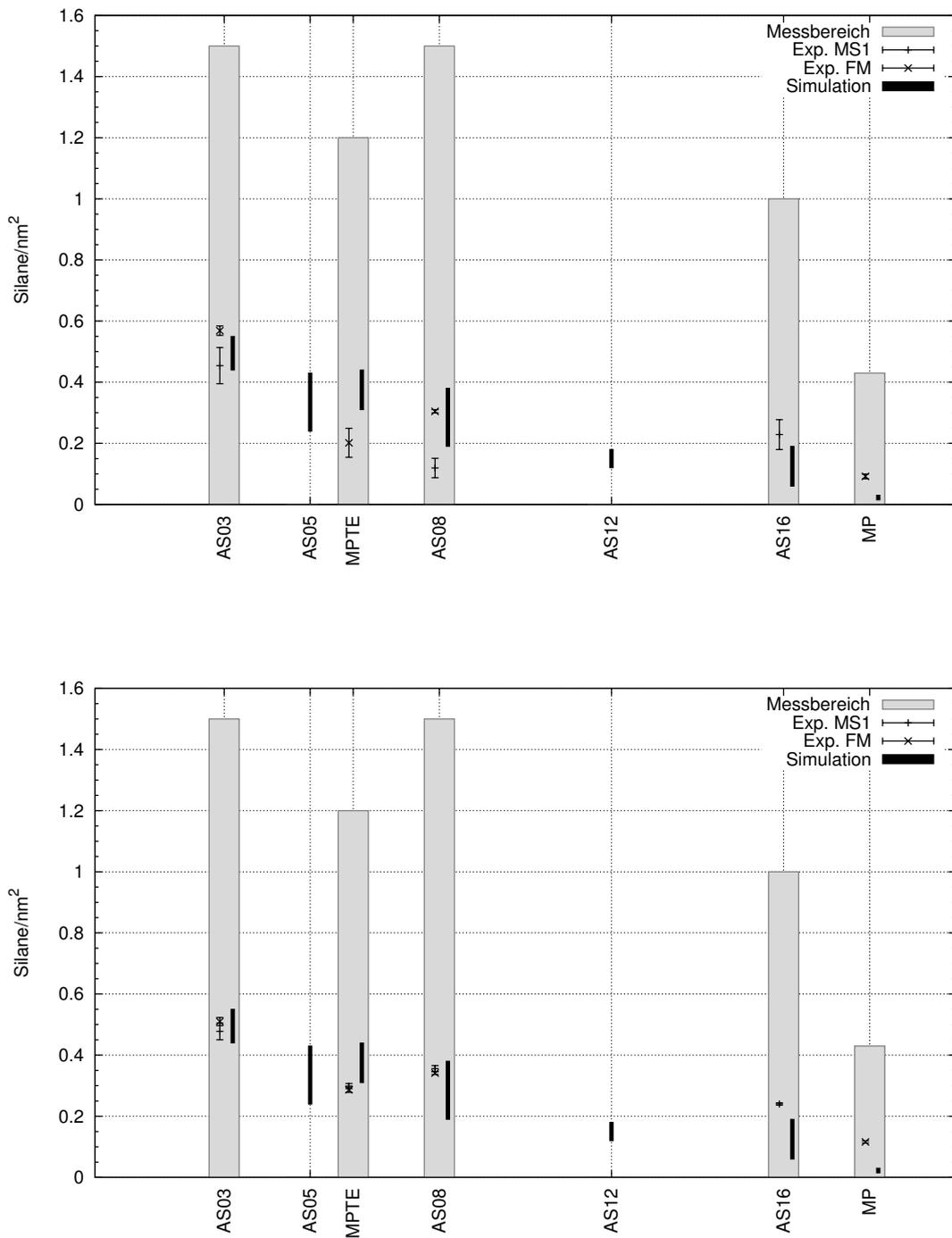


Abbildung 5.21.: Vergleich der Simulationsdaten und der experimentellen Daten. Oben mit sigmoidalem Fit und unten mit Polynom-Fit. Bis auf MP entspricht die Position auf der x-Achse der Länge des Silans.

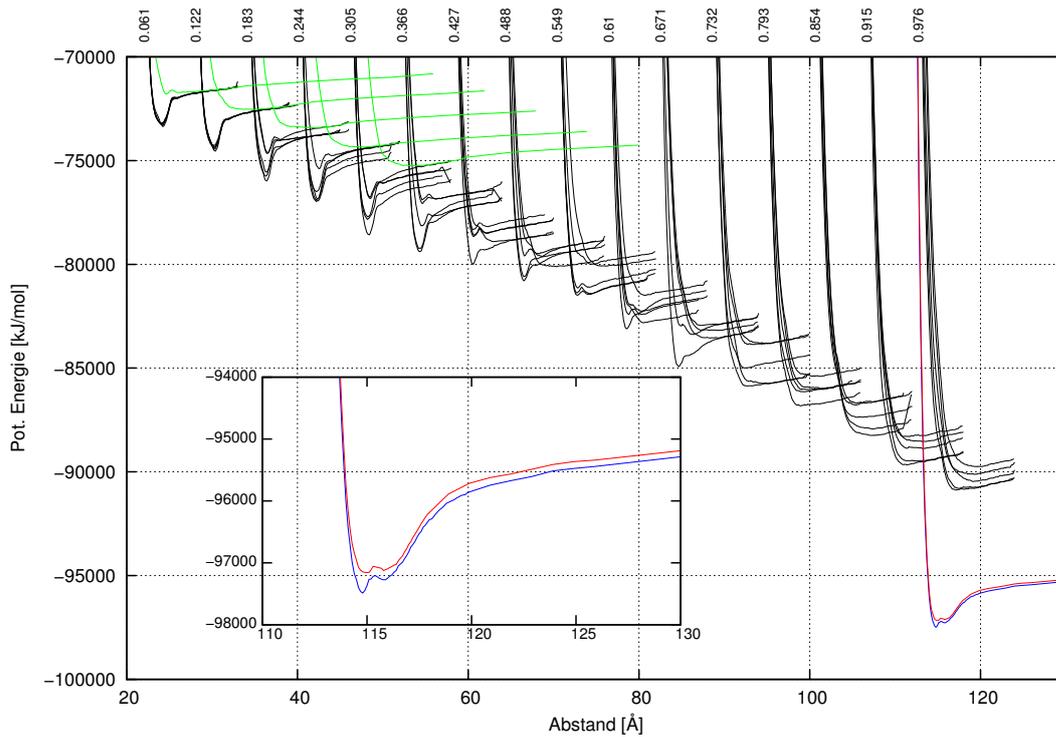


Abbildung 5.22.: Potenzialkurven (ohne Mittelwertbildung und Verschiebung auf der y-Achse) mit zufälliger Silanverteilung (schwarz), mit Silanen so gesetzt, dass sie sich auf den beiden Oberflächen genau gegenüberstehen (grün) und Silanen so gesetzt, dass sie genau auf Lücke stehen und kein Silan einem auf der anderen Oberfläche gegenübersteht (blau) und alle Silane nur auf einer Seite (rot).

Oberfläche verteilt. Jedes Silan auf der einen Oberfläche befindet sich genau gegenüber seinem Gegenpart auf der anderen Oberfläche. Verteilt man die Silane auf diese Weise, verschwindet das *spitze Minimum* schon bei einer Silankonzentration von $0.122 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$. Die blaue Kurve zeigt eine Potenzialkurve mit einer Silankonzentration von $0.976 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$. Jeder zweite Platz für ein Silan ist besetzt. Die Verteilung wurde so gewählt, dass die Silane auf Lücke stehen und kein Silan einem auf der anderen Oberfläche direkt gegenübersteht. Die Potenzialkurve zeigt auch bei so einer hohen Bedeckung noch den Ansatz eines *spitzen Minimums*. Bei der roten Kurve sind auf der einen Seite alle Plätze mit Silanen belegt, die andere Seite ist jedoch leer. Die Silankonzentration ist also der blauen Kurve entsprechend. Auch hier zeigt sich, wenn auch schwächer, noch der Ansatz eines *spitzen Minimums*.

Zusammengenommen deutet das Verhalten der Kurven darauf hin, dass es für das Verschwinden des *spitzen Minimums* darauf ankommt, dass sich im Fall von AS03 mindestens zwei Silane auf den Oberflächen direkt gegenüberstehen. Wir wollen die Wahrscheinlichkeit bei zufälliger Verteilung der Silanmoleküle auf die Oberflächen bei gegebener Silanmenge bestimmen. Ähnlich wie beim Lotto, wählen wir eine der Silanmenge entsprechende Anzahl der 32 möglichen Positionen zufällig aus und platzieren die Silanmoleküle dort (wie die Kreuze auf dem Lottoschein). Dann verfahren wir ebenso bei der anderen Oberfläche (Ziehen der Lottokugeln) und vergleichen, wie viele gleiche Positionen auf den beiden Oberflächen besetzt wurden (Anzahl der Richtigen beim Lotto). Die Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Anzahl *Treffer* zu erlangen lässt sich mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion der hypergeometrischen Verteilung berechnen. Eine diskrete Zufallsgröße X unterliegt der hypergeometrischen Verteilung, wenn gilt:

$$h(k, M, N, n) := P(X = k) = \frac{\binom{M}{k} \binom{N-M}{n-k}}{\binom{N}{n}} \quad (5.8)$$

N ist die Anzahl der möglichen Silanpositionen ($N = 32$), M ist die Anzahl der eingesetzten Silanmoleküle, n ist der Umfang der Stichprobe, welcher in unserem Fall gleich der Anzahl der Silanmoleküle ist ($M = n$) und k ist die Anzahl der Treffer. Die Gleichung 5.8 vereinfacht sich unter $M = n$ zu:

$$h(k, M, N) = \frac{\binom{M}{k} \binom{N-M}{M-k}}{\binom{N}{M}} \quad (5.9)$$

Wenn das *spitze Minimum* verschwinden soll muss, nach der Betrachtung von Abbildung 5.22, $k \geq 2$ gelten. Die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet sich aus der Verteilungsfunktion der hypergeometrischen Verteilung, welche die Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeiten darstellt:

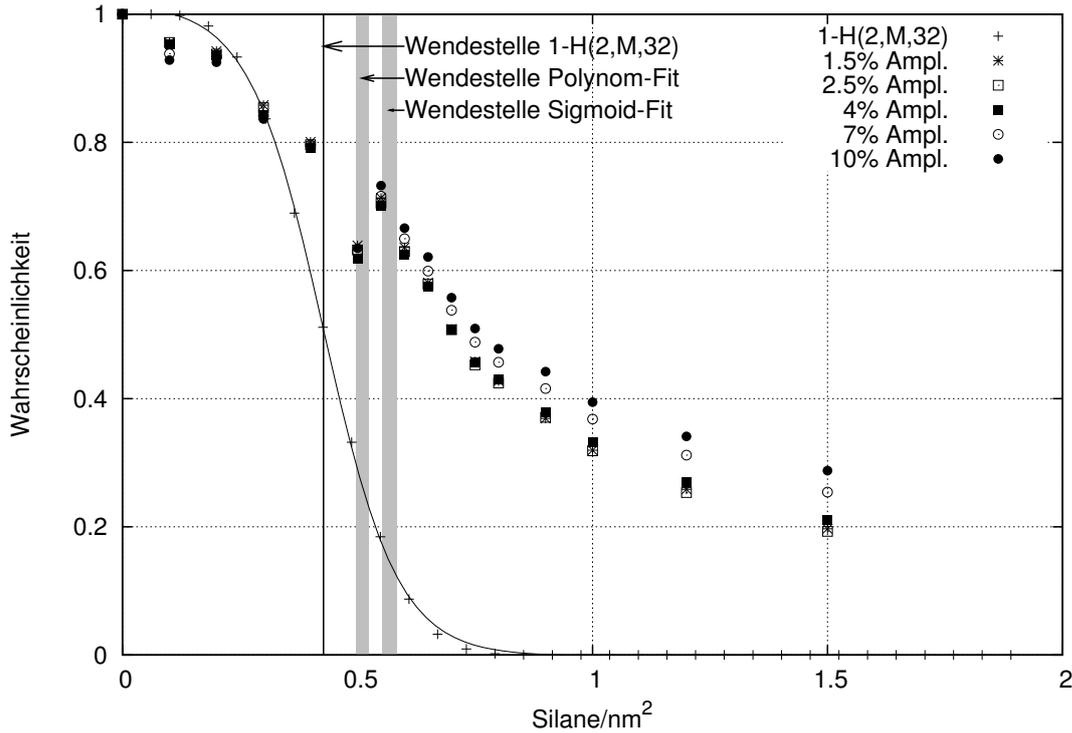


Abbildung 5.23.: Die Kurven des Speichermoduls G' gegen die Silanbedeckung bei fester Amplitude aus Abbildung C.2 sind mit ihrer Höhe auf Eins normiert. Die $+$ -Symbole stellen die Wahrscheinlichkeit der *Nicht-Abschirmung* (durch maximal ein sich gegenüberliegendes Silanpaar) gegen die Silanbedeckung dar. Die grauen Boxen stellen den Bereich der Wendepunkte dar, welche mittels sigmoidalem Fit oder Polynom-Fit bestimmt wurden. Die vertikale schwarze Linie stellt den über sigmoidalen Fit bestimmten Wendepunkt der $1-H(2,M,32)$ -Funktion dar.

$$H(k, M, N) := P(X \geq k) = \sum_{i=k}^N \frac{\binom{M}{i} \binom{N-M}{M-i}}{\binom{N}{M}} \quad (5.10)$$

Wir können nun mittels $H(2, M, 32)$ die Wahrscheinlichkeit berechnen, durch die eingesetzte Anzahl M an AS03-Silanmolekülen die mittelgroßen Oberflächen mit je 32 möglichen Silanpositionen gegeneinander *abzuschirmen*. Über $1 - H(2, M, 32)$ errechnen wir das Gegenereignis, also die Wahrscheinlichkeit, dass die Oberflächen bei gegebener Silanzahl *nicht abgeschirmt* sind.

In einer Gummiprobe, wie sie für die Dynamisch-Mechanische-Analyse verwendet wird, kommen diese Oberflächen in großer Anzahl vor. Wir können davon ausgehen, dass die errechnete Wahrscheinlichkeit für eine *nicht abgeschirmte* Oberfläche

Wendestelle	$[\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}]$
$1 - H(2, M, 32)$	0.43
Sigmoid-Fit	0.57 ± 0.02
Polynom-Fit	0.51 ± 0.01

Tabelle 5.4.: Vergleich der Wendepunkte der über die hypergeometrische Verteilung bestimmten Kurve und der aus der Dynamisch-Mechanische-Analyse bestimmten Kurven von AS03 (Final Mix)

gleichzusetzen ist mit dem Anteil der *nicht abgeschirmten* Oberflächen in der Gummiprobe. Je höher dieser Anteil ist, desto schwächer sollte der Payne-Effekt sein. Wir normieren daher die aus den Dynamisch-Mechanische-Analyse gewonnenen Kurven aus Abbildung C.2, welche den Speichermodul G' gegen die Silanbedeckung aufgetragen zeigen, mit ihrer Höhe bei Null. Für die Proben ohne Silan (Bedeckung gleich Null) ergibt sich dann der Wert 1. Die Kurve ist nun ein Maß für den Anteil der *nicht abgeschirmten* Oberflächen. Die Kurven sind zusammen in Abbildung 5.23 dargestellt. In Tabelle 5.4 werden die Wendestellen der über die Hypergeometrische Verteilung bestimmten Kurve und der aus der Dynamisch-Mechanische-Analyse bestimmten Kurven von AS03 (Final Mix) verglichen.

Der Wert der Wendestelle, aus der Hypergeometrischen Verteilung berechnet, liegt bei etwa 70 – 90 % der Werte, welche aus der Dynamisch-Mechanische-Analyse bestimmt wurden. Wir rufen uns in Erinnerung, dass die Wendestelle aus der hypergeometrischen Verteilung letztendlich auf der Simulation mit einer idealisierten und flachen Oberfläche beruht. Die Grenzflächen im realen Gummi entstehen jedoch zwischen Kugeln (Silica-Primärpartikel). Durch die Kugelform der Füllstoff-Partikel ist nur ein Teil der Oberfläche in Kontakt zu einer anderen. Ideale Kugeln berühren sich genau in einem Punkt. Gehen wir jedoch von einer Wechselwirkungsreichweite h jeder Kugel aus, so entsteht eine Kontaktfläche dergestalt in Abbildung 5.24. Die Kontaktfläche O_K der Kugeln mit Radius r und Wechselwirkungsreichweite h berechnet sich nach Gleichung 5.11.

$$O_K = 2\pi r h \tag{5.11}$$

Geht man als einfachste Näherung von gleichgroßen Kugeln der dichtesten Kugelpackung aus, hat jede Füllstoff-Kugel zwölf Nachbarn. Wir bestimmen nun das Verhältnis der tatsächlichen Kugeloberfläche O zur effektiven Kugeloberfläche O_{eff} .

$$\frac{O_{eff}}{O} = \frac{12O_K}{4\pi r^2} = \frac{6h}{r} \tag{5.12}$$

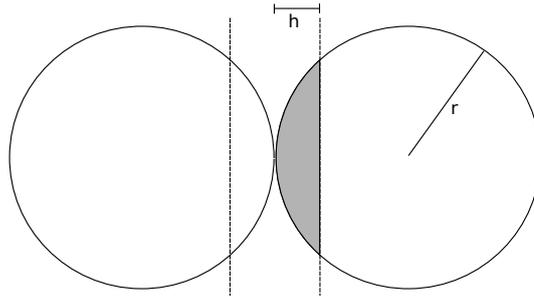


Abbildung 5.24.: Mit der Wechselwirkungsreichweite h ergibt sich die graue effektive Kontaktfläche zwischen den Kugeln.

Aus der Breite des *spitzen Minimums* der Potenzialkurve der G1-Grenzfläche (Abbildung 5.4) schätzen wir die Reichweite der Oberfläche mit etwa 0.1 nm ab. Der Radius der Füllstoffpartikel liegt im Bereich zwischen 5 – 50 nm. Daraus ergibt sich eine effektive Oberfläche von 1.2 – 12 % der gesamten Kugeloberfläche. Dieser Wert ist im Vergleich zum Verhältnis von Simulation zu Experiment (70 – 90 %) viel zu niedrig. Die effektive Oberfläche der Kugeln sollte sich erhöhen, wenn unterschiedlich große Kugeln, wie es im Experiment der Fall ist, in der Abschätzung berücksichtigt werden. Mit der geringen Kontaktfläche durch gleichgroße Kugeln (statt der planaren Oberflächen wie in der Simulation), lässt sich die Abweichung der Theorie zum Experiment also nicht erklären.

5.4. G3 Grenzfläche

5.4.1. Systemgenerierung

Das G3-System zu erzeugen, birgt einige Schwierigkeiten. Anfänglich wurde versucht, die Polymere in ausgestreckter Konfiguration zu erstellen und parallel zueinander in der Simulationsbox zu platzieren. Die Polymerenden konnten über das Silan an die Oberfläche angebunden werden und zwei Enden benachbarter Polymere wurden zusätzlich zu einem langen Polymer verbunden, um eine Anbindung ausschließlich an den Polymerenden zu vermeiden. Dieses so erstellte System, welches gewisse Ähnlichkeit mit einem Expander-Sportgerät aufwies, musste nun in Richtung der Polymerketten (z-Achse) komprimiert werden, um die gewünschte Polymerdichte in der Mitte der Simulationsbox zu erreichen. Eine Durchmischung der Ketten war nicht gut realisierbar und die Dichteprofile entlang der z-Achse zeigten eine starke Struktur (vgl. [Hojdis, 2008, S. 74]).

Wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben, wurde die Parametrisierung des Polymermodells an den Systemen durchgeführt, die in gestreckter Form zu Beginn der Simulation erzeugt wurden. Jedoch ohne Anwesenheit der Oberfläche und mit periodischen Randbedingungen in allen drei Raumdimensionen.

Die ebenfalls in Abschnitt 3.6.2 beschriebene Methode der *Radical-like-Polymerization* erzeugt ein passenderes Polymermodell. Zur Generierung der G3-Systeme werden die Monomere ohne Anwesenheit von Wänden oder Oberflächen auf ein Gitter platziert und das System über 5000 ps equilibriert. Die resultierende Systemkonfiguration wird ausgeschrieben und wie in Abbildung 5.25 (oben) dargestellt zwischen die Silica-Oberflächen gesetzt. Die Oberflächen können mit Silanen besetzt sein. Damit sich die Monomere gleichmäßig zwischen den Oberflächen verteilen, wird ein MD-Run über 5000 ps gestartet. Das resultierende Dichteprofil in z-Richtung zeigt Abbildung 5.26. In der Mitte stellt sich ein Bulk-dichte-Plateau ein. An den Oberflächen ist eine Strukturierung der Monomere zu erkennen.

Nun wird die *Radical-like-Polymerization* gestartet. Abbildung 5.25 zeigt (Mitte) einen Simulationsschnappschuss der Simulationsbox mit den verketteten Polymeren. Für die Darstellung der Ketten wurden die periodischen Randbedingungen ausgeschaltet. In der selben Abbildung (unten) ist gezeigt wie die Ketten über die periodischen Randbedingungen und die *Minimum Image Convention* wieder zurück in die Simulationsbox gefaltet werden. In der Bildreihe ist außerdem zu erkennen, dass die Simulationsbox in z-Richtung während der *Radical-like-Polymerization* größer ist als nach Beendigung der Verkettung der Monomere. Das Dichteprofil in Abbildung 5.26 zeigt eine Bulk-Dichte von etwa $800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Dadurch können sich die Monomere besser in der Simulationsbox zwischen den Oberflächen verteilen und bei der Verkettung werden die Kettenenden mit ausreichend Monomeren versorgt. Wenn die Verkettung abgeschlossen ist, werden die Silica-Oberflächen im Wechsel mit kurzen MD-Runs schrittweise zusammengefahren, bis die gewünschte Bulk-Dichte erreicht ist.

5.4.2. Dichteprofile

Wir wollen untersuchen, ob die Silankonzentration auf der Silica-Oberfläche einen Einfluss auf die Struktur der Polymere in der Nähe der Oberfläche aufweist. Dazu simulieren wir das G3-System der mittleren Systemgröße (16.40 nm^2 ohne Silane, mit vier Silanen ($0.24 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$), mit acht Silanen ($0.49 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$) und mit 16 Silanen ($0.98 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$) und jeweils 800 Monomeren (verkettet). Zum Vergleich der unterschiedlichen Silane nehmen wir das kürzeste Silan AS03 und das längste Silan AS16. Die resultierenden Dichteprofile in z-Richtung (Normalenvektor der Silica-Oberflächen) gemittelt über eine Simulationsdauer von 100 nm werden in der Abbildung 5.27 dargestellt. Um bei allen Kurven die gleiche Bulk-Dichte zu erreichen, muss die Simulationsbox in z-Richtung bei steigendem Silangehalt erweitert werden, sodass ein direkter Vergleich der Kurven nur an der linken Seite möglich ist. Die Systeme wurden so erstellt, dass zuerst die Monomere in einer separaten Simulation verkettet wurden. Die Ketten¹⁰ und unverketteten Monomere wurden dann zwischen die jeweiligen Oberflächen ge-

¹⁰100 Monomere von anfangs 800 im Fall der Silanbesetzten und 117 Monomere von anfangs 800 im Fall der unbesetzten Oberflächen sind noch unverkettet. Auch die unverketteten Monomere werden mit versetzt.

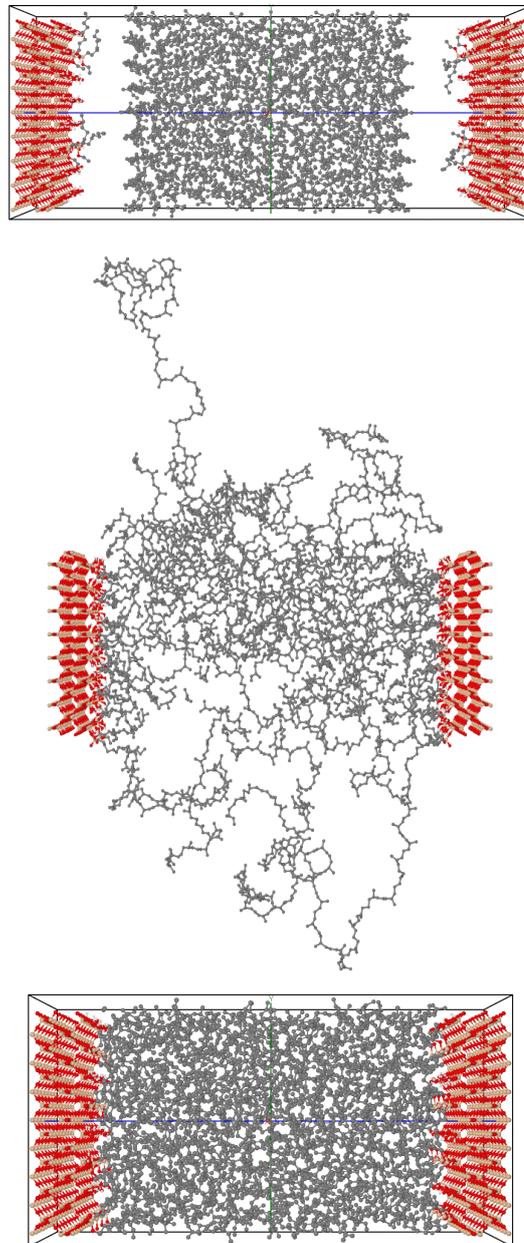


Abbildung 5.25.: Simulationsschnappschüsse der G3 Grenzfläche (800 Monomere). In grau ist Polyisopren zwischen den mit Silan besetzten Silica-Oberflächen eingeschlossen.

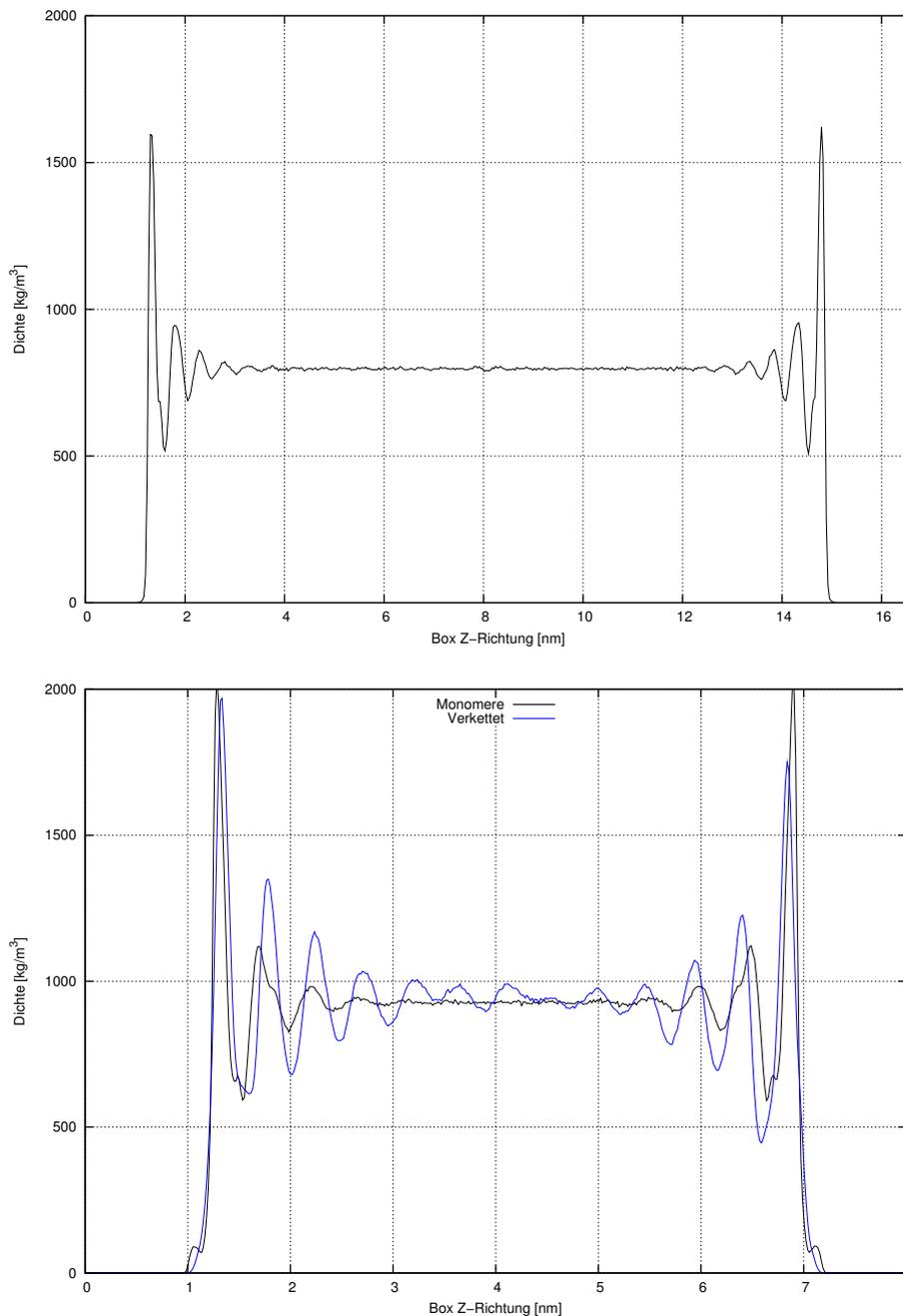


Abbildung 5.26.: Dichteprofil in z-Richtung (Normalenvektor der Silica-Oberflächen) von 1600 Monomeren (oben) nach 100 ns Simulationszeit zwischen silanbesetzten Silica-Oberflächen. In der Mitte stellt sich ein Bulk-Dichte-Plateau ein. An den Oberflächen ist eine Strukturierung der Monomere von etwa 2 nm zu erkennen. Bei den weiteren Simulationen wurden nur 800 Monomere (unten) verwendet, da diese Anzahl ausreicht, um ein Bulk-Dichte-Plateau zu erzeugen. Das System mit 800 Monomeren (unten) ist außerdem in Z-Richtung stärker komprimiert, um die Bulk-Dichte einzustellen. Das Dichteprofil der verketteten Monomere weist eine höhere Struktur auf als das der unverketteten Monomere.

setzt. Die sechs Systeme mit silanbesetzten Oberflächen stammen somit alle vom gleichen Radical-like-Polymerization-Simulationsrun ab.

Mit steigendem Silangehalt nimmt der erste Dichte-Peak der Polymerketten vor der Oberfläche ab. Die Polymerketten werden durch die Silane von der Oberfläche verdrängt. Erwartungsgemäß verdrängt das längere AS16 die Polymerketten stärker als das kürzere AS03. Die Dicke der strukturierten Schicht an der Oberfläche beträgt etwa 1 – 2 nm. Dies ist in Übereinstimmung mit der Dicke der verglasten Schicht wie sie z.B. in [Niedermeier et al., 2002] oder [Fröhlich,] diskutiert wird.

5.4.3. Polymerbeweglichkeit

Die Beweglichkeit der Polymerketten sollte in der Nähe der Oberfläche eingeschränkt sein. Die Simulationssoftware Gromacs erlaubt, es die mittlere quadratische Verschiebung von Molekülgruppen mittels dem Analyseprogramm `g_msd` zu untersuchen. Wir bestimmen die kleinste und größte Z-Koordinate der Isoprenmonomere, teilen die Simulationsbox dieses Bereichs in zehn gleichgroße Abschnitte und lassen uns die Kurven der mittleren quadratischen Verschiebung der Monomere in diesen Abschnitten in z-Richtung ausgeben. Das Ergebnis für das unverkettete System ohne Silane zeigt Abbildung 5.28. Jeder Abschnitt kommt doppelt vor, da die in der Legende beschriebenen Abstände von beiden Oberflächen aus bis zur Mitte der Simulationsbox betrachtet werden. Nach etwa 200 ps gehen die Kurven in einen linearen Verlauf über, was ein Maß dafür ist, wann ein Molekül die Schale seiner nächsten Nachbarn durchbrochen hat.

Wir wollen nun die Strecke bestimmen, die eine Monomereinheit im Mittel im Zeitintervall von 200 ps in die Raumrichtungen parallel (z-Richtung) oder senkrecht (x-,y-Richtung) zur Oberfläche zurücklegt. Die Simulationsbox ist nun von der linken bzw. der rechten Oberfläche ausgehend in 0.5 nm breite Abschnitte unterteilt. In der Mitte entsteht so ein breiterer Abschnitt, da die Boxlänge nicht glatt durch fünf teilbar ist. In diesem Abschnitt wird keine Beweglichkeit bestimmt. Die unterschiedlichen Boxlängen resultieren aus der für alle Simulationsboxen gleich eingestellten Bulkdicke bei steigendem Silangehalt und konstanter Polymerkettenanzahl. Die Monomereinheiten der Polymerketten werden zu Beginn jedes 200 ps-Zeitintervalls nach ihrer aktuellen z-Koordinate den Abschnitten der Simulationsbox zugeordnet. Der Betrag der Differenz der jeweils untersuchten Koordinate und der Koordinate nach 200 ps wird für alle Monomereinheiten in den zugehörigen Abschnitten bestimmt. Die Simulationszeit beträgt insgesamt 100 ns. Dieses Verfahren wird einmal pro Nanosekunde durchgeführt (100 Mal). Die Abbildungen 5.29 und 5.30 zeigen die zurückgelegten Distanzen der Moleküle aufgetragen gegen den Abstand zur Oberfläche. Gezeigt wird der Mittelwert der 100 Messungen für den jeweiligen Abschnitt (Bin). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung durch $\sqrt{\text{Anz. Teilchen in Bin}}$ geteilt an. Hier wurde nicht die Korrelation zwischen verbundenen Monomereinheiten einer Kette

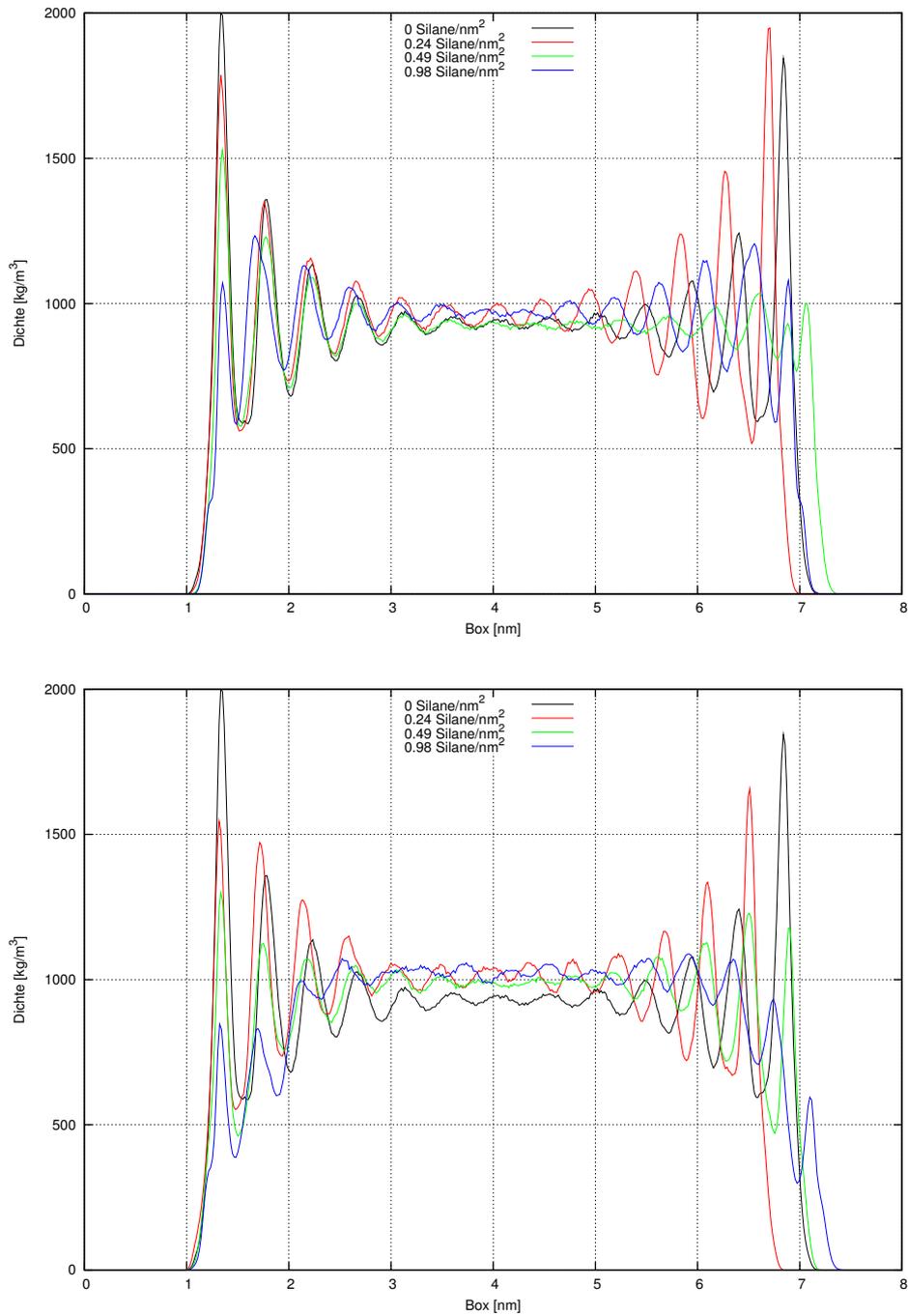


Abbildung 5.27.: Dichteprofile des Polymer (gesamt 800 Monomere) mit AS03 (oben) und AS16 (unten) besetzten Oberflächen unterschiedlicher Konzentration nach 100 ns Simulationszeit. Um die gleiche Bulk-Dichte zu erreichen muss die Simulationsbox in z-Richtung bei steigendem Silangehalt erweitert werden, sodass ein direkter Vergleich der Kurven eher an der linken Seite möglich ist. Die Bulkdichte für das System ohne Silane scheint etwas zu niedrig.

berücksichtigt. Die Balken zeigen außerdem die relative¹¹ mittlere Teilchenzahl in einem Abschnitt während der 200 ps-Zeitintervalle.

An den Randbereichen zeigt sich eine stärkere Streuung in der zurückgelegten Strecke. Dies kann ein Indiz für ein nicht ausreichend equilibriertes System sein, an der kleinen Statistik der Rand-Bins liegen oder aus der Verdrängung der Polymerketten durch die eingesetzten Silane resultieren. Die drei Diagramme der Abbildungen 5.29 und 5.30 zeigen von oben nach unten Systeme deren Oberflächen mit vier, acht und 16 Silanen besetzt sind. Die Streuung scheint mit steigendem Silangehalt zuzunehmen. Was jedoch wieder die drei Erklärungsansätze als Ursache haben kann, da mehr Silane eine längere Equilibrierung benötigen könnten, aber auch mehr Polymerketten von der Oberfläche verdrängen können. Für die Verdrängung spricht, dass auch die Beweglichkeit an den Rand-Bins höher ist.

Von Randbereich zur Mitte steigt die zurückgelegte Strecke der Monomere pro Zeitintervall an und zwar unabhängig von der Richtung der Bewegung. Dieser Effekt zeigt sich bei dem kurzen Silan AS03 stärker als bei dem langen Silan AS16. Wir lesen aus den Diagrammen in den Abbildungen 5.29 und 5.30 einen Bereich von etwa 2 nm ab, wo die Beweglichkeit ansteigt. Dieser Wert passt zu den Beobachtungen bei den Dichteprofilen im vorherigen Abschnitt. Eine Anbindung der Polymere über die Silane an die Oberfläche wurde in beiden Fällen nicht modelliert.

¹¹Bezogen auf die Summe aller mittleren Teilchenzahlen. Die Höhe der Balken ist der lesbarkeit wegen jedoch nicht auf eins normiert sondern auf 10

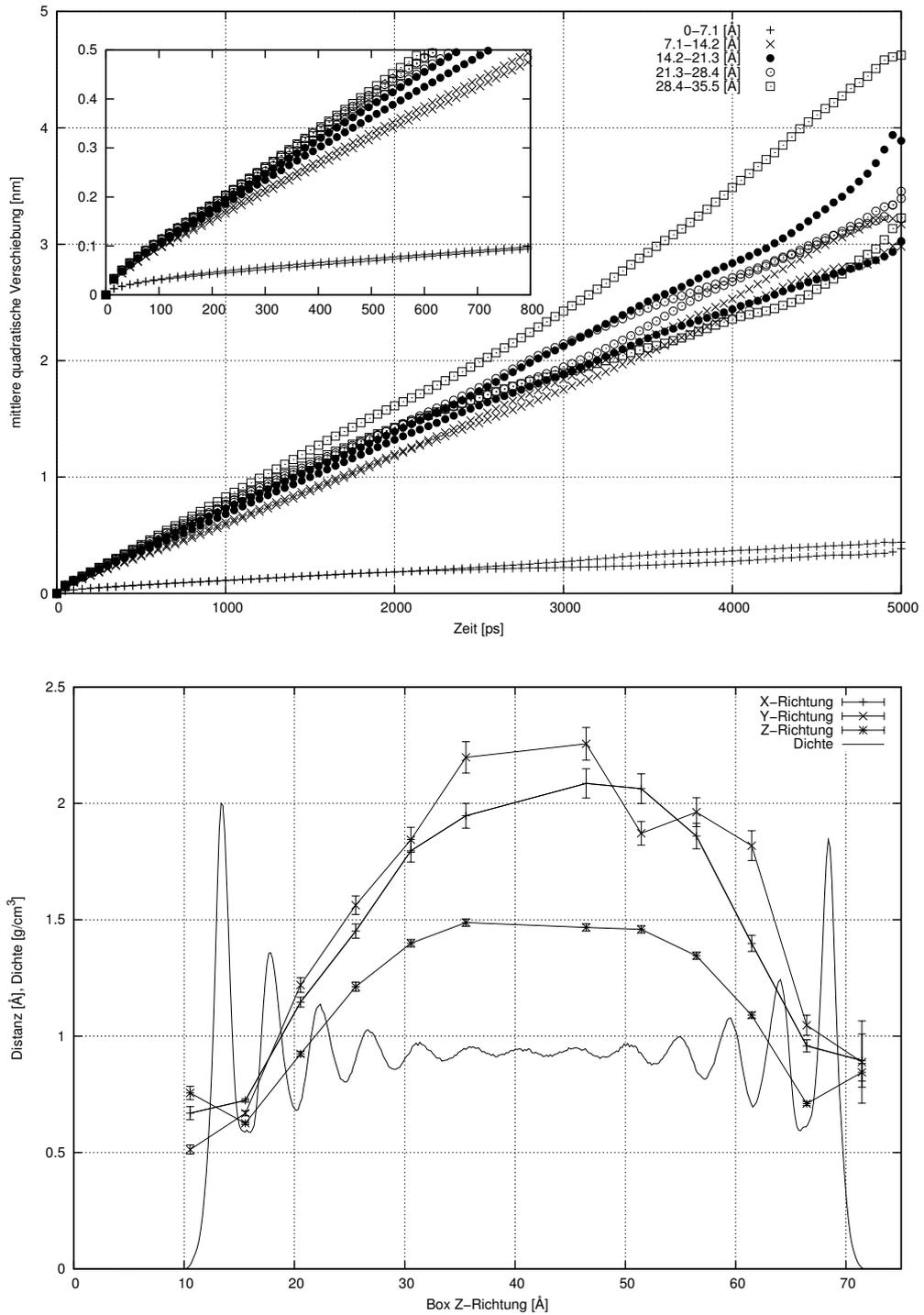


Abbildung 5.28.: Oben: Mittlere quadratische Verschiebung in Z-Richtung der unverketteten Monomere in unterschiedlich von der rechten und linken Oberfläche entfernten Schichten. Unten: Bewegung der verketteten Monomere in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche in einem Zeitraum von 200 ps.

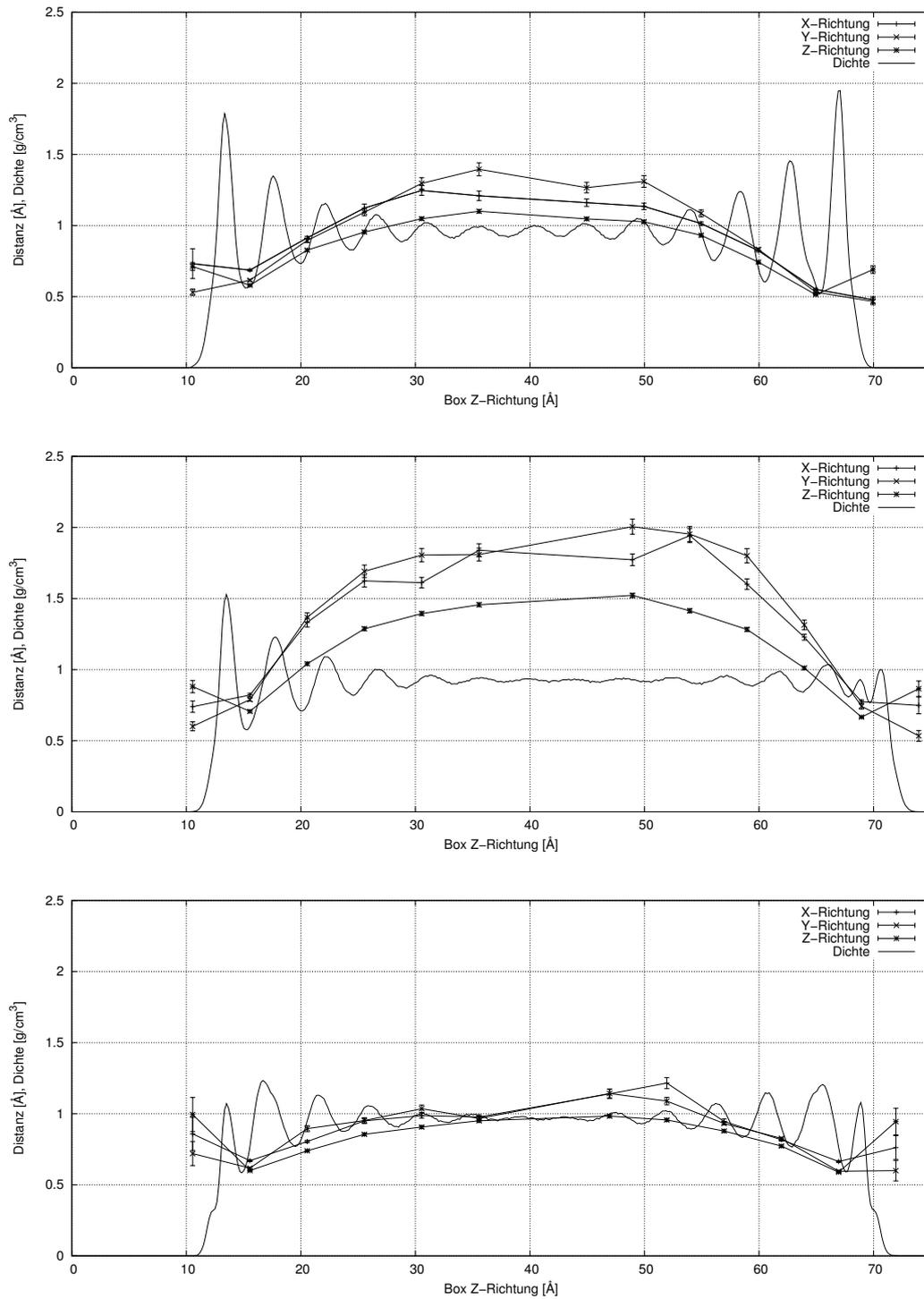


Abbildung 5.29.: Bewegung der verketteten Monomere in eine der drei Raumrichtungen in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche in einem Zeitraum von 200 ps bei verschiedenen AS03-Silanbedeckungen. Oben: $0.24 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, Mitte: $0.49 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, unten: $0.98 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$.

Kapitel 5. MD-Simulationen

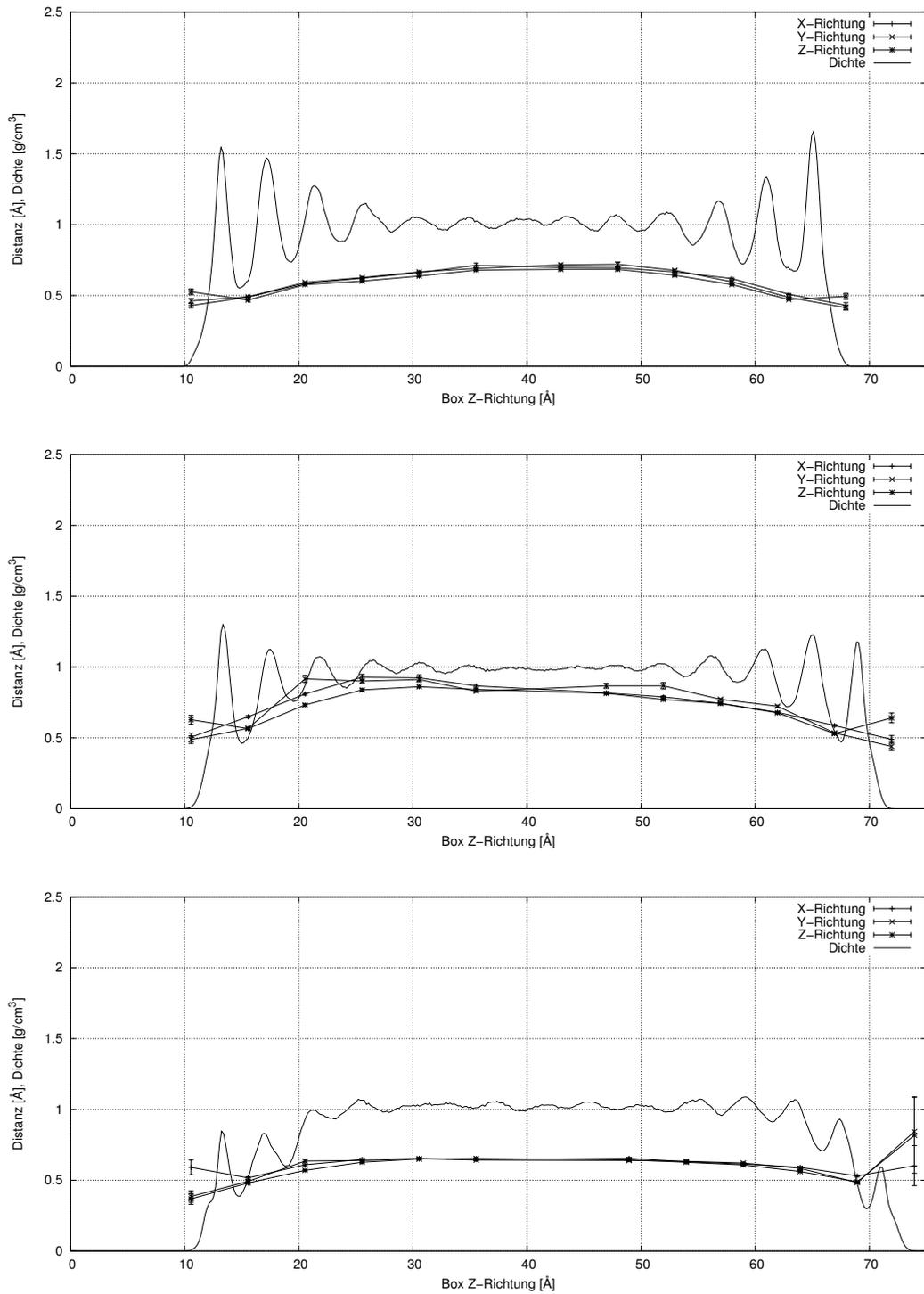


Abbildung 5.30.: Bewegung der verketteten Monomere in eine der drei Raumrichtungen in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche in einem Zeitraum von 200 ps bei verschiedenen AS16-Silanbedeckungen. Oben: $0.24 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, Mitte: $0.49 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, unten: $0.98 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$.

Kapitel 6.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mittels der Methoden des *Molecular Modellings* Computer-Modelle auf atomistischer Zeit- und Längenskala von Picosekunden und Nanometern für die Silica-Silica (G1), die Silica-Silan-Silica (G2) und die Silica-Silan-Polymer (G3) Grenzflächen, wie sie in mittels Silica-Silan-Technologie verstärkten Gummimischungen vorkommen, erstellt.

6.1. G1-Grenzfläche

Die G1-Grenzfläche wurde über zwei parallele β -cristobalit (100) Silica-Schichten, die mit OH-Gruppen besetzt sind, realisiert. Die erstellte OH-Gruppendichte wurde mit experimentell bestimmten Werten verglichen und die gewählten Lennard-Jones-Parameter und Partialladungen liefern bei der Simulation von isothermen Adsorptionswärmen kleinerer Moleküle ebenfalls gute Übereinstimmungen mit experimentell gemessenen Werten. Die potenzielle Energie des Systems G1-Grenzfläche bei variierendem Abstand der Silica-Oberflächen zueinander wurde mittels Molekulardynamik-Simulationen bestimmt und so *Potenzialkurven* aufgenommen. Diese Potenzialkurven weisen bei dem Abstand von etwa 0.15 nm zueinander ein etwa 0.25 nm breites und $350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ tiefes *spitzes Minimum* (im Fall der kleinen Simulationsbox mit einer Querschnittsfläche von 4.1 nm^2) auf¹. Vom tiefsten Punkt bis zum rechten Rand sind es etwa 0.2 nm. Die Kraft, die aufgewendet werden muss um aus diesem Minimum auszubrechen, ergibt sich mit linearer Näherung zu $\sim 1750 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{nm}}$. Daraus ergibt sich eine Grenzfläche, die eine Zugfestigkeit von $\sim 700 \text{ MPa}$ besitzt. Der Speichermodul von unconditionierten jedoch vulkanisierten Proben liegt bei kleinen relativen Dehnungen von 1 % typischerweise in der Größenordnung von $\sim 10 \text{ MPa}$. Ein Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes würde dann eine Stresskonzentration in der G1-Grenzfläche um ein bis zwei Größenordnungen voraussetzen.

Die Simulationen der G1-Grenzfläche könnten für weitere Arbeiten durch die Einführung einer amorphen Silica-Oberfläche an das reale Silica angepasst werden. Prinzipiell sind Methoden zur Erstellung amorpher Oberflächen bekannt. Auch die Einführung von Fehlstellen oder einer Oberflächenrauigkeit wäre denkbar, um dem realen

¹Das Minimum ist gesamt etwa $500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ tief. Die $350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ beziehen sich nur auf den spitzen Teil des Minimums.

System näher zu kommen. Der exakte Abgleich mit dem wirklichen System bleibt jedoch aufgrund der schwierigen experimentellen Messung problematisch.

6.2. G2-Grenzfläche

Die G2-Grenzfläche basiert auf der G1-Grenzfläche. Es wurden Alkylsilane unterschiedlicher Länge und die bifunktionalen Organosilane TESPT und MP modelliert und durch den Umsatz² von zwei geminalen OH-Gruppen an die Silica-Oberfläche angebunden. Die simulierten Silankonzentrationen lagen im Bereich der experimentell erreichbaren Silankonzentrationen, wo der Umsatz der OH-Gruppen proportional zur eingesetzten Silanmenge ist, wie NMR Messungen ausgewählter Proben gezeigt haben. Die mittels Molekulardynamik aufgenommenen *Potenzialkurven* wurden als Konzentrationsreihen für die unterschiedlichen Silantypen simuliert. In jeder dieser Konzentrationsreihen zeigt sich bei niedrigen Bedeckungen ein *spitzes Minimum*, wie wir es bei der G1-Grenzfläche schon gesehen haben. Ab einer bestimmten, vom Silantyp abhängigen, Silankonzentration verschwindet dieses Minimum. Wir interpretieren diese Konzentration als die für das Abschirmen (Hydrophobisierung) der Silica-Oberfläche mindestens nötige Silanmenge. Zum Vergleich mit dem realen System wurden Konzentrationsreihen der Silantypen mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse untersucht. Der Speichermodul bei kleinen Dehnungen wurde gegen die Silankonzentration aufgetragen. Der Wendepunkt, als Punkt mit der stärksten Änderung des Speichermoduls in Abhängigkeit der Silankonzentration, dieser Kurven wurde über Fit-Funktionen bestimmt und mit den aus den Simulationen bestimmten Silankonzentrationen verglichen, bei denen das *spitze Minimum* verschwindet. Es zeigen sich gute Übereinstimmungen der Simulation mit dem Experiment. Für das kürzeste Alkylsilan AS03 wurde eine Theorie auf Basis stochastischer Überlegungen entwickelt, welche die Beobachtung aus der Simulation, dass zwei sich gegenüberliegende Silane ausreichen, um die Oberflächen gegeneinander abzuschirmen, mit den mittels Dynamisch-Mechanischer-Analyse untersuchten Kurven verbindet. In Summe geben die Untersuchungen weitere Hinweise darauf, dass die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung ursächlich für den Payne-Effekt ist.

Für zukünftige Simulationen wäre die Modellierung weiterer Silantypen vorstellbar. Auch die Auswirkungen von Erweiterungen der G1-Grenzfläche, wie z.B. die Rauigkeit oder Fehlstellen wären interessant.

6.3. G3-Grenzfläche

Die G3-Grenzfläche zeigt eine strukturierte Polymerschicht von etwa zwei Ångström in der Nähe der Oberfläche, wie sie in der Literatur diskutiert wird. Wenn Alkylsilane

²Die chemischen Reaktionen selber wurden nicht simuliert. Es geht hier um die Art der Anbindung.

an die Oberfläche gebunden werden, scheinen diese das Polymer von der Oberfläche zu verdrängen. Die Studien der G3-Grenzfläche sind vorwiegend explorativen Charakters.

Für weitere Untersuchungen könnte das G3-Modell um die Anbindung des Polymers mittels der bifunktionalen Organosilane an die Silica-Oberfläche erweitert werden. Der Einfluss dieser Anbindung auf die Mobilität der Polymere in der Nähe der Oberfläche wäre interessant zu beobachten.

6.4. Ein Coarse-Grained-Modell

6.4.1. Motivation

Wir wollen ein Coarse-Grained-Modell (engl. für vergrößertes Modell) darstellen, was die Simulationsergebnisse auf der atomistischen Längen- und Zeitskala von Nanometer und Picosekunden mit der experimentell zugänglichen Millimeter- und Sekundenskala (bzw. Hz) der dynamisch mechanischen Messverfahren verbinden kann. Wie in Abschnitt 1.3 diskutiert, ist es nicht möglich in letzteren Bereich unter Berücksichtigung aller Details direkt vorzustoßen. Das Ziel ist es, den Speicher- und Verlustmodul und den $\tan(\delta)$ in Abhängigkeit von der Scherfrequenz bei unterschiedlichen Füllgraden und Füller-Netzwerkstrukturen auf Basis unseres gewonnenen mikroskopischen Verständnisses zu simulieren. Dieses Modell wurde zusammen von Reinhard Hentschke und He Xi entwickelt und findet sich in der Veröffentlichung [Xi and Hentschke, 2012]³. Es weist Ähnlichkeiten zur Finiten Elemente Methode (FEM) auf. Weitere vergleichbare Modelle finden sich in der Literatur [Merabia et al., 2008, Long and Sotta, 2006, Raos et al., 2006], jedoch mit anderen Zeit- und Längenskalen sowie anderem Detaillierungsgrad.

6.4.2. Modellierung

Ähnlich der molekularen Modellierung, wie wir sie in Kapitel 3 angewendet haben, wollen wir das reale Füller-Elastomer-Netzwerk in dem Coarse-Grained-Modell abbilden; jedoch auf einer wesentlich größeren Skala. Wir vereinfachen das komplexe System und teilen es in zwei Materialien auf, den Füllstoff und die Polymermatrix. Sämtliche chemischen und *mikrophysikalischen* Details, wie die Molekülstrukturen und deren Wechselwirkungen, werden vernachlässigt. Der Füllstoff und die Polymermatrix werden als kugelförmige Volumenelemente dargestellt, wobei ein Volumenelement die Größe von einem Silica-Primärpartikel besitzt und damit die natürliche

³Abschnitte 6.4.2, 6.4.3 und 6.4.4 folgen überwiegend dem Artikel [Xi and Hentschke, 2012]. Figure 6.1 and 6.2 are reprinted from European Polymer Journal, Volume 48, Issue 10, October 2012, He Xi, Reinhard Hentschke, Dynamic moduli of filled elastomers – A coarse grained computer model, Pages 1777-1786, Copyright (2012), with permission from Elsevier

Längeneinheit des Systems auf etwa 50 nm setzt. Die Volumenelemente sind auf einem fcc-Gitter der Kantenlänge D (was dem Abstand der Schwerpunkte der Volumenelemente entspricht) angeordnet und über Federpotenziale verbunden. Ähnlich wie bei den phänomenologischen Kraftfeldern des molekularen Modellierens, die das Wissen über atomare Wechselwirkungen abbilden, übersetzen wir das Wissen über die molekulare Struktur der Grenzflächen eines gefüllten Elastomernetzwerkes in die Kraftkonstanten der Federpotenziale. Wir unterscheiden drei Federpotenziale: Zwischen zwei Füllstoff-Volumenelementen, zwischen zwei Polymermatrix-Elementen und zwischen einem Füllstoff- und einem Polymermatrix-Element. Die Form der Federpotenziale leitet sich für die Füllstoff-Füllstoff-Bindung von den simulierten Potenzialkurven ab. Die Form der Potenziale stellt Abbildung 6.1 schematisch dar. Das Potenzial zwischen zwei Elastomer-Volumenelementen ist ein harmonisches Federpotenzial, was das Zug-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren bei mäßigen Auslenkungen im linearen Bereich repräsentiert. Zwischen zwei Füller-Volumenelementen sorgt ein spitzes Potenzial, der Form wie wir es in Kapitel 5 als Resultat der Simulationen auf molekularer Ebene erhalten haben, für eine starke Bindung der Füller-Partikel untereinander. Werden die Füller-Volumenelemente weiter als eine Distanz W_{FF} voneinander separiert, üben sie keine Kräfte mehr aufeinander aus. Die Bindung zwischen Füller- und Elastomer-Volumenelementen verhält sich ähnlich. Bei kleinen Dehnungen sorgt die in Abschnitt 2.1 diskutierte immobile Schicht in der Nähe des Füller-Partikels für eine stärkere Verbindung. Wird diese Bindung weiter gedehnt als eine Distanz W_{FR} , geht die Wechselwirkung in einen weicheren Bereich über, der jedoch im Gegensatz zur Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung immer noch durch ein harmonisches (jedoch mit schwächerer Kraftkonstante parametrisiertes) Federpotenzial repräsentiert wird. Aus den Federpotenzialen leiten sich die Bindungskräfte ab, die zwischen den unterschiedlichen Volumenelementen wirken. Diese haben die folgende Form:

$$F_{RR} = k_{RR}(D - r) \quad (6.1)$$

$$F_{FF} = \begin{cases} k_{FF}(D - r) & : r < W_{FF} \\ 0 & : r \geq W_{FF} \end{cases} \quad (6.2)$$

$$F_{FR} = \begin{cases} k_{FR}(D - r) & : r < W_{FR} \\ k_{RR}(D - r) & : r \geq W_{FR} \end{cases} \quad (6.3)$$

F_{RR} ist die Kraft zwischen zwei Polymerkugeln mit dem Durchmesser D im Abstand r und der Kraftkonstanten k_{RR} . F_{FF} und F_{FR} sind entsprechend die Kräfte zwischen zwei Füllstoffkugeln und einer Füllstoff- und einer Polymerkugel.

6.4.3. Bewegungsgleichung

Wir entwickeln nun die Bewegungsgleichungen für unser System. Die Kraft F_i , die auf das i -te Volumenelement wirkt und aus den Bindungen zu den Nachbarn re-

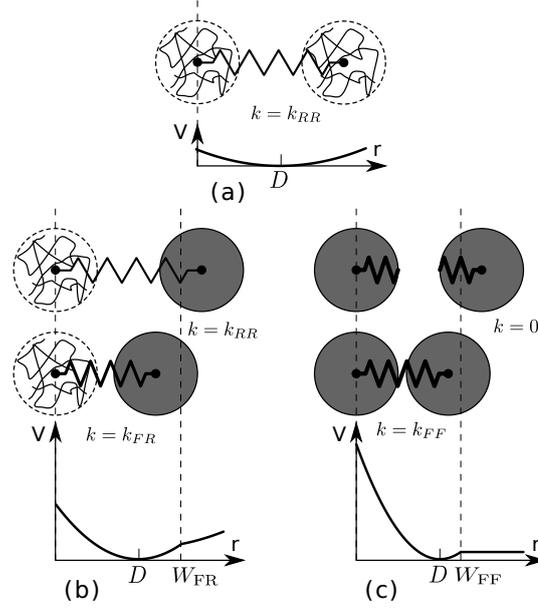


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der Federpotenziale des Coarse-Grained-Modells. Mit freundlicher Genehmigung aus [Xi and Hentschke, 2012].

sultiert, wird durch die Reibungskraft F_R kompensiert, die abhängig von den Geschwindigkeiten der gebundenen Nachbarn ist. Das System ist damit unbeschleunigt und gehorcht der *balanced force* Bedingung.

$$\vec{F}_i = \vec{F}_R \quad (6.4)$$

$$\sum_{j=1}^{n_i} k_{ij} \left(D \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} - \vec{r}_{ij} \right) = \gamma (\vec{v}_i - \langle \vec{v}_{i,n} \rangle) \quad (6.5)$$

Hier ist n_i die Anzahl der an das i -te Volumenelement gebundenen Nachbarn, k_{ij} ist die Federkonstante der Bindung zwischen dem i -ten und j -ten Volumenelement und kann die Werte k_{RR} , k_{FF} , k_{FR} annehmen. \vec{r}_{ij} ist der Verbindungsvektor zwischen dem i -ten und j -ten Volumenelement. \vec{v}_i ist die Geschwindigkeit des i -ten Volumenelements und $\langle \vec{v}_{i,n} \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit von dessen Nachbarn.

Für die Integration der Bewegungsgleichung benutzen wir einen modifizierten Leap-Frog-Algorithmus (siehe Abschnitt 4.3) [Lees and Edwards, 1972]. Anstelle der Geschwindigkeit in Gleichung 4.13 benutzen wir die mittlere Geschwindigkeit der Nachbarn aus Gleichung 6.4.

Während der Simulation wenden wir mittels *Lees-Edwards-Randbedingungen* [Lees and Edwards, 1972] eine sinusförmige Scherverformung auf das System an.

6.4.4. Auswertung und Ergebnisse

Wenn die Scherverformung in der xy-Ebene entlang der x-Richtung auf das System einwirkt, können wir die Komponente des mikroskopischen Spannungstensors berechnen über die Gleichung:

$$\sigma_{xy}(t) \approx \frac{1}{2V} \sum \frac{x_{x,ij} x_{y,ij}}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \quad (6.6)$$

und an die resultierenden Messpunkte fitten mit der Gleichung:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (6.7)$$

V ist das Volumen der Simulationsbox, $x_{x,ij}$ und $x_{y,ij}$ die x- und y-Koordinaten der Verbindungsvektoren r_{ij} und U_{ij} die potenzielle Energie zwischen Kugel i und j . Über Gleichung (vergleiche Gleichung 1.36):

$$\oint \sigma du = \pi G'' u_0^2 \quad (6.8)$$

können nun der Speicher- und Verlustmodul sowie der $\tan(\delta)$ berechnet werden.

Erste Ergebnisse für verschieden gewählte Kraftkonstanten zeigt Abbildung 6.2. Ein Vergleich mit den Abbildungen der RPA-Kurven aus Anhang C bestätigt, dass der Verlauf der Kurven der RPA-Messungen mit diesem Modell recht gut nachgebildet werden können. Durch Variation der Kraftkonstanten ist es nun prinzipiell möglich Effekte der einzelnen Grenzflächen auf die Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse zu untersuchen. Es ist denkbar, die Auswirkung verschiedener Silane auf den Verlust- oder Speichermodul zu untersuchen. Die Kraftkonstanten könnten über Anpassung der Kurven aus Gleichung 6.3 an die Ergebnisse der Simulationen aus Kapitel 5 oder die Simulation weiterer Silane ermittelt werden.

Dieses Modell ist außerdem geeignet, um ein perkulierendes Füllstoff-Netzwerk abzubilden und den Einfluss der Struktur des Füller-Netzwerkes auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Denn neben den Wechselwirkungen der Füllstoffe und Polymere untereinander, welche sich auf der molekularen Zeit- und Längenskalen abspielen, sind auch diese makroskopischen Charakteristika entscheidend für die Verstärkung [Klüppel and Heinrich, 1995]. So wird häufig von einer fraktalen Füllstoff-Verteilung ausgegangen [Huber et al., 1996], die im Gegensatz zu

einer zufälligen oder homogenen Füllstoff-Verteilung für eine selbstähnliche Struktur über mehrere Größenordnungen sorgen würde⁴. Die Erzeugung einer solchen Struktur stellt noch ein zu lösendes Problem für dieses Modell dar.

Es wäre denkbar für zukünftige Untersuchungen Füllstoff-Cluster unterschiedlicher Struktur oder anisotrope Füllstoffe (z.B. Stäbe oder Plättchen) zu erstellen und deren Einfluss auf die Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (wie $\tan(\delta)$ -Kurven) zu studieren.

⁴Im Kleinen muss die fraktale Struktur durch die Primärpartikel oder spätestens durch die Atome begrenzt sein; im Großen durch die Agglomeratgröße, die beim Mischvorgang eingestellt wird.

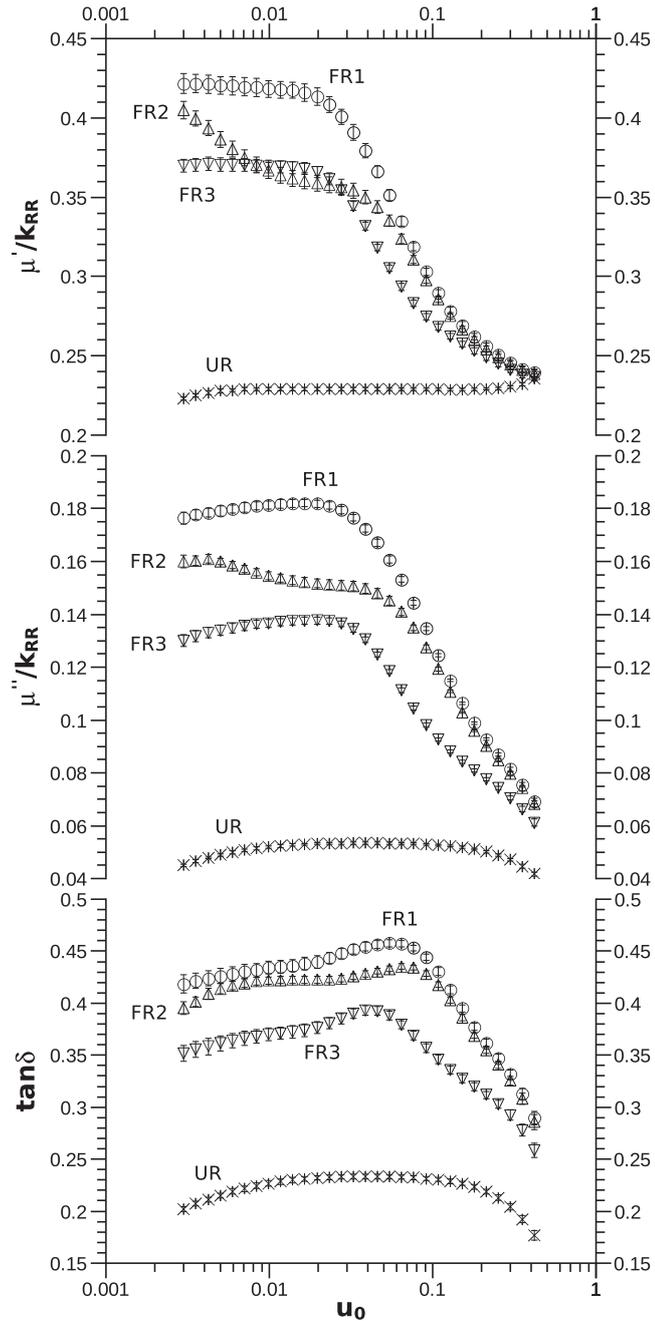


Abbildung 6.2.: Speichermodul, Verlustmodul und $\tan \delta$ aufgetragen gegen die Amplitude. Das System besteht zu 20 % aus Füllstoffkugeln. Die Parameter der Potentiale wurden auf $k_{RR} = 0.001$, $W_{RF} = 1.01$, $W_{FF} = 1.001$ und die Frequenz auf $\omega = 0.0002$ gesetzt. Für die Kurven FR1 gilt $k_{RF} = 0.01$, $k_{FF} = 0.1$, für die Kurven FR2 gilt, $k_{RF} = 0.01$, $k_{FF} = 0.01$ und für die Kurven FR3 gilt $k_{RF} = 0.005$, $k_{FF} = 0.1$. Die Kurve UR ohne Füllstoff ist mit $k_{FF} = 0.001$ parametrisiert. Mit freundlicher Genehmigung aus [Xi and Hentschke, 2012]

Anhang A.

Kraftfeldparameter

Die hier verwendete Parametrisierung folgt der des UFF (universal force field)-Kraftfeldes [Rappe et al., 1992]. Der σ -Wert H-Atoms ist eine Ausnahme. Er wurde zuerst versehentlich auf auf 0.190(nm) statt 0.257(nm) gesetzt, stellte sich dann aber als der passendere Wert heraus.

Lennard-Jones Parameter für das Potenzial: $U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$

Name	Masse	Ladung	σ (SBR/NR)(nm)	ϵ (SBR/NR)(kJ/mol)
H	1.00000	0.000	0.190	0.615
Si	28.00000	0.000	0.383	1.683
S	32.00000	0.000	0.359	1.147
O	16.00000	0.000	0.312	0.251
CH3	15.00000	0.000	0.400/0.385	0.330/0.470
CH2	14.00000	0.000	0.400/0.385	0.330/0.470
CH1	13.00000	0.000	0.400/0.385	0.330/0.470
C	12.00000	0.000	0.400/0.385	0.330/0.470

Anhang A. Kraftfeldparameter

Die kovalente Bindung wird über ein harmonisches Potenzial realisiert:

$$V_b(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_b(r_{ij} - b_0)$$

i	j	$b_0(nm)$	$k_b(kJ/mol/nm^2)$	Bemerkung
O	H	0.11000	342000.0	
Si	O	0.18000	255000.0	
Si	O	0.15500	383000.0	Silica-Silan
C	C	0.15300	284000.0	Einfachbindung
C	C	0.13300	477000.0	Doppelbindung
C	CH1	0.15300	284000.0	
C	CH2	0.15300	284000.0	
C	CH3	0.15300	284000.0	
CH1	CH1	0.13960	284000.0	Benzol, wie CH2 CH1
CH1	CH2	0.15300	284000.0	
CH2	CH2	0.15300	284000.0	
O	CH2	0.15000	362000.0	
CH1	S	0.15000	426000.0	Vulkanisation
CH1	S	0.18200	238000.0	Silan-Polymer
S	S	0.20600	232000.0	

Die Bindungswinkelvibration wird über ein harmonisches Potenzial realisiert:

$$V_w(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)$$

i	j	k	$\theta(deg)$	$k_\theta(kJ/mol/rad^2)$
CH2	CH2	CH1	109.5	200.000
CH2	CH1	C	120.0	200.000
CH1	C	CH3	120.0	200.000
CH3	C	CH2	120.0	200.000
CH1	C	CH2	120.0	200.000
C	CH2	CH2	109.5	200.000
CH2	CH1	S	109.5	200.000
S	S	S	90.0	200.000
Si	O	H	125.3	200.000
O	Si	O	109.5	200.000
O	Si	CH2	111.2	400.000
Si	O	CH2	105.0	200.000
O	CH2	CH3	109.5	200.000
Si	CH2	CH2	109.5	200.000
CH2	CH2	CH2	109.5	200.000
CH2	CH2	S	109.5	200.000
CH2	S	S	90.0	200.000
CH2	CH1	S	109.5	200.000
S	CH2	CH1	109.5	200.000
S	S	CH1	90.0	200.000
S	CH1	CH1	109.0	200.000
CH1	CH1	CH1	120.0	200.000
CH2	CH1	CH1	109.5	200.000
CH2	CH1	CH2	109.5	200.000
CH1	CH2	CH1	109.5	200.000

Anhang A. Kraftfeldparameter

Der Torsionswinkel ist nach der IUPAC/IUB Konvention derjenige Winkel zwischen der ijk - und jkl -Ebene, wobei die cis-Stellung Null bedeutet:

$$V_t(\phi_{ijkl}) = k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_s))$$

i	j	k	l	$\phi(deg)$	$k_\phi(kJ/mol)$	multipl.	Bemerkung
CH3	C	CH2	CH2	000.00000	2.0	1	
C	CH2	CH2	CH1	180.00000	2.0	3	
CH2	CH2	CH1	C	180.00000	2.0	1	
CH2	CH1	C	CH2	180.00000	2.0	1	
CH2	CH1	C	CH3	000.00000	4.0	1	
CH2	CH2	C	CH1	180.00000	2.0	1	
CH3	CH1	C	CH2	180.00000	2.0	1	
CH2	CH2	CH1	S	180.00000	2.0	1	Silan-Polymer
CH2	CH1	S	S	180.00000	2.0	1	Silan-Polymer
CB	S	S	CH2	128.00000	2.0	1	Silan-Polymer
CH2	CH2	CH1	S	180.00000	2.0	1	Silan-Polymer
H	O	Si	O	000.00000	2.0	1	
O	Si	CH2	CH2	180.00000	2.0	1	
Si	CH2	CH2	CH2	180.00000	2.0	1	
CH2	CH2	CH2	S	180.00000	2.0	1	
CH2	CH2	S	S	180.00000	2.0	1	
CH2	SI	O	CH2	000.00000	2.0	3	
Si	O	CH2	CH3	180.00000	2.0	1	
OI	Si	CH2	CH2	000.00000	2.0	1	
S	S	S	S	180.00000	2.0	1	
CH2	S	S	S	90.00000	2.0	1	
S	S	CH2	CH1	120.00000	2.0	3	
S	S	CH1	CH2	120.00000	2.0	3	
S	S	CH1	CH1	120.00000	2.0	3	
CH2	S	S	CH1	120.00000	2.0	3	
CH2	S	S	CH2	120.00000	2.0	3	
S	CH2	CH1	CH2	000.00000	2.0	1	
S	CH1	CH2	CH1	000.00000	2.0	1	
S	CH1	CH1	CH2	000.00000	2.0	1	
S	CH1	CH2	CH2	000.00000	2.0	1	
CH1	CH1	CH2	S	000.00000	2.0	1	
S	CH1	CH1	S	000.00000	2.0	1	
CH1	CH2	CH2	CA	180.00000	2.0	1	
CH1	CH2	CH2	C	180.00000	2.0	1	
S	CH1	CH1	CH1	000.00000	2.0	1	
CH2	CH1	CH1	CH1	180.00000	2.0	1	
CH1	CH1	CH1	CH1	000.00000	2.0	1	
CH2	CH1	CH1	CH1	60.00000	1.0	6	Styrol

Anhang B.

Experiment-Details

B.1. Rezept Gummimischungen

Die Gummimischungen basieren auf dem gleichen Grundrezept, welches in Tabelle B.1 dargestellt ist. Sie wurden von der Firma Continental erstellt.

Naturkautschuk	20
Styrol-Butadien-Kautschuk (25% Styrol, 50% Vinyl)	80
Silica	95
Mineralöl	35
Alterungsschutzmittel	2
Ozonschutzwachs	2
Zinkoxid	2.5
Stearinsäure	2.5
Silan	x
Vulkanisationschemikalien	5.6

Tabelle B.1.: Rezept 1 (in phr): Gummimischungen für RPA-Studien. Der Anteil an Silan ist variabel.

Styrol-Butadien-Kautschuk (25% Styrol, 50% Vinyl)	100
Silica	95
Mineralöl	35
Alterungsschutzmittel	2
Ozonschutzwachs	2
Zinkoxid	2.5
Stearinsäure	2.5
TESPT	x
Vulkanisationschemikalien	5.6

Tabelle B.2.: Rezept 2 (in phr): Gummimischungen für NMR-Studie und RPA-Studie. Der Anteil an Silan ist variabel.

Naturkautschuk	10
Butadienkautschuk	18
Styrol-Butadien-Kautschuk (21% Styrol, 50% Vinyl)	72
Silica	95
Mineralöl	45
Alterungsschutzmittel	2
Ozonschutzwachs	2
Zinkoxid	2.5
Stearinsäure	2.5
TESPD	6.84
Vulkanisationschemikalien	5.6

Tabelle B.3.: Rezept 3 (in phr): TESPD Referenzmischung.

B.2. Dynamisch-Mechanische-Analyse Messungen

Die Dynamisch-Mechanische-Analyse wurde mit einem RPA 2000 der Firma Alpha-Technologies von Mitarbeitern der Firma Continental durchgeführt. Weitere Informationen zu dem Gerät finden sich unter: <http://www.ccsi-inc.com/u-curemeters-rpa2000.htm>

B.3. NMR Messungen

Die NMR Messungen wurden mit dem Modell Avance 360 der Firma Bruker von Dr. Herbert Dumler der Firma Continental aufgenommen.

^{29}Si 71.5477 MHz Basisfrequenz

90 Grad Protonenpuls $3.15 \mu\text{m}$

5 mm Rotor

Rotationsfrequenz 8000 Hz

Raumtemperatur

Anhang C.

Ergebniskurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse

Die folgenden Diagramme zeigen für die untersuchten Silane die in Abschnitt 5.3.5 diskutierten experimentell aufgenommenen Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (jeweils oben) und die beschriebene Auftragung des Moduls bei fester Amplitude und variierendem Silangehalt (jeweils unten). Die Kurven in den Diagrammen, wo der Speichermodul G' gegen die Amplitude aufgetragen wird, sind am linken Rand mit der zugehörigen Silankonzentration $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ beschriftet. Die Kurven in den Diagrammen, wo der Speichermodul G' gegen die Silankonzentration aufgetragen wird, liefern über das in Abschnitt 5.3.6 beschriebene Verfahren die experimentellen Werte, die in Tabelle mit den Simulationsdaten verglichen werden. Es wird unterschieden zwischen Kurven, die nach der ersten Mischstufe (Grundmischen) aufgenommen wurden und Kurven, die nach dem Fertigmischen aufgenommen wurden (vgl. Abschnitt 2.5).

Anhang C. Ergebniskurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse

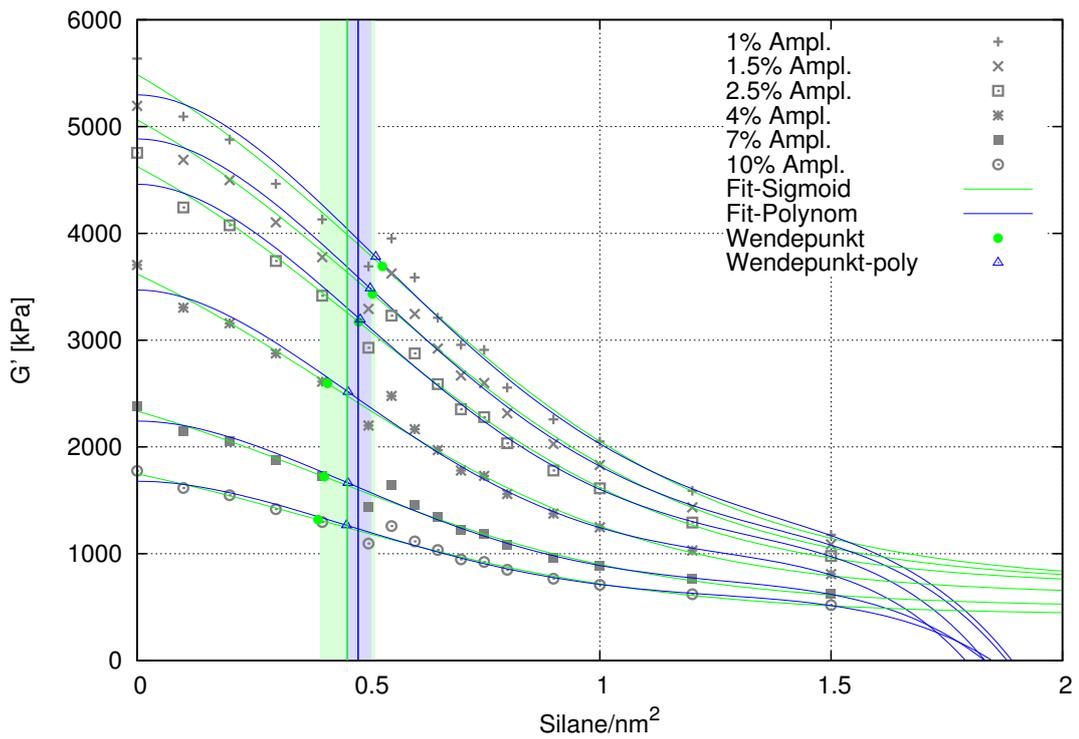
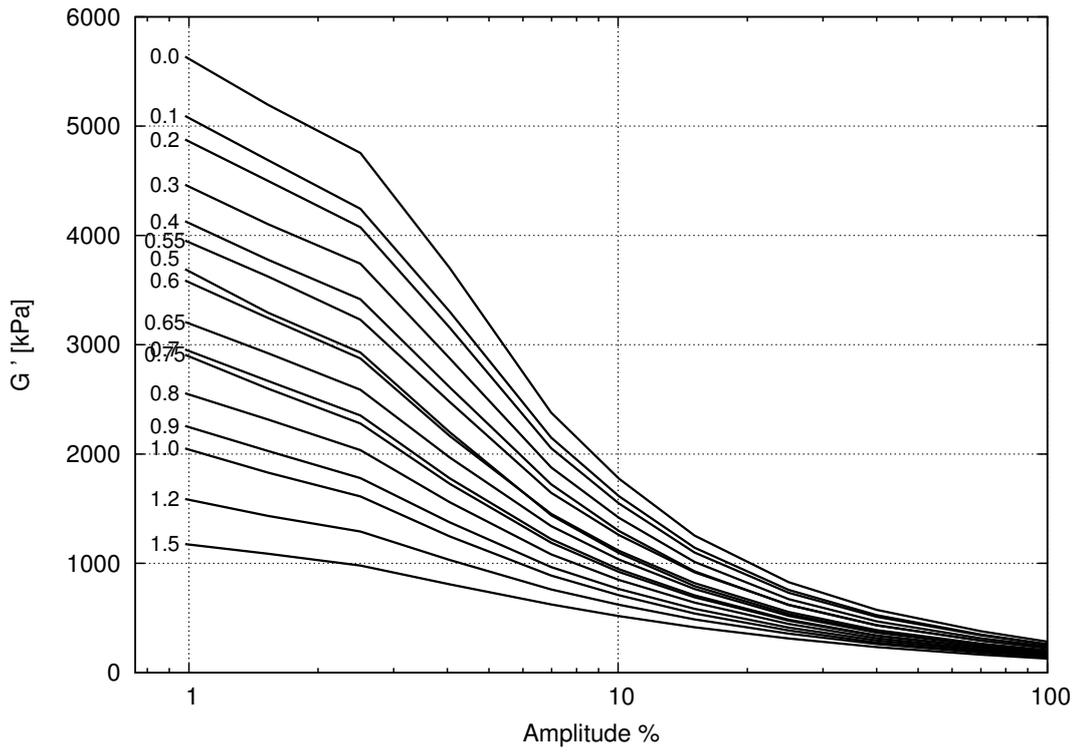


Abbildung C.1.: AS03 erste Mischstufe

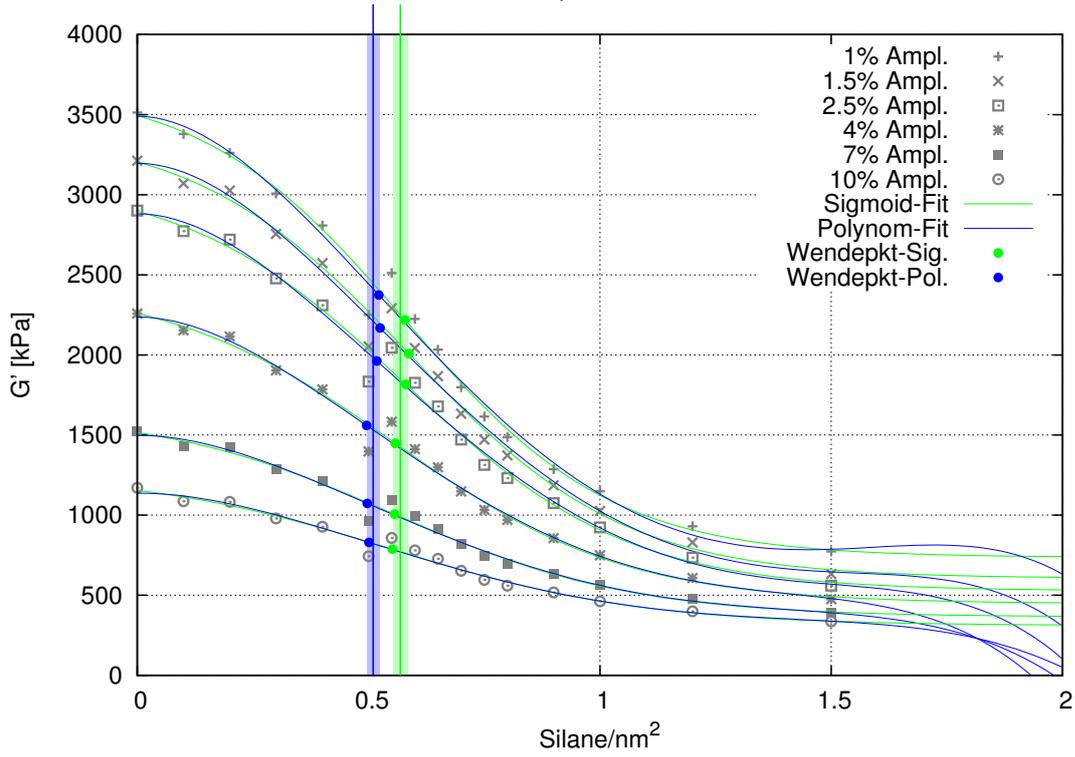
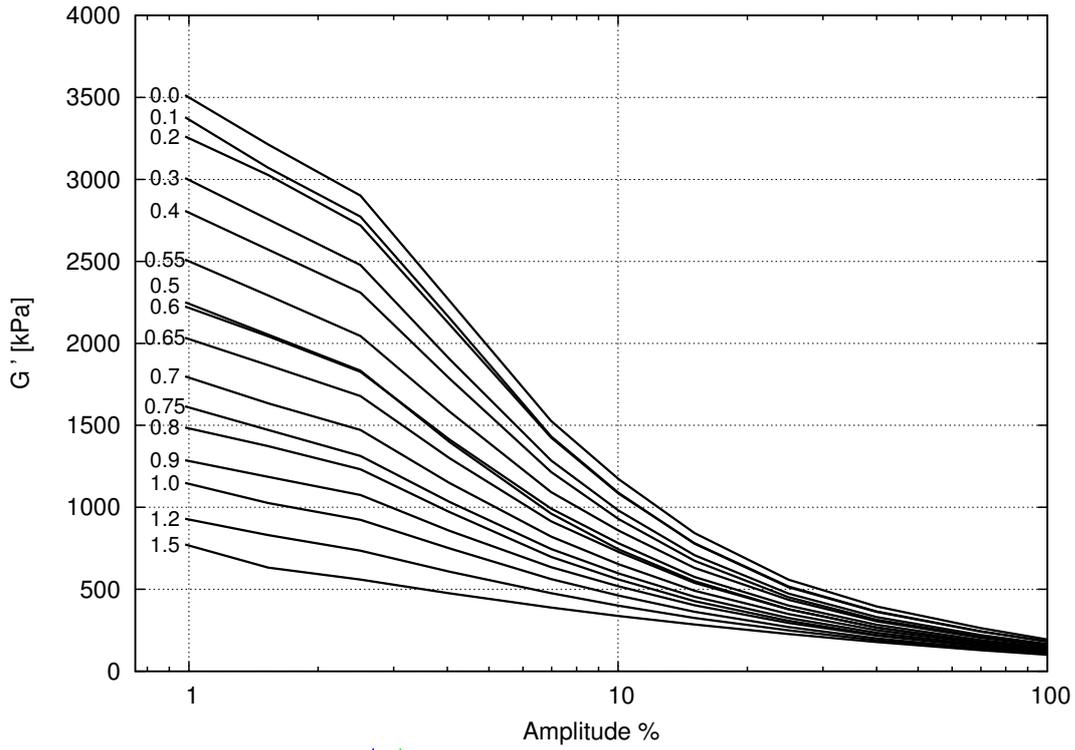


Abbildung C.2.: AS03 Fertigmischung

Anhang C. Ergebniskurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse

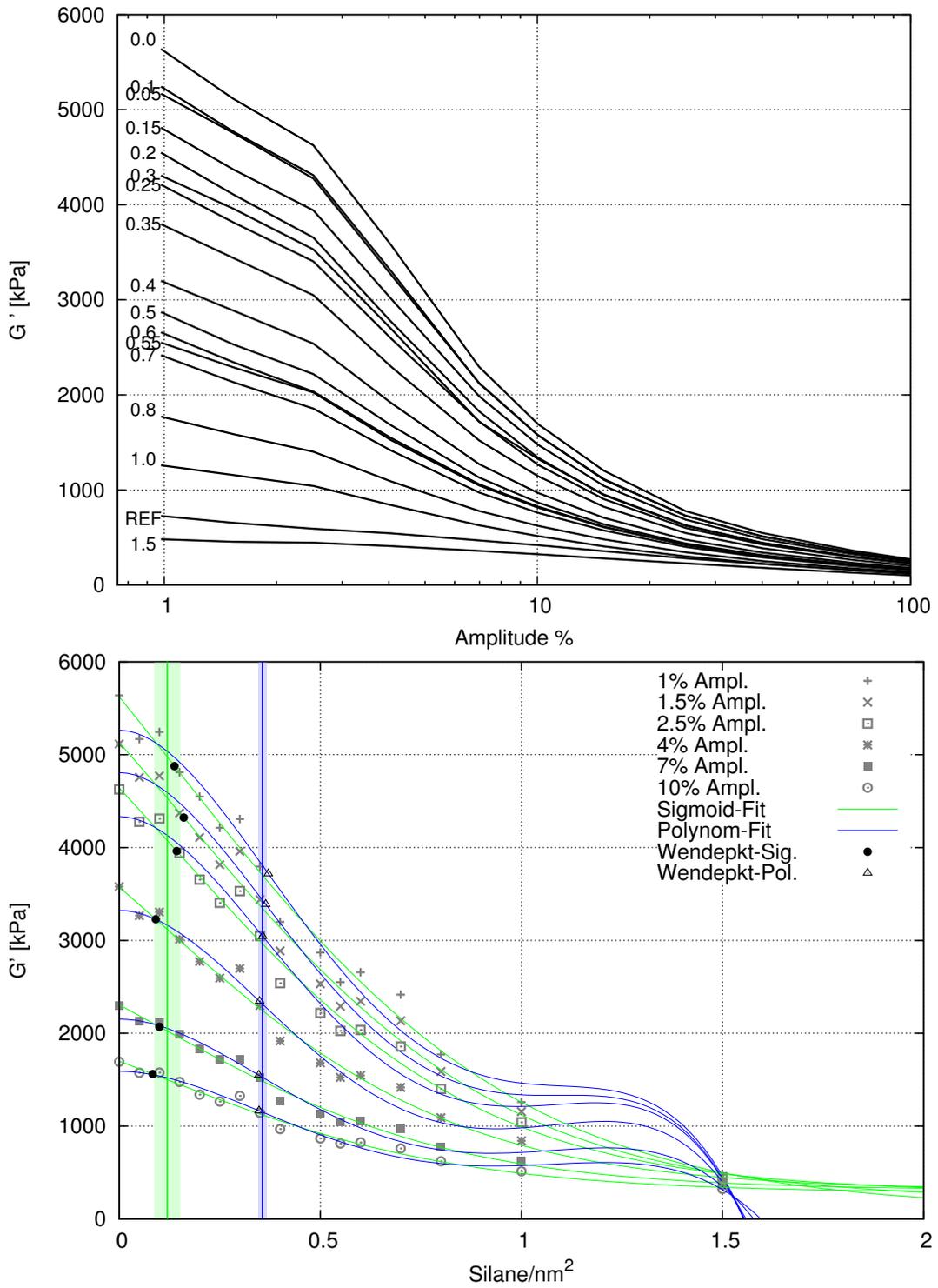


Abbildung C.3.: AS08 erste Mischstufe

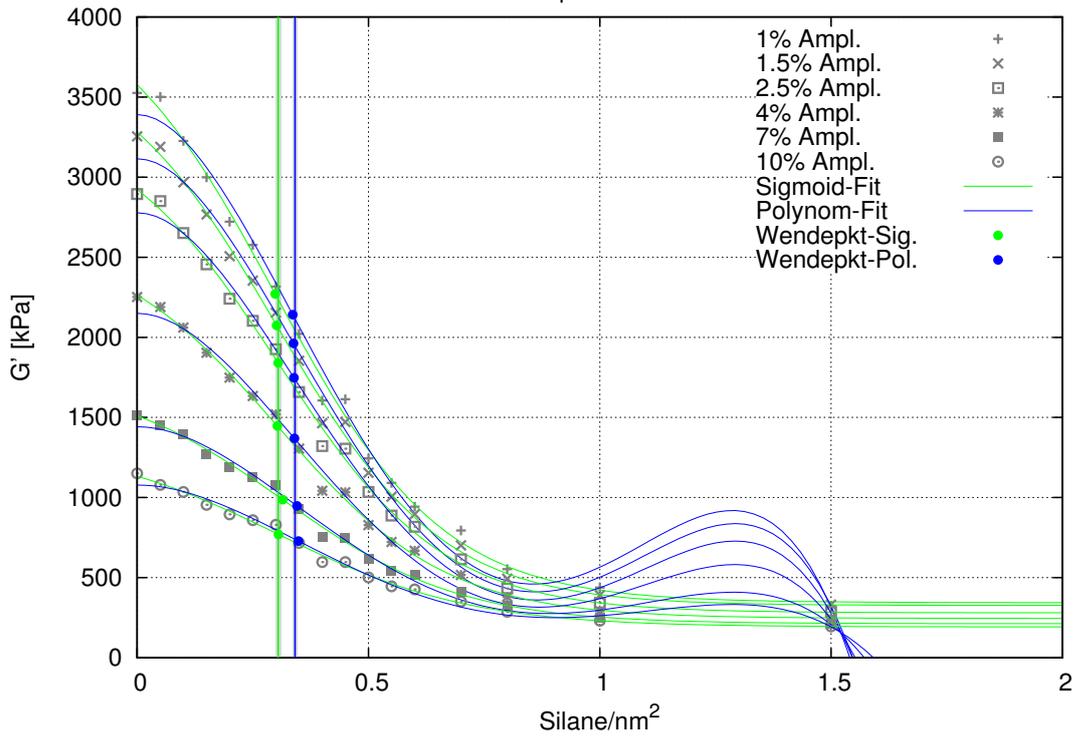
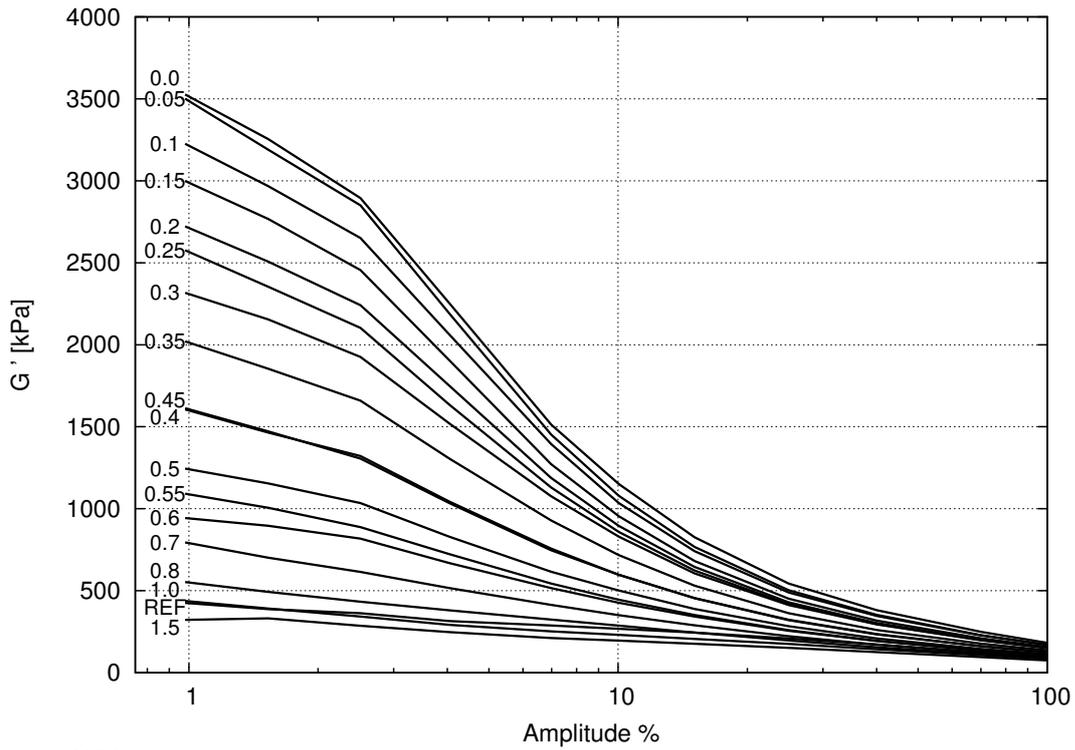


Abbildung C.4.: AS08 Fertigmischung

Anhang C. Ergebniskurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse

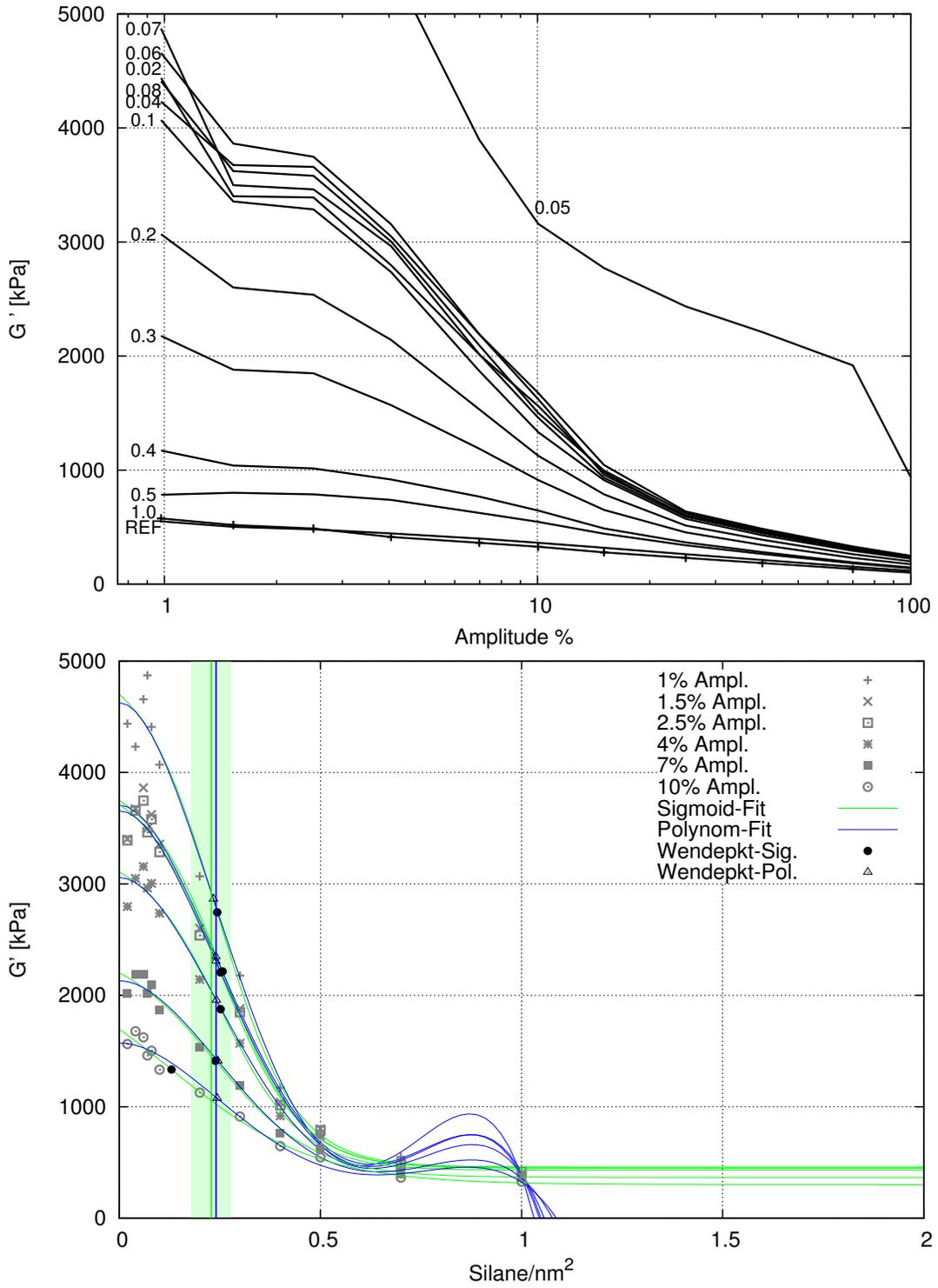


Abbildung C.5.: AS16 erste Mischstufe

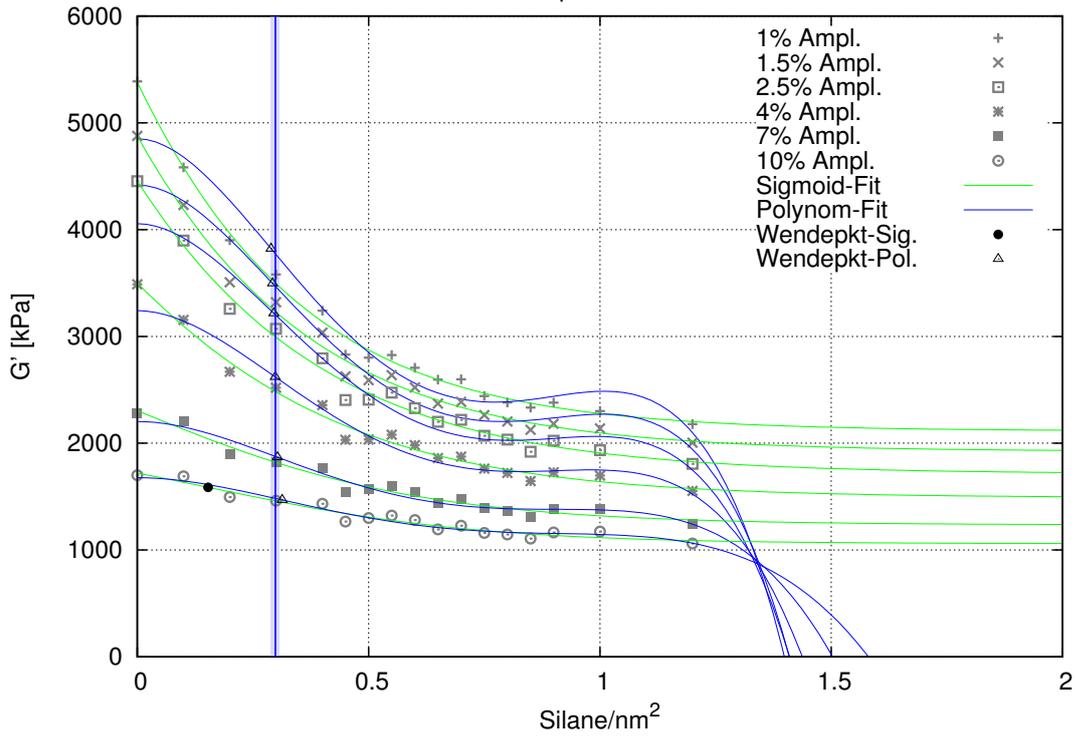
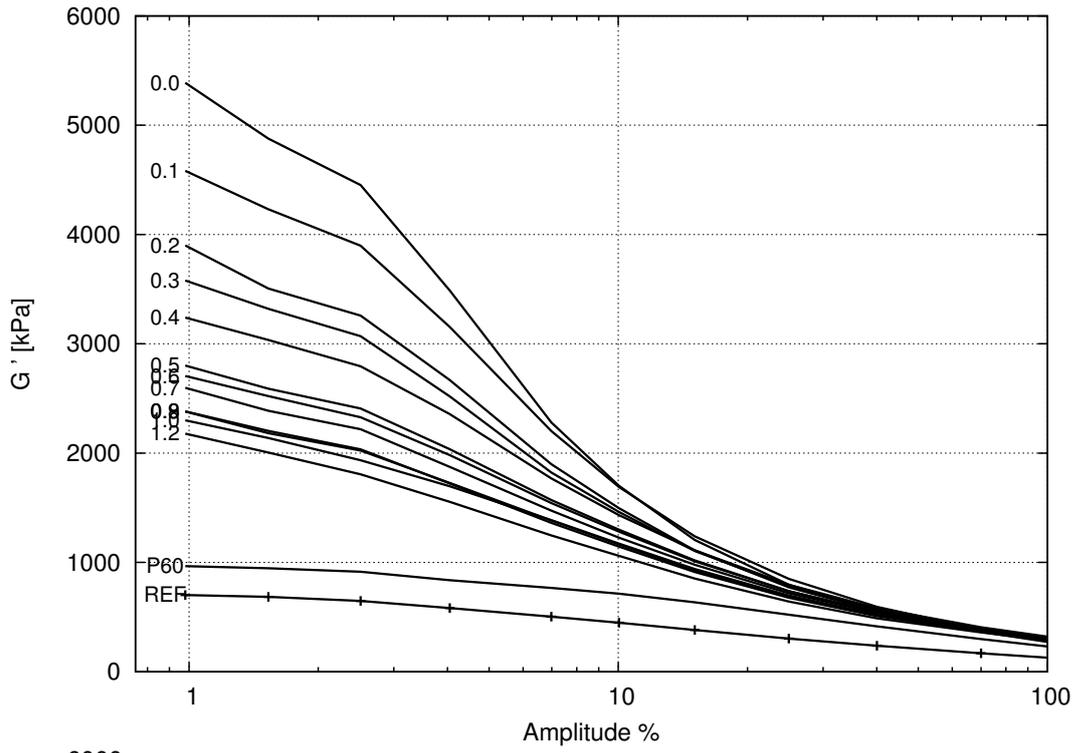


Abbildung C.6.: MPTE erste Mischstufe

Anhang C. Ergebniskurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse

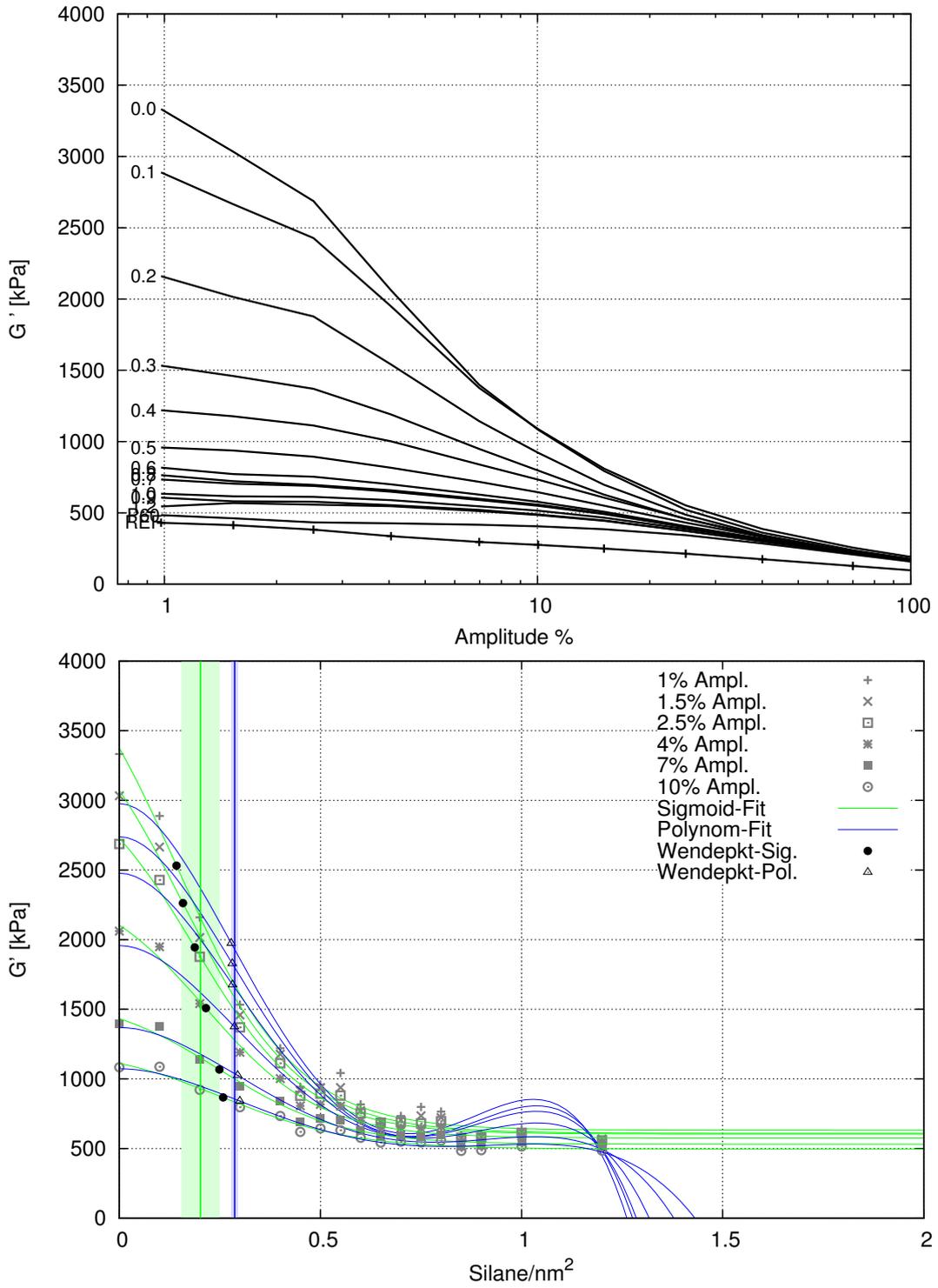


Abbildung C.7.: MPTE Fertigmischung

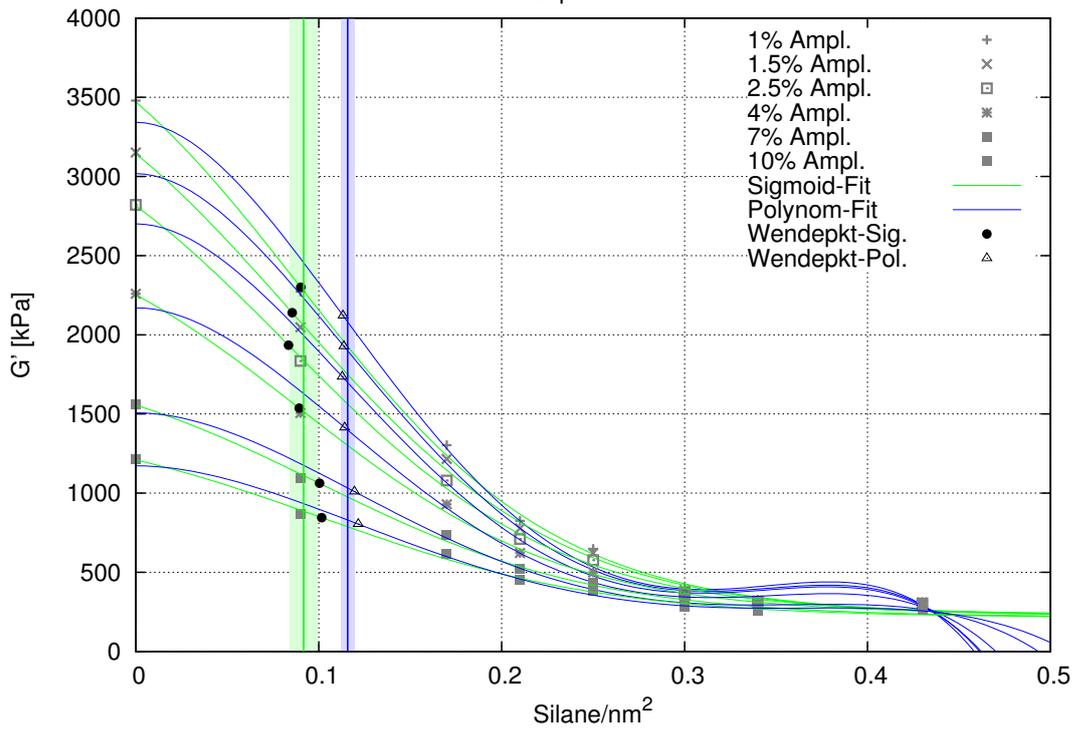
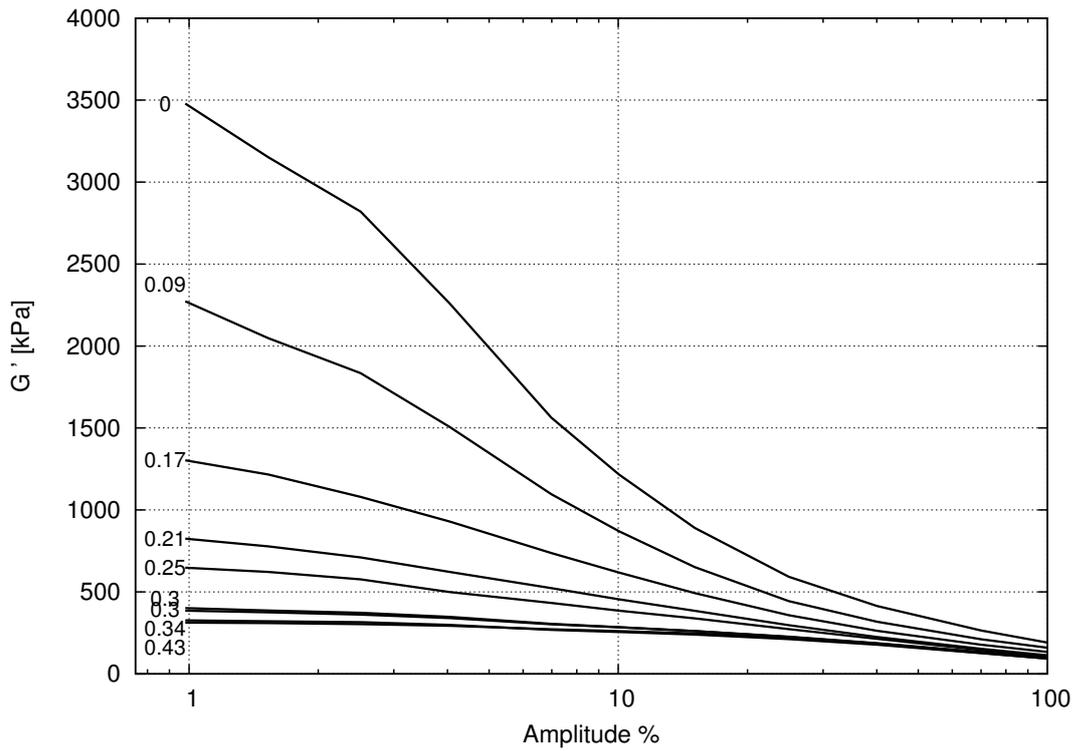


Abbildung C.8.: MP Fertigmischung

Anhang D.

Simulationsdetails

Ein Semikolon grenzt Befehle von Kommentaren ab. Zeilen, die mit einem Semikolon beginnen, sind reine Kommentare

```
; Verschiedene Preprocessing Optionen
```

```
title = ;Simulationstitel
```

```
cpp = cpp ; C-preprocessor benutzen
```

```
; MD-Run Parameter
```

```
integrator = md ; md ist der Leap-Frog Integrator, zur Benutzung der Steepest Descent Methode muss der Parameter steep lauten
```

```
; Startzeit und Zeitschritt in Picosekunden
```

```
tinit = 0 ; Startzeit
```

```
dt = 0.001 ; Zeitschritt
```

```
nsteps = 10000 ; Anzahl der MD-Schritte
```

```
init_step = 0 ; Um einen MD-Run fortzusetzen oder Teile zu wiederholen > 0 setzen ; Parameter, um die Schwerpunktbewegung abzuziehen
```

```
; comm-mode = None ; keine Schwerpunktbewegung abziehen
```

```
comm-mode = Linear ; Schwerpunktttranslation abziehen
```

```
; comm-mode = Angular ; Schwerpunktttranslation und -rotation abziehen
```

```
nstcomm = 1 ; Frequenz des Schwerpunktbewegungsabzuges
```

```
comm-grps = ; Hier können Gruppen definiert werden, für welche die Schwerpunktbewegung abgezogen werden soll. Ist kein Wert gegeben, ist das ganze System gemeint.
```

```
; Energieminimierungs-Optionen
```

```
emtol = 100 ; Krafttoleranz
```

```
emstep = 0.01 ; Schrittweite
```

```
nstcgsteep = 100 ; Frequenz der Steepest Descent Schritte während der konjugierten Gradienten Energieminimierung
```

```
nbfgscorr = 10 ; Anzahl der Korrekturschritte für L-BFGS Minimierung
```

```
; Ausgabe-Kontrolle-Parameter
```

```
nstxout = 0 ; Ausgabefrequenz der Koordinaten
```

Anhang D. Simulationsdetails

`nstvout = 0` ; Ausgabefrequenz der Geschwindigkeiten
`nstfout = 0` ; Ausgabefrequenz der Kräfte
`nstcheckpoint = 10000` ; Checkpoint, an dem nach einem Absturz wieder ange-
setzt werden kann.
`nstlog = 100` ; Ausgabefrequenz der Energien in die Log-Datei
`nstenergy = 100` ; Ausgabefrequenz der Energien in die Energie-Datei
`nstxtcout = 1000` ; Ausgabefrequenz in die xtc-Datei
`xtc-precision = 10000` ; Präzision der xtc-Datei
`xtc-grps =` ;Bleibt leer, außer nur bestimmte Gruppen sollen in die xtc-Datei aus-
geschrieben werden.

; Gruppen, die bei der Energieberechnung berücksichtigt werden.
`energygrps = OSG SP1 SP2 SP3 SP4 qH klinksungeladen klinksgeladen qHr`
`krechtsungeladen krechtsgeladen`

; Nachbarschaftssuche Parameter
`nstlist = 10` ; Frequenz der Auffrischung der Nachbarschaftsliste, kann in neueren
Versionen mit -1 auf automatisch gesetzt werden.
`ns_ type = grid` ; Zerlegt das System in ein Gitter und sucht Nachbar in benach-
barten Zellen

; Periodische Randbedingungen
`; pbc = xyz` ; Periodische Randbedingungen in alle Richtungen
`pbc = xy` ; Setzt periodische Randbedingungen nur in xy-Richtung. Ist notwendig
für Wände in z-Richtung

; Nachbarschaftsliste cut-off
`rlist = 0.9` ; Abschneideradius für kurzreichweitige Nachbarschaftsliste
`domain-decomposition = no`

; Optionen für Electrostatic und Van der Waals Kräfte
`coulombtype = PME` ; Particle Mesh Ewald Methode für die Electrostatic Berech-
nungen
`rcoulomb-switch = 0` ; ab welchem Abstand in nm auf das Coulomb Potenzial
umgeschaltet wird
`rcoulomb = 0.9` ; Abschneideradius für die Coulomb Kraft

; Methode für Van der Waals
`vdw-type = Cut-off` ; Abschneideradius-Methode für die Berechnung der Van der
Waals Kraft benutzen

```

; Cut-off Länge
rvdw-switch = 0 ; ab welchem Abstand in nm auf das Lennard-Jones Potenzial
umgeschaltet wird
rvdw = 0.9 ; Abschneideradius für die Lennard-Jones Kraft
DispCorr = EnerPres ; Langreichweitekorrektur für Energie und Druck anwenden
table-extension = 1

fourierspacing = 0.12 ; maximale Gitterkonstante des Particle Mesh Ewald Git-
ters
pme_ order = 4 ; Kubische Interpolation für Particle Mesh Ewald
ewald_ rtol = 1e-05
ewald_ geometry = 3dc
epsilon_ surface = 0
optimize_ fft = no

; Thermostat und Barostat
Tcoupl = Berendsen ; Thermostat
tc-grps = System ; auf das ganze System anwenden
tau_ t = 0.1 ; Zeitkonstante des Berendsenthermostaten in Picosekunden
ref_ t = 300 ; Zieltemperatur in Kelvin
;Pcoupl = Berendsen ; Barostat
Pcoupl = no ; kein Barostat
;Pcoupltype = anisotropic

; Time constant (ps), compressibility (1/bar) and reference P (bar)
tau_ p = 0.8 0.8 0.8 0.0 0.0 0.0
compressibility = 4.5e-5 4.5e-5 4.5e-5 0.0 0.0 0.0
ref_ p = 1.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0

; Anfangsgeschwindigkeiten generieren
gen_ vel = no ; Anfangsgeschwindigkeiten werden nicht erzeugt.
gen_ temp = 0
gen_ seed = 1993

; Optionen für Bindungen
constraints = all-bonds
constraint-algorithm = Lincs; Constraint Algorithmus
unconstrained-start = no Keine Constraints zu Beginn
lincs-order = 4; Höchste Ordnung der Kopplungsmatrix
lincs-iter = 1; Anzahl der Interaktionen im letzten Schritt von LINCS.
lincs-warnangle = 30; Warnung, wenn Bindung mehr als angegebene Gradzahl ro-

```

Anhang D. Simulationsdetails

tiert

```
; Gruppen für die die nichtbindenden Wechselwirkungen nicht berechnet werden.  
energygrp_ excl = klinksungeladen klinksungeladen  
klinksungeladen klinksgeladen klinksgeladen klinksgeladen klinksunge-  
laden OSG klinksgeladen OSG krechtsungeladen krechtsungeladen krechts-  
ungeladen krechtsgeladen krechtsgeladen krechtsgeladen krechtsungeladen  
OSG
```

```
; Wände nwall = 2 ; Anzahl der Wände  
wall_ type = 9-3 ; Wand-Potenzial  
wall_ atomtype = Si Si ; Wandatome  
wall_ density = 1 1 ; Anzaldichte der Wandatome  
wall_ ewald_ zfac = 3 ;  
wall_ r_ linpot = 1 ; Hinter diesem Abstand in nm ist die Kraft der Wand auf  
die Atome konstant gehalten
```

```
;Festgehaltene Gruppen  
freezegrps = klinksgeladen klinksungeladen OSG krechtsgeladen krechts-  
ungeladen qHr ; Eingefrorene Gruppen  
freezedim = Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y ; Jede Gruppe ist in allen  
drei Raumdimensionen eingefroren.
```

Anhang E.

Glossar

E.1. Simulations-Glossar

Close-Contacts Kommen sich während einer MD-Simulation Teilchen zu nahe, so dass sie durch den repulsiven Anteil des Lennard-Jones-Potenzials stark voneinander weg beschleunigt werden, nennt man das *Close-Contacts*. Der Grund für *Close-Contacts* liegt meistens in einem zu groß gewählten Zeitschritt, was für größere Verrückungen der Teilchen sorgt. Da das Lennard-Jones-Potenzial für kleine Abstände sehr steil ansteigt, können diese Verrückungen zu einem sprunghaften Anstieg der kinetischen Energie des System führen. Die entstehenden hohen Teilchengeschwindigkeiten kann der Integrator der Bewegungsgleichungen nicht mehr auflösen (siehe Abschnitt 4.3) und die kinetische Energie des System gerät durch eine Kettenreaktion weiterer “Close-Contacts” außer Kontrolle. Man sagt, das System “explodiert”.

Finite-Size Effekte Ein Modellsystem, dass man mit dem Computer simuliert, ist in seiner Größe bzw. Teilchenzahl eingeschränkt. Im thermodynamischen Sinn *intensive Größen* wie z.B. Druck oder Temperatur oder bei der Betrachtung von Polymeren der Kompressionsmodul dürfen sich nicht ändern, wenn man die Größe seines Modellsystems verändert. Ist das System zu klein gewählt, um die gewünschte Größe zu simulieren, spricht man von “Finite-Size-Effekten”. Sie äußern sich darin, dass die Werte systemgrößenabhängig sind oder stark schwanken. Um Finite-Size-Effekte zu vermeiden, sollte das System möglichst groß sein, was in Konflikt zur Rechenzeit steht, für deren Minimierung das System möglichst klein gewählt werden sollte.

MD-Run Eine Molekular Dynamik Simulation über eine bestimmte Anzahl von Zeitschritten.

Partialladung Punktladungen, die kein ganzes Vielfaches der Elementarladung darstellen müssen und auf den Atomkernen lokalisiert sind. Sie dienen als Approximation der kontinuierlichen Ladungsverteilung von Molekülen.

E.2. Chemie Glossar

BET-Methode Die Methode dient der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorption und ist nach ihren Erfindern Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller benannt. Erhöht man den Druck, erhöht sich die Menge von Gasmolekülen, die auf einer gegebenen Oberfläche adsorbiert (bei fester Temperatur). Zeichnet man die Adsorptions-Isotherme auf, kann man über die BET-Theorie [Brunauer et al., 1938] eine Proportionalität zwischen adsorbierten Gasmolekülen und der massenspezifischen Oberflächengröße herstellen. Die *BET-Oberfläche* wird in $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ angegeben.

Bound Rubber Mit *Bound Rubber* (dt. gebundenes Gummi) bezeichnet man Teile der Polymermatrix, die sich auch durch Behandlung durch Quell- oder Lösemittel nicht von der Füllstoff-Oberfläche extrahieren lassen.

CTAB-Methode Ähnlich der BET-Methode wird die Adsorptions-Isotherme von Cetyltrimethylammoniumbromid oder kurz CTAB aufgezeichnet und daraus die für größere Moleküle (ein CTAB Molekül ist im Wesentlichen ein 16-kettiges Kohlenstoffmolekül) zur Verfügung stehende Oberfläche bestimmt. Die CTAB-Oberfläche ist meistens kleiner als die BET-Oberfläche. Die CTAB-Oberfläche wird in $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ angegeben.

Dispersions-Messung Um die Dispersion des Füllstoffs in der Polymermatrix zu messen, wird ein Glanzschnitt der Gummiprobe durchgeführt. Die Klinge schneidet das Polymer glatt durch. Füllstoffagglomerate hängen *ducken* sich vor der Klinge in das weiche Polymer und erscheinen anschließend als Hügel (bzw. als Tal auf der Gegenseite) an der Schnittfläche. Mit einem Lichtmikroskop werden die durch die Hügel oder Täler entstehenden Schatten auf der Schnittfläche gezählt und so ein Wert für die Dispersion bestimmt. Diese Messung kann zum Beispiel mit einem Dispergrader automatisiert durchgeführt werden.

phr Die Abkürzung phr steht für parts per hundred parts of rubber by weight (dt. Teile pro hundert Teile Gummi auf das Gewicht bezogen). Sie gibt an, welche Masse einer Substanz in Relation zum in der Mischung verwendeten Kautschuk eingesetzt wird. Die Kautschukanteile werden addiert (falls mehrere Kautschuk-Typen zum Rezept gehören) und auf 100 normiert. Die anderen Bestandteile der Mischung werden dazu ins Verhältnis gesetzt. So können verschiedene Rezepte einfach verglichen werden und bei der Anpassung einer Komponente müssen nicht alle anderen ebenfalls angepasst werden, wenn das Verhältnis zum Kautschuk konstant bleiben soll.

Konformation Die räumliche Anordnung eines organischen Moleküls. Es wird angenommen, dass die Kohlenstoffbindungen um bestimmte Winkel drehbar sind und sich so verschiedene Konfigurationen ergeben können.

Occluded Rubber Teile der Polymermatrix, die in Hohlräumen der Füllstoffpartikel eingeschlossen sind und daher nicht mehr zum elastischen Verhalten beitragen, werden als *Occluded Rubber* bezeichnet.

Grüne Mischung Mit der grünen Mischung (engl. green compound) bezeichnet man unvulkanisierte Proben.

Vulkanisation Bei der Vulkanisation werden die Polymere mittels Schwefelbrücken und genügend hoher Temperatur zu einem Netzwerk verbunden.

Scotch Anbindung des Haftvermittlers (oder anderer vernetzender Bestandteile der Gummimischung) an die Polymermatrix vor dem eigentlichen Vulkanisationsprozess.

Literaturverzeichnis

- [Imc, 2012] (2012). Main report LMC's world tyre forecast service.
- [Abts, 2007] Abts, G. (2007). *Einführung in die Kautschuktechnologie*. Hanser Verlag.
- [Allegra et al., 2008] Allegra, G., Raos, G., and Vacatello, M. (2008). Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement. *Progress in Polymer Science*, 33(7):683–731.
- [Allen and Tildesley, 1989] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (1989). *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press.
- [Armistead et al., 1969] Armistead, C. G., Tyler, A. J., Hambleton, F. H., Mitchell, S. A., and Hockey, J. A. (1969). Surface hydroxylation of silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(11):3947–3953.
- [Berendsen et al., 1984] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A., and Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690.
- [Bergström, 1997] Bergström, L. (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70(0):125–169.
- [Bokobza and Rapoport, 2002] Bokobza, L. and Rapoport, O. (2002). Reinforcement of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(11):2301–2316.
- [Brown et al., 2003] Brown, D., Mélé, Marceau, S., and Albérola, N. D. (2003). A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix. *Macromolecules*, 36(4):1395–1406.
- [Brown, 1979] Brown, R. P. (1979). *Physical Testing of Rubber*. Applied Science Publisher LTD.
- [Brunauer et al., 1938] Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319.
- [Bulacu and van der Giessen, 2005] Bulacu, M. and van der Giessen, E. (2005). Effect of bending and torsion rigidity on self-diffusion in polymer melts: A molecular-dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 123(11):114901–13.

- [Bulacu and van der Giessen, 2007] Bulacu, M. and van der Giessen, E. (2007). Molecular-dynamics simulation study of the glass transition in amorphous polymers with controlled chain stiffness. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 76(1):011807–11.
- [Carmesin and Kremer, 1988] Carmesin, I. and Kremer, K. (1988). The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, 21(9):2819–2823.
- [Continental, 2011] Continental (2011). Reifengrundlagen PKW. Broschüre TDC 0130 01179, Continental Reifen Deutschland GmbH. http://www.continental-reifen.de/generator/www/de/de/continental/reifen/allgemein/downloadbereich/technische_literatur/ov_technische_literatur_de.html (Stand: 01.12.2012).
- [Deschler et al., 1986] Deschler, U., Kleinschmit, P., and Panster, P. (1986). 3-chloropropyltrialkoxysilanes - key intermediates for the commercial production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 25(3):236–252.
- [Dick, 2001] Dick, J. S. (2001). *Rubber technology: compounding and testing for performance*. Hanser Verlag.
- [Dodd et al., 1993] Dodd, L., Boone, T., and Theodorou, D. (1993). A concerted rotation algorithm for atomistic monte carlo simulation of polymer melts and glasses. *Molecular Physics*, 78(4):961–996.
- [Einstein, 1906] Einstein, A. (1906). Eine neue bestimmung der moleküldimensionen [AdP 19, 289 (1906)]. *Annalen der Physik*, 19:289–307.
- [Evonik, 2012] Evonik (2012). Alles im grünen bereich. Broschüre 46, Evonik Industries. <http://corporate.evonik.de/de/produkte/product-stories/Pages/GrueneReifen.aspx> (Stand: 01.12.2012).
- [Feynman and Leighton, 1988] Feynman, R. P. and Leighton, R. (1988). *”What do YOU care what other people think?”: further adventures of a curious character*. W.W. Norton, New York.
- [Fröhlich,] Fröhlich, J. Reinforcement mechanism in the rubber matrix by active fillers - part 2. Technical Report 833 Degussa AG.
- [Fubini et al., 1995] Fubini, B., Bolis, V., Cavenago, A., Volante, M., et al. (1995). Physicochemical properties of crystalline silica dusts and their possible implication in various biological responses. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health*, 21(2):9–14.
- [Guth and Gold, 1938] Guth and Gold (1938). On the hydrodynamic theory of the viscosity of suspension. *Physical Review*, 53:322.
- [Guth, 1945] Guth, E. (1945). Theory of filler reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*, 18(3):596–604.

- [Guy and Daudey, 2011] Guy, L. and Daudey, S. (2011). Silica systems to modulate the compromise reinforcement / hysteresis for the silica filled elastomers. London UK. IOM3. <http://www.iom3.org/fileproxy/357936> (Stand: 01.12.2012).
- [Haile, 1997] Haile, J. M. (1997). *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, 1. auflage edition.
- [Harton et al., 2010] Harton, S. E., Kumar, S. K., Yang, H., Koga, T., Hicks, K., Lee, H., Mijovic, J., Liu, M., Vallery, R. S., and Gidley, D. W. (2010). Immobilized polymer layers on spherical nanoparticles. *Macromolecules*, 43(7):3415–3421.
- [Hasse and Luginsland, 2001] Hasse, A. and Luginsland, H.-D. (2001). Influence of alkylsilanes on the properties of silica-filled rubber compounds. In *Rubberchem 2001*. iSmithers Rapra Publishing.
- [Hasse et al., 2004] Hasse, A., Wehmeier, A., and Luginsland, H.-D. (2004). Crosslinking, reinforcement of silica/silane-filled rubber compounds. *Rubber World*.
- [Hehre, 2003] Hehre, W. J. (2003). *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction.
- [Hentschke, 2012] Hentschke, R. (2012). Klassische mechanik. http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/Skripten/Skript_Mechanik/Mechanik.pdf (Stand: 10.07.2012).
- [Hentschke et al., 2004] Hentschke, R., Aydt, E., Fodi, B., and Stökelmann, E. (2004). Molecular modelling. http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/Skripten/Skript_Modellierung/MolModell.pdf (Stand: 20.07.2012).
- [Hess, 2011] Hess, B. (2011). Gromacs manual version 4.5.4. <ftp://ftp.gromacs.org/pub/manual/manual-4.5.4.pdf> (Stand 04.10.2012).
- [Hirschfelder et al., 1964] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., and Bird, R. B. (1964). *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley-Interscience, revised edition.
- [Hojdis, 2008] Hojdis, N. (2008). Diplomarbeit.
- [Huber et al., 1996] Huber, G., Vilgis, T. A., and Heinrich, G. (1996). Universal properties in the dynamical deformation of filled rubbers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8:L409–L412.
- [Iler, 1955] Iler, R. K. (1955). *The Colloid of Surface Chemistry of Silica and Silicates*.
- [Iler et al., 1979] Iler, R. K., VH, ., and VH, . (1979). *The Chemistry of Silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Wiley, New York [u.a.].
- [Jouault et al., 2009] Jouault, N., Vallat, P., Dalmas, F., Said, S., Jestin, J., and Boue, F. (2009). Well-dispersed fractal aggregates as filler in Polymer–Silica nanocomposites: Long-range effects in rheology. *Macromolecules*, 42(6):2031–2040.

- [Klüppel and Heinrich, 1995] Klüppel, M. and Heinrich, G. (1995). Fractal structures in carbon black reinforced rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 68(4):623–651.
- [Kraus, 1965] Kraus, G. (1965). *Reinforcement of elastomers*. Interscience Publishers.
- [Krause, 2002] Krause, M. (2002). *Untersuchung der Wechselwirkung von Polymer/Silica-Mischungen mit Festkörper-NMR*. PhD thesis, Freiburg.
- [Kremer, 2006] Kremer, K. (2006). Polymer dynamics: long time simulations and topological constraints. *Brazilian Journal of Physics*, 36(3A):627–630.
- [Kreyszig, 1979] Kreyszig, E. (1979). *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*. Vandenhoeck & Ruprecht, 7. edition.
- [Landau et al., 1991] Landau, L. D., Schöpf, H.-G., and Lifšic, E. M. (1991). *Lehrbuch der theoretischen Physik: Elastizitätstheorie*. Harri Deutsch Verlag.
- [Lanxess, 2012] Lanxess (2012). Ratgeber reifen energized by lanxess. Technical report, Lanxess Ag, Leverkusen. http://lanxess.com/fileadmin/user_upload/Downloads/PDF/Ratgeber_Reifen/lanxess_reifenfibel_final_web.pdf (Stand: 01.12.2012).
- [Leach, 2001] Leach, A. R. (2001). *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson Education.
- [Lees and Edwards, 1972] Lees, A. W. and Edwards, S. F. (1972). The computer study of transport processes under extreme conditions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(15):1921–1928.
- [Lifshitz, 1956] Lifshitz, E. (1956). Lifshitz theorie. 2:73.
- [Litvinov et al., 2011] Litvinov, V. M., Orza, R. A., Klüppel, M., van Duin, M., and Magusin, P. C. M. M. (2011). Rubber–Filler interactions and network structure in relation to Stress–Strain behavior of vulcanized, carbon black filled EPDM. *Macromolecules*, 44(12):4887–4900.
- [Long and Sotta, 2006] Long, D. and Sotta, P. (2006). Nonlinear and plastic behavior of soft thermoplastic and filled elastomers studied by dissipative particle dynamics. *Macromolecules*, 39(18):6282–6297.
- [Luginsland, 2002] Luginsland, H.-D. (2002). *A Review on the Chemistry and the Reinforcement of the Silica-Silane Filler System for Rubber Applications*. Shaker Verlag GmbH, 1 edition.
- [Lyulin et al., 2004] Lyulin, A. V., Balabaev, N. K., Mazo, M. A., and Michels, M. A. J. (2004). Molecular dynamics simulation of uniaxial deformation of glassy amorphous atactic polystyrene. *Macromolecules*, 37(23):8785–8793.

- [Malani and Ayappa, 2009] Malani, A. and Ayappa, K. G. (2009). Adsorption isotherms of water on mica: Redistribution and film growth. *J. Phys. Chem. B*, 113(4):1058–1067.
- [Merabia et al., 2008] Merabia, S., Sotta, P., and Long, D. R. (2008). A microscopic model for the reinforcement and the nonlinear behavior of filled elastomers and thermoplastic elastomers (payne and mullins effects). *Macromolecules*, 41(21):8252–8266.
- [Meyer, 2012] Meyer, J. (2012). *Großkanonische Monte-Carlo Simulation von TIP4P/2005 Wasser auf beta-Cristobalit (100)*. Bachelorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal.
- [Mohn et al., 2012] Mohn, F., Gross, L., Moll, N., and Meyer, G. (2012). Imaging the charge distribution within a single molecule. *Nature Nanotechnology*, 7(4):227–231.
- [Morozov et al., 2011] Morozov, I. A., Lauke, B., and Heinrich, G. (2011). A novel method of quantitative characterization of filled rubber structures by AFM. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, (Januar-Februar).
- [Niedermeier et al., 2002] Niedermeier, W., Fröhlich, J., and Luginsland, H. D. (2002). Reinforcement mechanism in the rubber matrix by active fillers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 55(7-8):356–366.
- [Norman, 2007] Norman, H. (2007). Chapter 1 - silica as a reinforcing filler. In *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*, pages 1–23. William Andrew Publishing, Norwich, NY.
- [Paul, 2004] Paul, W. (2004). Molecular dynamics simulations of the glass transition in polymer melts. *Polymer*, 45(11):3901–3905.
- [Payne, 1962] Payne, A. R. (1962). The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. part i. *Journal of Applied Polymer Science*, 6(19):57–63.
- [Perez et al., 2008] Perez, M., Lame, O., Leonforte, F., and Barrat, J.-L. (2008). Polymer chain generation for coarse-grained models using radical-like polymerization. *The Journal of Chemical Physics*, 128(23):234904–234904–11.
- [Peri and Hensley, 1968] Peri, J. B. and Hensley, A. L. (1968). The surface structure of silica gel. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(8):2926–2933.
- [Rakhmatkariev, 2006] Rakhmatkariev, G. (2006). Mechanism of adsorption of water vapor by muscovite: A model based on adsorption calorimetry. *Clays and Clay Minerals*, 54(3):402–407.
- [Raos et al., 2006] Raos, G., Moreno, M., and Elli, S. (2006). Computational experiments on filled rubber viscoelasticity: What is the role of Particle–Particle interactions? *Macromolecules*, 39(19):6744–6751.

- [Rappe et al., 1992] Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A., and Skiff, W. M. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(25):10024–10035.
- [Rhodia, 2012] Rhodia (2012). High performance silica for tires. http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/brands/zeosil.tcm (Stand: 02.02.2013).
- [Robertson et al., 2008] Robertson, C. G., Lin, C. J., Rackaitis, M., and Roland, C. M. (2008). Influence of particle size and Polymer–Filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers. *Macromolecules*, 41(7):2727–2731.
- [Röthemeyer and Sommer, 2006] Röthemeyer, F. and Sommer, F. (2006). *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*. Hanser Verlag.
- [Shaffer, 1994] Shaffer, J. S. (1994). Effects of chain topology on polymer dynamics: Bulk melts. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4205–4213.
- [Sircar and Cao, 2002] Sircar, S. and Cao, D. V. (2002). Heat of adsorption. *Chemical Engineering & Technology*, 25(10):945–948.
- [Smallwood, 1944] Smallwood, H. M. (1944). Limiting law of the reinforcement of rubber. *Journal of Applied Physics*, 15(11):758–766.
- [Sternstein and Zhu, 2002] Sternstein, S. S. and Zhu, A.-J. (2002). Reinforcement mechanism of nanofilled polymer melts as elucidated by nonlinear viscoelastic behavior. *Macromolecules*, 35(19):7262–7273.
- [Vacatello, 2001] Vacatello, M. (2001). Monte carlo simulations of polymer melts filled with solid nanoparticles. *Macromolecules*, 34(6):1946–1952.
- [Verlet, 1967] Verlet, L. (1967). Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103.
- [Vilgis et al., 2009] Vilgis, T. A., Heinrich, G., and Klüppel, M. (2009). *Reinforcement of Polymer Nano-Composites*. Cambridge University Press, New York.
- [Wagner, 1976] Wagner, M. P. (1976). Reinforcing silicas and silicates. *Rubber Chemistry and Technology*, 49(3):703–774.
- [Wang et al., 1991] Wang, M.-J., Wolff, S., and Donnet, J.-B. (1991). Filler-elastomer interactions. part i: Silica surface energies and interactions with model compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 64:559.
- [Wolff, 1996] Wolff, S. (1996). Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers. *Rubber Chemistry and Technology*, 69(3):325–346.
- [Wood, 1939] Wood, L. A. (1939). Values of the physical constants of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 12(2):130–149.

- [Wood, 1954] Wood, L. A. (1954). Physical chemistry of synthetic rubbers. In *Synthetic Rubbers*. J. Wiley, New York.
- [Wrana, 2009] Wrana, C. (2009). *Introduction to Polymer Physics*. Lanxess AG, 500 edition.
- [Xi and Hentschke, 2012] Xi, H. and Hentschke, R. (2012). Dynamic moduli of filled elastomers – a coarse grained computer model. *European Polymer Journal*, 48(10):1777–1786.
- [Yashiro, 2003] Yashiro (2003). Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension. *International Journal of Mechanical Sciences*, 45(11):1863–1876.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung der in der Diplomarbeit [Hojdis, 2008] betrachteten Grenzflächen	3
1.2. Schematische Darstellung der Verstärkung von Elastomernetzwerken durch aktive Füllstoffe. Die Erhöhung des Speichermoduls insbesondere bei kleinen Dehnungsamplituden lässt sich auf mehrere Effekte zurückführen. Z.B. aus [Vilgis et al., 2009]	4
1.3. Die sinusförmige Anregung $\sigma(t)$ (gepunktete Kurve) ist gegenüber der resultierenden Antwort $u(t)$ (gestrichelte Kurve) um den Phasenwinkel δ verschoben. Daraus leitet sich der komplexe Schermodul (G^*) ab, dessen Betrag sich aus dem Quotient der Amplituden von Anregung σ_0 und Antwort u_0 berechnet und sich in den Speichermodul (G') und den Verlustmodul (G'') zerlegen lässt.	11
1.4. Hysterese des elastischen Falls ($\delta = 0$), des viskosen Falls ($\delta = \frac{\pi}{2}$) und des viskoelastischen Falls (hier $\delta = \frac{\pi}{10}$).	13
1.5. Das Kelvin-Voigt-Modell, das Maxwell-Modell und das Zener-Modell kombinieren elastische Elemente (Federn: $\sigma_e(t) = Gu_e(t)$) und viskose Elemente (Stempel: $\sigma_v(t) = \eta\dot{u}_v(t)$). Bei den parallel geschalteten Elementen addieren sich die Spannungen zu einer Gesamtspannung, die Dehnung ist für beide Elemente gleich. Bei den in Reihe geschalteten Elementen addieren sich die Dehnungen zu einer Gesamtdehnung, die Spannung ist für beide Elemente gleich.	15
1.6. Schematische Darstellung des Payne-Effekts. Der Speichermodul G' bei kleinen Dehnungen nimmt mit dem Füllstoffvolumenbruch überproportional zu.	19
2.1. Die vier Hydroxylgruppen-Geometrien: A: vicinal (mit Wasserstoffbrückenbindung), B: siloxan, C: geminal, D: isoliert	25
2.2. Einfluss der Primärpartikelgröße: Die schematische Darstellung verdeutlicht, dass große Primärpartikel mehr Netzknoten verdrängen als an der Oberfläche anbieten. Bei kleinen Primärpartikeln ist es andersherum. Das Gitter steht dabei für die Polymermatrix und dessen Kreuzungspunkte für Netzknoten. Die schwarzen Punkte stellen mögliche Anknüpfungspunkte für das Polymer an der Füllstoff-Oberfläche dar.	27
2.3. Schematische Darstellung der bifunktionalen Organosilane. Den Alkylsilanen fehlt die polymeraktive Gruppe.	29

2.4.	Kopplungsschema der Silananbindung an die Silica-Oberfläche. Es werden in den Fällen A bis C je Fall mehrere Merkmale behandelt, die unabhängig voneinander sind. A: (i) Ein Ethanolrest reagiert mit der Silanolgruppe der Silica-Oberfläche, zwei Reste (R) bleiben übrig. (ii) Nur eine fülleraktive Seite des Silans bindet an die Oberfläche an. B: (i) Zwei Ethanolreste reagieren mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche, ein Rest (R) bleibt übrig. (ii) Beide fülleraktiven Seiten des Silans binden an die Oberfläche an. C: (i) Eine Quervernetzung der nicht kondensierten Alkoxy-Gruppen untereinander. (ii) die polymeraktiven Seiten des Silans binden an das Polymer an.	29
2.5.	Verlauf des dynamischen Schermoduls G' in Abhängigkeit der Scheramplitude. (a): Verschiedene Alkylsilane in äquimolarer Menge ($0.5 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$). Mit steigender Kettenlänge nimmt der Payne-Effekt ab. (b): Alkylsilan AS03 in unterschiedlicher Menge zugemischt (in Einheiten von $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$). Mit steigender Silankonzentration nimmt der Payne-Effekt ab.	31
2.6.	Monomere der in dieser Arbeit verwendeten Polymere: Isopren (links), Butadien (mitte), Styrol (rechts)	32
2.7.	trans-1,4-Polyisopren, auch <i>Guttapercha</i> genannt (oben), cis-1,4-Polyisopren, auch <i>Naturkautschuk</i> genannt (mittig), Styrol-Butadien-Kautschuk (unten).	32
2.8.	Schematische Abbildung zweier Polymermodelle, die sich im Vergleich zu dem von uns verwendeten atomistischen Modell auf einer größeren Zeit- und Längenskala befinden. Das Lattice-Modell (a) setzt Monomere auf definierte Gitterplätze der Kantenlänge d . Der Bindungsabstand muss zwischen $2d$ und $4d$ betragen, was in zwei Dimensionen die sechs abgebildeten Bindungen zulässt. Zufällig wird nun ein Monomer ausgewählt und um einen Gitterplatz verschoben, wobei wieder nur erlaubte Bindungen entstehen dürfen. Auf diese Weise kann Polymerdynamik mit relativ wenig Rechenaufwand simuliert werden. Das Bead-Spring-Modell (b) fasst ebenfalls Monomere zu Kugeln (engl. Beads) zusammen, die über Federn (engl. Springs) verbunden sind. Sowohl den Kugeln als auch den Federn können verschiedene Potentiale zugewiesen werden, deren Parameter nun an reale Polymere angepasst werden können. Durch die Vergrößerung der Modelle lassen sich wesentlich größere Systeme aufbauen, die über längere Zeiten simuliert werden können als es mit dem atomistischen Modell der Fall ist. Bei den Simulationsalgorithmen wird jedoch ebenfalls auf Molekular Dynamik oder Monte-Carlo Methoden zurück gegriffen.	34
3.1.	Schematische Darstellung der betrachteten Grenzflächen. G1 ist die Grenzfläche zweier Silica-Primärpartikel, G2 die Grenzfläche zweier mit Silan bedeckter Primärpartikel und G3 schließt zusätzlich einen Ausschnitt der Polymermatrix mit ein.	38

3.2.	Die Verteilung der elektrostatischen Partialladungen auf der Silica-Oberfläche wurden auf Basis der semiempirischen AM1 Methode und der störungstheoretischen Möller-Plesset Methode 2. Ordnung (MP2) bestimmt.	42
3.3.	(a): Adsorptionsenergie eines Wassermoleküls auf der Silica-Oberfläche als Mittelwert aus 20 Simulationen. Der Mittelwert liegt bei $-63.123 \pm 3.964 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. (b): Adsorptionsenergie eines Kohlenstoffdioxid-Moleküls auf der Silica-Oberfläche als Mittelwert aus 20 Simulationen. Der Mittelwert liegt bei $-29.833 \pm 2.298 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	44
3.4.	(a): Adsorptionspotenzial von Methan auf Silica ermittelt aus Steepest-Decent-Rechnungen. Der Minimalwert der Energie bei -8 kJ/mol wird als Adsorptionsenergie angenommen. (b): Vergleich von den simulierten Adsorptionsenergien (Theorie) mit experimentell gemessenen (Experiment).	45
3.5.	Ausschnitt der Aufsicht auf eine Oberfläche von 4 nm^2 ($2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$) des G2 Systems. Die Oberfläche ist vollständig mit MPTE besetzt, was eine Silandichte von 2 pro nm^2 bedeutet. Dabei wurde die Hälfte der OH-Gruppen von der Oberfläche umgesetzt.	46
3.6.	Umgesetzte OH-Gruppen in Abhängigkeit zur eingesetzten Silanmenge TESPT. Die Werte der Silanmenge wurden mit der Formel 3.5 berechnet.	47
3.7.	Silica-Oberfläche mit Partialladungsverteilung, welche mittels der ESP-Methode auf Basis der AM1 Methode bestimmt wurden. Links die Partialladung bei zweifacher Bindung des Silans an die Oberfläche gezeigt, rechts die einfache Bindung. Die Werte auf der rechten Seite geben in Vielfachem der Elementarladung e die Partialladung jedes Atoms in der zugehörigen Schicht an. Die Sauerstoffatome, die an das Silan anbinden, besitzen eine andere Partialladung ($-0.78 e$), als übrigen Oberflächen-Sauerstoffatome.	48
3.8.	Silane mit Partialladungsverteilung, welche mittels der ESP-Methode auf Basis der AM1 Methode bestimmt wurden. Die Zahlen geben die Partialladung an. Stehen keine Zahlen an den Atomen, ist die Partialladung Null. Die gestrichelten Linien deuten die Anbindung zur Silica-Oberfläche an. Das Silan MP bildet in unserem Model als einziges nur eine Bindung zur Oberfläche.	49
3.9.	Schematische Darstellung der <i>Radical-Like-Polymerization</i> . Die Monomere werden zu Beginn auf ein Gitter platziert und dann mittels einem MD-Run in eine Gleichgewichtskonfiguration gebracht (a). Nun werden <i>Start-Monomere</i> ausgewählt, in deren Umkreis nach möglichen Verkettungspartnern gesucht wird (b). Zufällig wird einer der Nachbarn mit der Kette verknüpft und ist nun das neue Kettenende (c). Die Prozedur beginnt von vorne und eine immer längere Kette wird gebildet (d).	50

3.10. Beispiel der zeitlichen Entwicklung der Verkettung mittels der Radical-like Polymerization-Methode.	51
3.11. Simulationsschnappschuss: Simulationsbox mit IR während der Lennard-Jones-Parameteroptimierung. Es gelten periodische Randbedingungen.	53
3.12. Aufgetragen sind Druck gegen Volumen, damit lässt sich mit der Steigung der Regressionsgeraden der Kompressionsmodul bestimmen. Hier ergibt sich für IR 1.7 GPa.	54
3.13. Jeder Punkt stellt ein Parameterpaar ϵ, σ dar, welcher eine Dichte und ein Kompressionsmodul liefert. Der Übersicht wegen ist jeweils nur der dem Zielbereich am nächsten liegende Punkt beschriftet. Oben sind die Ergebnisse von IR unten die von Ergebnisse von SBR dargestellt.	56
4.1. Lennard-Jones Potenzial	61
4.3. Periodische Randbedingungen, Minimum Image Convention und Cut-Off mit freundlicher Genehmigung aus [Hentschke et al., 2004].	68
5.1. Schematische Zeichnung einer typischen Potenzialkurve. Die potentielle Energie ist gegen den Abstand der Oberflächen aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt die Summe der gestrichelten Lennard-Jones-Wechselwirkung und der gepunkteten Coulomb-Wechselwirkung dar. Bei geringem Abstand der Oberflächen hat die potentielle Energie ein spitzes Minimum. Dieses geht bei größeren Abständen in ein flaches Minimum über.	70
5.2. Visualisierung der Grenzfläche G1: (a) Zwei planparallele Oberflächen der 100-Ebene von β -Cristobalit stehen sich gegenüber. (b) Ein Ausschnitt der Silicaoberfläche mit Blick entlang der z-Achse ($0.8 \text{ nm} \times 0.8 \text{ nm}$) und (c) von der Seite mit Blick entlang der x-Achse ($0.8 \text{ nm} \times 1.1 \text{ nm}$).	71
5.3. Um zu testen, wie viele Zeitschritte notwendig sind für einen aussagekräftigen Mittelwert der Energie zu einem bestimmten Abstand, wurden Potenzialkurven von fünf Systemen, die Kurven #1 bis #4 jeweils mit 10 ps und 100 ps pro Energiemittelwert (ein Energiemittelwert ist ein Datenpunkt der Kurve) und die Kurven #5 mit 50 ps und mit 10 ps pro Energiemittelwert, simuliert. Die #1 bis #4 sind Simulationen mit AS03 bedeckten Oberflächen in der Konzentration $0.61 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, #5 ist mit MP zur Hälfte bedeckt. Die Kurven liegen paarweise gut übereinander, so dass 10^4 MD-Zeitschritte als ausreichend angenommen werden. Die Kurven #2 bis #4 wurden zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Der Abstand beim Potenzialminimum ist hier daher nicht ablesbar.	73

5.4.	Potenzialkurve der G1-Grenzfläche für alle Systemgrößen mit dem Größenfaktor normiert. Die Skalierung der potenziellen Energie mit der Oberflächengröße kann als linear angenommen werden. In der vergrößerten Ansicht weichen die Kurven um maximal $50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ voneinander ab. Bezogen auf die Tiefe des Minimums, von etwa $500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, ergibt sich eine Abweichung von etwa 10%. Die Kurven sind auf der y-Achse nicht auf Null-Niveau verschoben. Die Tiefe des spitzen Minimums beträgt etwa $350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	76
5.5.	Die Verteilung der elektrostatischen Partialladungen auf der Silica-Oberfläche wurden auf Basis der semiempirischen AM1 Methode und der störungstheoretischen Möller-Plesset Methode 2. Ordnung (MP2) bestimmt. Die AM1 Methode erzeugt eine polarere Oberfläche als die MP2 Methode.	76
5.6.	Um zu testen, welchen Einfluss die Methode zur Bestimmung der Ladungsverteilung auf die Potenzialkurven hat, wurde neben der sonst verwendeten AM1 Methode eine Ladungsverteilungsbestimmung auf Basis der Möller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung mittels der Software Spartan '08 [®] durchgeführt. Für die beiden Ladungsverteilungen wurden Potenzialkurven der G1-Grenzfläche aufgenommen. Die resultierenden Kurven zeigen beide das charakteristische <i>spitze Minimum</i> , unterscheiden sich jedoch im Detail.	77
5.7.	Nach Formel 5.2 berechnete Energie zwischen zwei 4.1 nm^2 großen SiO_2 Platten (G1 kleine Simulationsbox) mit Hamaker-Konstanten für Quarz und amorphes Silica aus Tabelle 5.2.	79
5.8.	AS03 Silankonzentrationsreihe. Die Ladungsverteilung der Oberfläche wurde auf Basis der AM1 (a) und der MP2 (b) bestimmt.	81
5.9.	AS16 Silankonzentrationsreihe. Die Ladungsverteilung der Oberfläche wurde auf Basis der AM1 (a) und der MP2 (b) bestimmt.	81
5.10.	Wie bei den "Rohdaten" in Abbildung 5.8 zu sehen, sind die Potenzialkurven mit steigendem Bedeckungsgrad zu tieferen potentiellen Energien hin verschoben. Für die verschiedenen Alkylsilane AS03, AS05, AS08, AS12 und AS16 zeigt diese Abbildung die potentielle Energie bei einem gewählten Oberflächenabstand von 7.5 nm aufgetragen gegen den Bedeckungsgrad. Der Abstand ist relativ groß gewählt, damit die Wechselwirkungen der beiden Oberflächen untereinander außen vor bleiben. Die durchgezogene Linie zeigt den Fit eines Polynoms zweiten Grades der Form $ax^2 + bx + c$ mit den Fitparametern $a = -356.796$, $b = -861.825$ und $c = -4250.4$. In den Kästen sind die Punkte bei niedrigster und höchster Bedeckung vergrößert dargestellt. Bei niedrigster Bedeckung liegen die Punkte nahe beieinander. Auch so bei der höchsten Bedeckung. Die Punkte sind jedoch für Silane mit steigendem Molgewicht zu negativeren Energien verschoben.	83

5.11. Wir legen eine Regressionsgerade durch den Fitbereich und bestimmen deren Steigung und y-Achsenabschnitt. Auf der Abszisse wählen wir einen Punkt aus dem Fit-Bereich (Kreuz), über den wir durch Einsetzen in die soeben ermittelte Geradengleichung den Wert für die Verschiebung auf der Ordinate bestimmen.	85
5.12. Autokorrelationskurven der Energie nach Formel 5.5 unterschiedlicher Systeme. Bild (a): AS03 in mittelgroßer Box mit einer Bedeckung von $0.61 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ bei 7.59 nm (#1), 2.96 nm (#2) und 2.46 nm (#3) Abstand der Oberflächen zueinander. Bild (b): AS16 in riesig großer Box mit einer Bedeckung von $0.09 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ bei 5.10 nm (#1), 2.78 nm (#2) und 2.22 nm (#3) Abstand der Oberflächen zueinander. Wir lesen eine Korrelationszeit von 1 ps ab.	86
5.13. Konzentrationsstudie von AS03. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	88
5.14. Konzentrationsstudie von AS05. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	89
5.15. Konzentrationsstudie von AS08. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	90
5.16. Konzentrationsstudie von AS12. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	91
5.17. Konzentrationsstudie von AS16. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	92
5.18. Konzentrationsstudie von MPTE. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	93
5.19. Konzentrationsstudie von MP. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit auf der x-Achse verschoben. Die Zahl am oberen Rand gibt die Silankonzentration der jeweiligen Kurve in $\frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ an.	94
5.20. Kurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse aus der finalen Mischstufe für die TESPT-Referenzmischung und die Mischung ohne Silan mit Fehlerabschätzung aus Mittelwert- und Standardabweichung-Berechnungen.	95
5.21. Vergleich der Simulationsdaten und der experimentellen Daten. Oben mit sigmoidalem Fit und unten mit Polynom-Fit. Bis auf MP entspricht die Position auf der x-Achse der Länge des Silans.	98

5.22. Potenzialkurven (ohne Mittelwertbildung und Verschiebung auf der y-Achse) mit zufälliger Silanverteilung (schwarz), mit Silanen so gesetzt, dass sie sich auf den beiden Oberflächen genau gegenüberstehen (grün) und Silanen so gesetzt, dass sie genau auf Lücke stehen und kein Silan einem auf der anderen Oberfläche gegenübersteht (blau) und alle Silane nur auf einer Seite (rot).	99
5.23. Die Kurven des Speichermoduls G' gegen die Silanbedeckung bei fester Amplitude aus Abbildung C.2 sind mit ihrer Höhe auf Eins normiert. Die +-Symbole stellen die Wahrscheinlichkeit der <i>Nicht-Abschirmung</i> (durch maximal ein sich gegenüberliegendes Silanpaar) gegen die Silanbedeckung dar. Die grauen Boxen stellen den Bereich der Wendepunkte dar, welche mittels sigmoidalem Fit oder Polynom-Fit bestimmt wurden. Die vertikale schwarze Linie stellt den über sigmoidalen Fit bestimmten Wendepunkt der 1-H(2,M,32)-Funktion dar.	101
5.24. Mit der Wechselwirkungsreichweite h ergibt sich die graue effektive Kontaktfläche zwischen den Kugeln.	103
5.25. Simulationsschnappschüsse der G3 Grenzfläche (800 Monomere). In grau ist Polyisopren zwischen den mit Silan besetzten Silica-Oberflächen eingeschlossen.	105
5.26. Dichteprofil in z-Richtung (Normalenvektor der Silica-Oberflächen) von 1600 Monomeren (oben) nach 100 ns Simulationszeit zwischen silanbesetzten Silica-Oberflächen. In der Mitte stellt sich ein Bulk-Dichte-Plateau ein. An den Oberflächen ist eine Strukturierung der Monomere von etwa 2 nm zu erkennen. Bei den weiteren Simulationen wurden nur 800 Monomere (unten) verwendet, da diese Anzahl ausreicht, um ein Bulk-Dichte-Plateau zu erzeugen. Das System mit 800 Monomeren (unten) ist außerdem in Z-Richtung stärker komprimiert, um die Bulk-Dichte einzustellen. Das Dichteprofil der verketteten Monomere weist eine höhere Struktur auf als das der unverketteten Monomere.	106
5.27. Dichteprofile des Polymers (gesamt 800 Monomere) mit AS03 (oben) und AS16 (unten) besetzten Oberflächen unterschiedlicher Konzentration nach 100 ns Simulationszeit. Um die gleiche Bulk-Dichte zu erreichen muss die Simulationsbox in z-Richtung bei steigendem Silangehalt erweitert werden, sodass ein direkter Vergleich der Kurven eher an der linken Seite möglich ist. Die Bulkdichte für das System ohne Silane scheint etwas zu niedrig.	108
5.28. Oben: Mittlere quadratische Verschiebung in Z-Richtung der unverketteten Monomere in unterschiedlich von der rechten und linken Oberfläche entfernten Schichten. Unten: Bewegung der verketteten Monomere in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche in einem Zeitraum von 200 ps.	110

5.29. Bewegung der verketteten Monomere in eine der drei Raumrichtungen in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche in einem Zeitraum von 200 ps bei verschiedenen AS03-Silanbedeckungen. Oben: $0.24 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, Mitte: $0.49 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, unten: $0.98 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$	111
5.30. Bewegung der verketteten Monomere in eine der drei Raumrichtungen in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche in einem Zeitraum von 200 ps bei verschiedenen AS16-Silanbedeckungen. Oben: $0.24 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, Mitte: $0.49 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$, unten: $0.98 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$	112
6.1. Schematische Darstellung der Federpotenziale des Coarse-Grained-Modells. Mit freundlicher Genehmigung aus [Xi and Hentschke, 2012].	117
6.2. Speichermodul, Verlustmodul und $\tan \delta$ aufgetragen gegen die Amplitude. Das System besteht zu 20 % aus Füllstoffkugeln. Die Parameter der Potenziale wurden auf $k_{RR} = 0.001$, $W_{RF} = 1.01$, $W_{FF} = 1.001$ und die Frequenz auf $\omega = 0.0002$ gesetzt. Für die Kurven FR1 gilt $k_{RF} = 0.01$, $k_{FF} = 0.1$, für die Kurven FR2 gilt, $k_{RF} = 0.01$, $k_{FF} = 0.01$ und für die Kurven FR3 gilt $k_{RF} = 0.005$, $k_{FF} = 0.1$. Die Kurve UR ohne Füllstoff ist mit $k_{FF} = 0.001$ parametrisiert. Mit freundlicher Genehmigung aus [Xi and Hentschke, 2012]	120
C.1. AS03 erste Mischstufe	128
C.2. AS03 Fertigmischung	129
C.3. AS08 erste Mischstufe	130
C.4. AS08 Fertigmischung	131
C.5. AS16 erste Mischstufe	132
C.6. MPTE erste Mischstufe	133
C.7. MPTE Fertigmischung	134
C.8. MP Fertigmischung	135

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht der Silane, die in Gummimischungen für Vergleichsmessungen mit den Simulationen verwendet wurden.	30
3.1. Kraftfeldparameter (siehe Abschnitt 4.2.1) und Partialladung in Vielfachen der Elementarladung e (siehe Abschnitt 4.2.1) der Testmoleküle. Als Kombinationsregel gilt für die Sigmas das arithmetische Mittel $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$ und für die Epsilons das geometrische Mittel $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$	43
3.2. Materialparameter von SBR und IR aus [Wood, 1939] und [Wood, 1954, Kapitel 10].	52
3.3. Lennard-Jones-Parameter (siehe Abschnitt 4.2.1) für gewünschte Dichte und Kompressionsmodul	55
3.4. Ergebnisse des t-Tests. N ist die Anzahl der Ketten und N_F die Anzahl der absichtlich eingebauten Fehler.	57
5.1. Übersicht der simulierten Systemgrößen	74
5.2. ϵ : Statische dielektrische Konstante, n : Brechungsindex im sichtbaren Frequenzbereich, ν : Charakteristische Absorptionsfrequenz im UV Bereich, A_H : Hamaker Konstante in Vakuum ($\epsilon_3 = 1, n_3 = 1$) nach Gleichung 5.1 berechnet. Die Werte stammen von Bergström [Bergström, 1997]	79
5.3. Vergleich der Simulationsergebnisse mit den aus den experimentellen Kurven bestimmten Werten.	97
5.4. Vergleich der Wendepunkte der über die hypergeometrische Verteilung bestimmten Kurve und der aus der Dynamisch-Mechanische-Analyse bestimmten Kurven von AS03 (Final Mix)	102
B.1. Rezept 1 (in phr): Gummimischungen für RPA-Studien. Der Anteil an Silan ist variabel.	125
B.2. Rezept 2 (in phr): Gummimischungen für NMR-Studie und RPA-Studie. Der Anteil an Silan ist variabel.	125
B.3. Rezept 3 (in phr): TESPd Referenzmischung.	126

Index

- β -cristobalit, 40
- Abschirmung, 96
- Abstandsdefinition, 69, 71
- Achillesferse, 62
- Agglomerat, 22
- Aggregat, 22
- Alkylsilan, 28
- AM1-Methode, 42, 82
- Auslenkung
 - absolute, 8
 - relative, 8
- Barostat, 66
- Bead-Spring-Modell, 33
- Berendsen Barostat, 66
- Berendsen Thermostat, 65
- BET-Methode, 21
- bifunktional, 28
- Bindungspotenzial, 121
- Bindungswinkel, 63, 121
- Bulk-Dichte, 108
- Butadien Rubber, 31
- Carbon Black, 23
 - Primärpartikel, 25
- Close-Contacts, 71
- Computersimulation, 7
- Constraints, 66
- CTAB-Oberfläche, 22
- DBP, 23
- Dichteprofil, 104
- Dispersion, 22
- Dynamisch-Mechanische-Analyse, 8
- dynamischer Elastizitätsmodul, 4
- dynamischer Schermodul, 4
- Einstein-Smallwood-Gleichung, 5
- elastisch, 12
- Electrostatic-Potential, 41
- Electrostatic-Potential-Fitting, 41
- Elektrische Leitfähigkeit, 23
- Energiedichte, 9
- ESP-Methode, 41
- Extensitätsfaktor, 21
- Fällungsverfahren, 25
- Füllstoff
 - aktiver, 21
 - Carbon Black, 23, 25
 - Dispersion, 22
 - inaktiver, 21
 - Morphologie, 22
 - Primärpartikel, 25
 - Ruß, 25
 - Silica, 23, 24
- Füllstoffnetzwerk, 6, 20
- Fehler, 82, 84, 87
- Fertigmischen, 33
- Finite-Size-Effekt, 75
- Flokkulation, 96
- Furnance-Verfahren, 25
- geminal, 24, 25, 40
- Glasübergangstemperatur, 32
- Grenzfläche, 69
 - G1, 39, 74, 113
 - G2, 39, 80, 113
 - G3, 39, 103, 113
- Grundmischen, 33
- Guth-Gold-Gleichung, 6

Index

- Haftvermittler, 5
- Hamaker-Konstante, 77
- harmonisches Potenzial, 121
- Hydrophobierung, 80, 96
- Hydroxygruppe, 24
- Hypergeometrische Verteilung, 100, 102

- Intensitätsfaktor, 21
- Isoprene Rubber, 31

- Kautschuk, 31
- Kelvin-Voigt-Modell, 15
- komplexer Modul, 10
- Korrelationszeit, 84
- kovalente Bindung, 63
- Kraftfeld, 37, 60, 121
- Kraftfeldparameter, 121

- Ladungsverteilung, 40, 62, 75, 77, 80
- Lattice-Modell, 33
- Leap-Frog-Verlet-Integrator, 64
- Lifshitz-Theorie, 78
- London-Kraft, 61
- Lorentz-Berthelot Mischregel, 60

- Maxwell-Modell, 16
- MD, 59
- Minimum Image Convention, 67
- Mischregel, *siehe* Lorentz-Berthelot Mischregel
- Molecular Modelling, 37
- Molekulardynamik, 7
- Monomer, 31

- Natural Rubber, 31
- Naturkautschuk, 31
- Netzknotendichte, 26
- NMR, 46

- Oberflächenaktivität, 21
- Occluded Rubber, 33
- OH-Gruppe, 24
- Organosilan, 28

- Partiellladung, 41, 62
- Payne-Effekt, 4, 6, 18, 74

- periodische Randbedingungen, 67
- Polarität, 28
- Polybutadien, 31
- Polyisopren, 31
- Polymernetzwerk, 5
- Polymerschicht
 - immobiler, 22, 107
 - verglaste, 22, 107
- Potenzial
 - Coulomb, 62
 - Lennard-Jones, 60, 61
- Potenzialkurve, 69, 72, 75, 82, 84, 97
- Präzipitationsprozess, 25
- Primärpartikel, 25

- Radical-like-Polymerization, 50, 104
- Reagglomeration, 96
- Reifeneigenschaften, 18
- Restraints, 66
- RPA, 30
- Ruß, 25
- Rubber Process Analyser, 30

- Scherspannung, 8
- Scherversuch, 8
- Schwefelbrücke, 5
- Scotch, 28
- Silan, 5, 28, 87
 - AS03, 30
 - AS08, 30
 - AS16, 30
 - TESPD, 28
 - TESPT, 28, 87
- Silankonzentration, 74, 87, 100
- Silanolgruppe, 24
- Silanolgruppendichte, 40
- Silica, 23, 24
 - Agglomerat, 22
 - Aggreat, 22
 - amorphes, 40
 - Cluster, 22, 26
 - präzipitiertes, 25, 40
 - Primärpartikel, 25
 - pyrogenes, 25

siloxan, 24, 25
Simulation, 69
Speichermodul, 9, 10, 16
spitzes Minimum, 70, 80, 95, 97
Steepest-Descend-Methode, 67
Systemgröße, 74, 75

Thermostat, 65
Torsionswinkel, 63, 121

Van-der-Waals-Bindung, 61
Velocity-Verlet-Integrator, 65
Verlet-Algorithmus, 63
Verlustmodul, 9, 10, 16
Verstärkung, 3, 4, 21, 23, 27
 Hydrodynamische, 5
vicinal, 24, 25
viskos, 13
Vulkanisation, 5

Wand, 68
Wechselwirkung
 bindende, 59, 62
 nicht-bindende, 59, 60
Winkelpotenzial, 121

Zener-Modell, 17
Zugversuch, 8