

FACHBEREICH MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
FACHGRUPPE PHYSIK
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

Modellierung dynamischer Module von Silica gefüllten Elastomeren auf der Basis molekularer Simulationen



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde im Fachbereich Mathematik
und Naturwissenschaften (Fachrichtung Theoretische Chemische Physik)
der Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von
Jonathan Hager

Wuppertal, im Mai 2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150710-105936-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20150710-105936-3>]

Danksagung

Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Reinhard Hentschke, welcher mich während meiner Dissertation am Lehrstuhl für Theoretische Chemische Physik an der Bergischen Universität Wuppertal betreute und mich zu jeder Zeit mit Ideen und Anregungen unterstützte. Vielen Dank für die stets offene Tür für Fragen und Diskussionen.
- Dr. Carla Recker, Dr. Ali Karimi, Dr. Hagen Schönfeld, Dr. Thomas Müller-Wilke, Dr. Jorge Lacayo-Pineda, Dr. Julia Schöffel, Frank Fleck, Dr. Sabine Müller und Dr. Kirsten Schwekendiek von der Firma Continental Reifen Deutschland GmbH für den reichhaltigen Austausch, Ratschläge und Labor-daten.
- Dr. Nils Hojdis, welcher zum einen mit seiner Dissertation die Basis für diese Arbeit legte und zum anderen während der gesamten Zeit mein Ansprechpartner auf Seiten von Continental Reifen Deutschland GmbH war.
- He Xi, Johannes Fischer, Jan Meyer, Janik von Rath, Sven Engelmann, Sergej Berdnikow, Susanne Christ, Lieselotte Schwan, Dr. Christa Braun und Heiko Braun, die mich in der Arbeitsgruppe begleitet haben.
- Meiner Familie und besonders meiner Frau Dr. Malin Hager, welche mir immer stützend zur Seite stand, stets ein offenes Ohr hatte und mir eine große Hilfe bei der Sprachkorrektur war.

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	1
1	Einführung in die Beschreibung von Elastomeren	8
1.1	Statistische Beschreibung der Gummielastizität	10
1.2	Dynamisch-Mechanische Analyse von Elastomeren	15
1.3	Makroskopische Modelle von Elastomeren	23
1.4	Zeit-Temperatur-Superposition	28
2	Eigenschaften gefüllter Elastomere	30
2.1	Einfluss von Füllstoffen	31
2.2	Silica als Füllstoff	34
2.3	Silane als Haftvermittler	36
2.4	Payne-Effekt	37
2.5	Mullins-Effekt	43
2.6	Jump-In-Jump-Out-Modell	44
3	Verwendete Methoden	50
3.1	Simulationssoftware	51
3.2	Topologien	52
3.3	Phänomenologische Kraftfelder	59
3.4	Simulationsmethoden	73

3.5	Polymerisations-Algorithmus	82
3.6	Potentialkurven	92
3.7	Kraftkurven	95
3.8	Umrechnung von planarer auf sphärische Geometrie	102
3.9	Fehlerbetrachtung	103
3.10	Experimentelle Details	104
4	Ergebnisse	106
4.1	Silica-Silica Grenzfläche	106
4.1.1	Planare Silicaoberflächen	106
4.1.2	Sphärische Silicapartikel	115
4.2	Silica-Silan-Silica Grenzfläche	122
4.2.1	Parametrisierung der Wechselwirkung	125
4.2.2	Einfluss der Silanverteilung und Temperatur	131
4.2.3	Hydrophobisierung	133
4.2.4	Inkrementenmodell	136
4.2.5	Simulation vs. Experiment	143
4.3	Silica-Silan-Polymer-Silan-Silica Grenzfläche	157
4.3.1	Einfluss der Ladungsverteilung	165
4.3.2	Einfluss der Temperatur	168
4.3.3	Auswertung der Polymerdichte	170
4.3.4	Einfluss von Silanen	175
5	Zusammenfassung und Ausblick	183
6	Anhang	187
6.1	Kraftfeld-Parameter	188
6.2	Strukturformeln	192
6.3	Simulationsdetails	194
6.4	Experimentelle Daten	197

KAPITEL 0

Einleitung

Die Verwendung von Kautschuk als Material für den täglichen Gebrauch reicht viele Jahrhunderte wenn nicht sogar Jahrtausende in die Vergangenheit zurück. Gesichert ist laut (Röthemeyer und Sommer, 2001), dass bereits die Azteken im sechsten Jahrhundert Schuhe und Gefäße aus Kautschuk anfertigten. In Europa wurde die Existenz dieses ungewöhnlichen elastischen Materials durch die großen Entdeckungsfahrten von Condamine und weiteren Abenteurern bekannt. Trotz zahlreicher Berichte über die außergewöhnlichen Eigenschaften von Kautschuk, blieb das große Potential dieses Materials allerdings hunderte Jahre lang unentdeckt.

Erst 1839 gelang dem Amerikaner Charles Goodyear durch die Vermengung von Kautschuk mit Schwefel und anschließender Erhitzung die Vernetzung von Kautschuk zu Gummi, welche als Vulkanisation bezeichnet wird. Weiterentwicklungen dieses Verfahrens durch Thomas Hancock legten den Grundstein für eine rasante industrielle Entwicklung dieses vielseitigen Materials. Unter anderem wurde bereits sechs Jahre später im Jahr 1845 durch R.W. Thomson der erste Luftreifen und durch Thomas Hancock der erste Vollreifen aus Gummi entwickelt.

Aus heutiger Sicht ist ein Alltag ohne Gummiprodukte nicht denkbar. Man stelle sich beispielsweise Autos ohne Gummireifen oder Maschinen ohne Gummischläuche und Dichtungen vor. Dennoch sind trotz der enormen Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten viele Eigenschaften von Gummi, wie beispielsweise das viskoelastische Verhalten und die Abhängigkeit des Speichermoduls von der Dehnungsamplitude, bis heute nicht völlig verstanden und sind daher Teil aktueller Forschung. Hierbei beschäftigt sich insbesondere die Reifenindustrie aufgrund ihrer speziellen Anforderungen an den Gummi mit der Forschung und Entwicklung von Gummimischungen.

Reifen stellen eine besondere Herausforderung an den Gummi dar. Auf der einen Seite wünscht sich der Verbraucher einen Reifen, welcher einen möglichst geringen Rollwiderstand besitzt und somit zu einem geringen Treibstoffverbrauch führt. Auf der anderen Seite soll der Reifen aber auch in der Lage sein, möglichst schnell zu bremsen (Nassbremsen) und dennoch einen geringen Abrieb haben. Bei dieser Problemstellung wird in der Reifenindustrie von einem Zielkonflikt gesprochen. Die drei erläuterten Eigenschaften lassen sich in einem sogenannten *magischen Dreieck* darstellen, bei welchem die Eigenschaften an den jeweiligen Ecken des Dreiecks stehen (siehe Abbildung 0.1). Die Aufgabe der Forscher und Entwickler besteht nun darin, dieses Dreieck möglichst gleichzeitig in alle drei Richtungen zu optimieren.

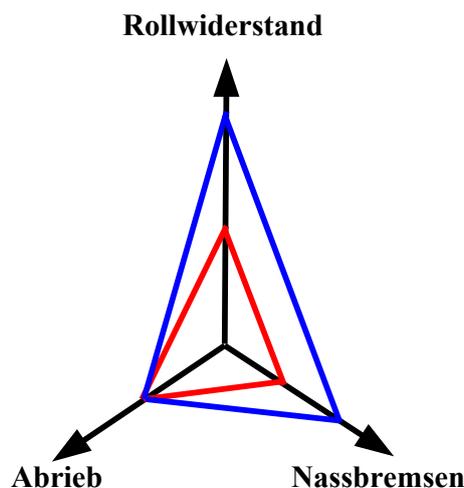


Abbildung 0.1: Illustration des magischen Dreieckes der Reifenindustrie. In rot sind die Eigenschaften einer Standardmischung dargestellt und in blau einer Mischung mit Silica-Silan Technologie.

Ein Durchbruch bei der Verbesserung des magischen Dreiecks gelang der Reifenindustrie Mitte der 1990er Jahre mit der Entwicklung der Silica-Silan Technologie, welche zu einer deutlichen Verbesserung des Rollwiderstandes und des Nassbremsens führte und gleichzeitig den Abrieb kaum verschlechterte. Bei der Silica-Silan Technologie wird dem Gummi Siliciumdioxid (Silica) als aktiver Füllstoff beigemischt. Im Gegensatz zu Ruß, welcher ebenfalls als Füllstoff in der Reifenindustrie zum Einsatz kommt, ist Silica ein anorganischer Stoff, der sich nicht leicht mit dem organischen Gummi vermischen lässt. Aus diesem Grund werden der Gummimischung zusätzlich kleine Moleküle (Silane) als Haftvermittler zwischen Silica und Gummi beigemischt.

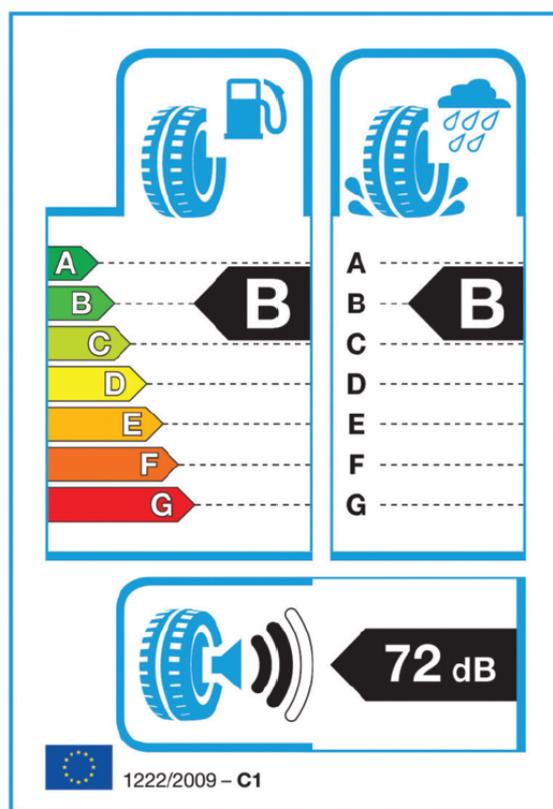


Abbildung 0.2: Reifenlabel welches seit November 2012 von der EU verordnet ist (Entnommen aus der EU Verordnung Nr. 1222/2009).

Weiteren Antrieb bekam die Silica-Silan Technologie durch die im November 2012 eingeführte „EU-Verordnung Nr. 1222/2009 des europäischen Parlaments und des Rates über die Kennzeichnung von Reifen in Bezug auf die Kraftstoffeffizienz und andere wesentliche Parameter“. Diese besagt, dass jeder Reifen in der EU durch ein Label gekennzeichnet werden muss, auf welchem die Eigenschaften Kraftstoffver-

brauch, Nassbremsen und Lärmentwicklung ausgewiesen werden müssen (siehe Abbildung 0.2). Wie bereits beschrieben führt die Verwendung der Silica-Silan Technologie zu einer deutlichen Verbesserung beim Nassbremsen und beim Rollwiderstand, was wiederum zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch führt. Aufgrund dieser Kennzeichnungspflicht wird in den nächsten Jahren weiterhin vermehrt in die Weiterentwicklung der Silica-Silan Technologie investiert.

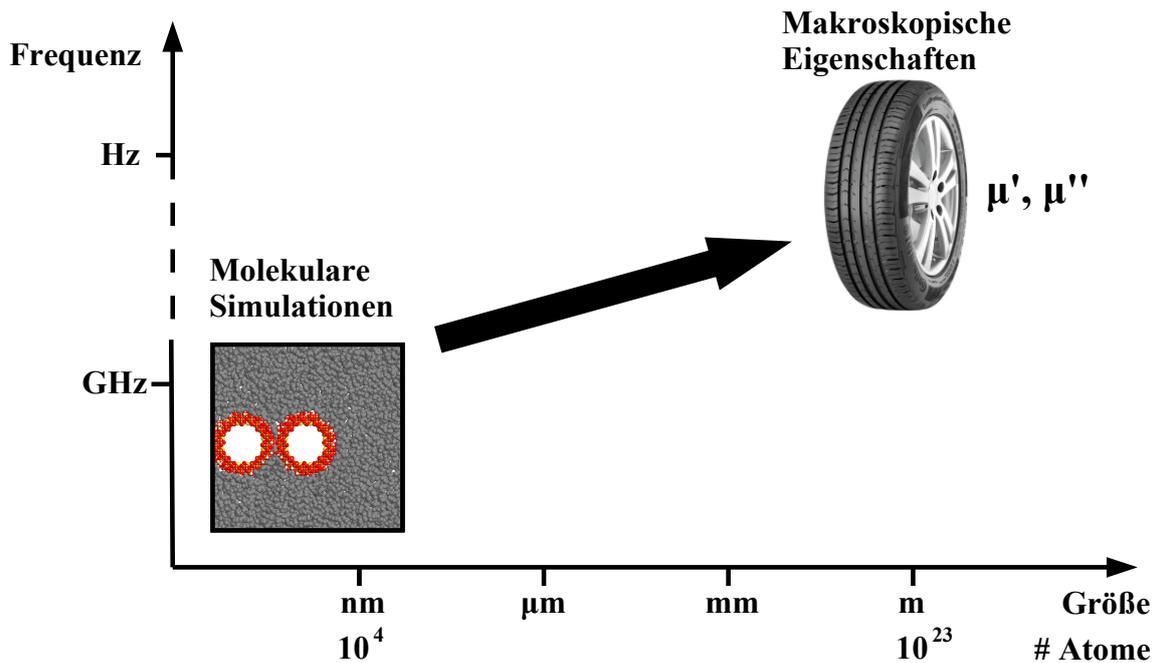


Abbildung 0.3: Verdeutlichung der Herausforderung, die unterschiedlichen Skalen zwischen molekularer Ebene und makroskopischer Ebene zu überwinden.

Um die Silica-Silan Technologie weiterentwickeln zu können, führt kein Weg daran vorbei, das molekulare Zusammenspiel von Silica, Silan und Gummi weiter zu erforschen. Ziel ist es mittels des molekularen Verständnisses spätere Eigenschaften des makroskopischen Reifens vorherzusagen. Allerdings bringt dies die Herausforderung mit sich, weit auseinander liegende Zeit- und Längenskalen zu verbinden.

Dies wird beispielsweise daran deutlich, dass Silicapartikel eine Größe von ca. 10 Nanometer bis einige hundert Nanometern ($10^{-9}m$) besitzen, der spätere Reifen allerdings eine Größenskala von einigen Dezimetern bis Metern hat. Die Moleküle bewegen sich mit Frequenzen im GHz ($10^9 Hz$) Bereich, der rollende Reifen mit Fre-

quenzen im Hz Bereich. Diese Skalenunterschiede führen somit dazu, dass Modelle entwickelt werden müssen, welche in der Lage sind, die in Abbildung 0.3 beschriebenen Größenskalen zu überwinden.

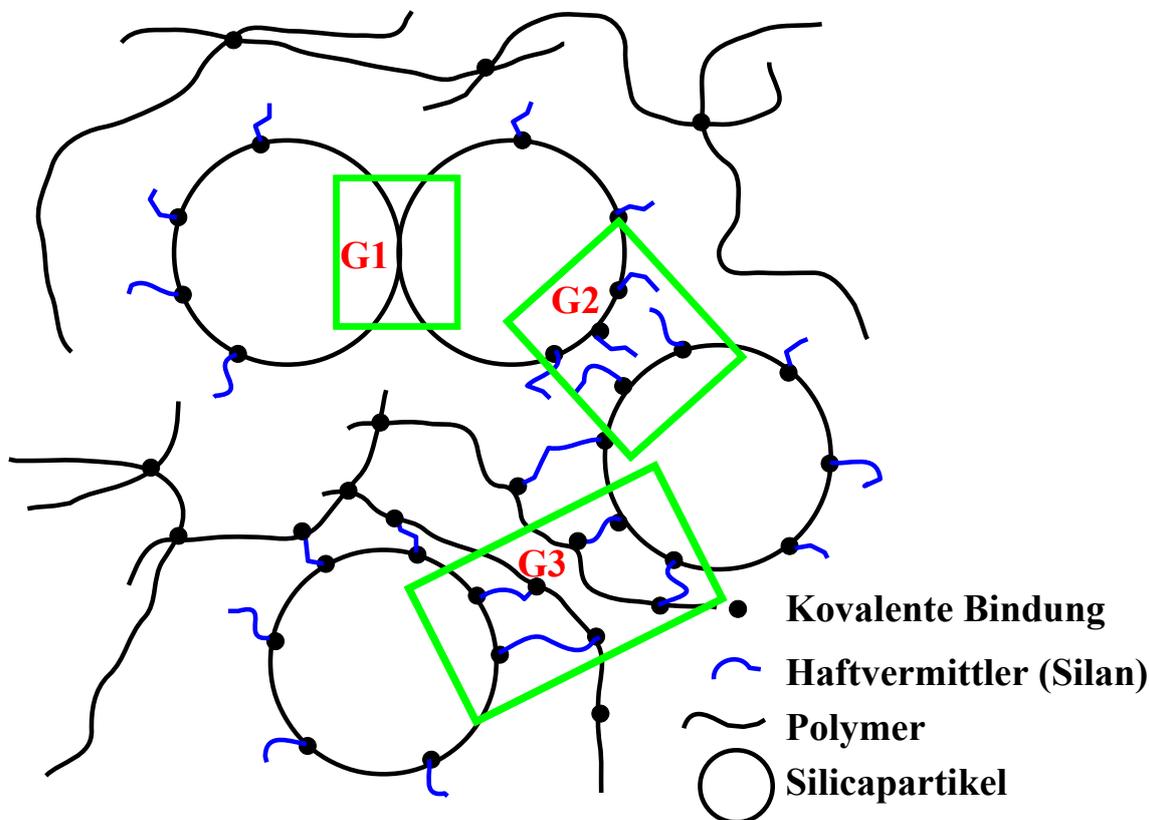


Abbildung 0.4: Illustration der drei betrachteten Grenzflächen. (In Anlehnung an (Hojdis, 2013))

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Mit Hilfe von Methoden des Molekularen Modellierens und im Besonderen unter der Verwendung von Molekulardynamik Simulationen werden die unterschiedlichen Grenzschichten (siehe Abbildung 0.4) zwischen Silica-Silica (G1-Grenzschicht), Silica-Silan-Silica (G2-Grenzschicht) und Silica-Silan-Polymer-Silan-Silica (G3-Grenzfläche) modelliert und simuliert. Anschließend werden die erhaltenen Resultate mit Hilfe des *Jump-In-Jump-Out*-Modells (Hentschke, Hager und Hojdis, 2013), welches in der Lage ist, Energiedissipation in Füllstoffnetzwerken auf molekularer Ebene zu erklären, mit experimentell bestimmten dynamischen Modulen verglichen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Das erste Kapitel gibt einen Einblick in einige theoretische Grundlagen von Elastomeren. Es wird zuerst die entropische Natur der Gummielastizität erläutert und Begriffe wie Segmentlänge bzw. Netzknoten in ihrer Bedeutung erklärt. Danach wird die dynamisch-mechanische Analyse eingeführt, mit Hilfe derer das Zug-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren in Bezug zu ihren viskoelastischen Eigenschaften verstanden werden kann. Dazu gehört auch die Vorstellung einfacher Modelle für mechanisches Verhalten von Elastomeren (Kelvin-Voigt-, Maxwell- und Zener-Modell) und der Zusammenhang von Relaxation(zeit) und Temperatur ausgedrückt durch die Zeit-Temperatur-Superposition.

Das zweite Kapitel beginnt mit einer Einführung in die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften von gefüllten Elastomeren. Insbesondere wird auf die einzelnen Materialkomponenten der Silica-Silan-Technologie eingegangen und auf deren Auswirkungen auf den Payne-Effekt, welcher den technisch bedeutsamen Abfall des Speichermoduls von gefüllten Elastomeren bei dynamischen Amplituden zwischen 0.1 % und 10 % beschreibt. Hier wird der Ansatz verfolgt, dass der Payne-Effekt auf das Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes zurückzuführen ist, dass er aufgrund der reaktiven Oberflächen im Fall von Silica besonders stark ausgeprägt ist und mit steigender Silankonzentration reduziert werden kann. Abschließend wird das *Jump-In-Jump-Out*-Modell erläutert, in welchem angenommen wird, dass sich die Kraftkurve eines von Polymer umgebenen Silica-Silica Kontaktes aus der Summe einer durch ein Minimum charakterisierten Silica-Silica Kraft und einer entropischen rückstellenden Kraft des Polymers zusammensetzt. Die so erhaltene Kraftkurve bewirkt unter Einfluss einer externen Kraft einen Mechanismus zur Beschreibung von Energiedissipation auf molekularer Ebene.

Kapitel drei stellt die verwendeten Methoden des Molekularen Modellierens dar. Das Augenmerk liegt in diesem Kapitel besonders auf der Entwicklung eines Polymerisations-Algorithmus, der ausgehend von einer atomistischen Monomerflüssigkeit Polymerketten mit einer Länge von über 200 Monomeren innerhalb einiger Nanosekunden Simulationszeit erzeugen kann. Während der Polymerisation stellen sich innerhalb der Molekulardynamik Simulation sowohl die experimentellen Dichten von Isopren

und Polyisopren ein als auch das Charakteristische Verhältnis von Polyisopren. Des Weiteren beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Kraftmessung zwischen zwei Silicaoberflächen innerhalb einer Molekulardynamik Simulation. Als Ergebnis stellt sich zum einen heraus, dass die Kraftkurve von Systemen, deren entropischer Kraftanteil aufgrund kurzer Moleküle zu vernachlässigen ist, durch die negative Ableitung der Potentiellen Energie bestimmt werden kann. Zum anderen wurde ein Kraftmesser entwickelt, welcher mit Hilfe eines Federpotentials die gesamte Kraft inklusive entropischer Kräfte direkt misst.

Die erhaltenen Simulationsergebnisse werden im vierten Kapitel dargelegt. Es werden zunächst die Kraftkurven von planaren, unendlich ausgedehnten Silicaoberflächen diskutiert, bevor anschließend die Kraftkurven von sphärischen Silicapartikeln behandelt werden. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse der sphärischen Silicapartikel im Grenzwert mit den Ergebnissen der planaren, unendlich ausgedehnten Silicapartikel übereinstimmen. Im folgenden Schritt werden die Silicaoberflächen mit insgesamt zehn unterschiedlichen Silanen bestückt und die resultierenden Simulationsergebnisse mittels des *Jump-In-Jump-Out*-Modells mit experimentellen Daten des Speicher- und Verlustmoduls verglichen. Bei diesem Vergleich kommt es zu der Beobachtung, dass sowohl die experimentellen als auch die simulierten Daten zu einer Masterkurve kollabieren, wenn sie mit der Anzahl an Silanatomen skaliert werden. Abschließend wird die Silica-Silan-Polymer-Silan-Silica Grenzfläche anhand von Molekulardynamik Simulationen untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die erhaltene Kraftkurve mit den Vorhersagen des *Jump-In-Jump-Out*-Modells übereinstimmt und eine entropische rückstellende Kraft des Polymers zu beobachten ist. Als Ergebnis lässt sich unter anderem die dissipierte Energie eines Bewegungszyklus in Abhängigkeit der Silica-Silica Stärke bestimmen.

Im abschließenden Kapitel sind die wichtigsten Resultate zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf die Fortsetzungsmöglichkeiten dieser Arbeit gegeben. Darüber hinaus sind im Anhang die verwendeten Simulationsparameter und Simulationsdaten zusammengestellt.

Einführung in die Beschreibung von Elastomeren

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in einige theoretische Grundlagen von Elastomermaterialien. Wir beginnen mit einer Diskussion der Gummielastizität. Danach folgen einfache Grundlagen zur dynamisch-mechanischen Analyse (DMA). Hierbei wird zunächst der rein elastische Fall vorgestellt, anschließend der rein viskose und abschließend der viskoelastische, welcher die Beschreibung von Gummi ermöglicht. Abgeschlossen wird dieses Kapitel zum einen mit einem Überblick über drei makroskopische Modelle (Kelvin-Voigt, Maxwell und Zener) zur Beschreibung von Elastomeren, welche sich aus unterschiedlichen Anordnungen von elastischen und viskosen Elementen zusammen setzen, und zum anderen mit dem Zusammenspiel von Zeit und Temperatur der sogenannten Zeit-Temperatur-Superposition.

Elastomere sind molekulare Materialien, die durch ausgeprägte und unter entsprechenden Bedingungen weitgehend reversible Deformierbarkeit charakterisiert sind. Wie Flüssigkeiten zeigen sie geringe Kompressibilität. Im Unterschied jedoch sind Elastomere aus Molekülen bzw. so genannten Monomeren aufgebaut, die in ausgedehnten (zumeist) linearen Ketten bzw. Polymeren kovalent verbunden sind. Die kovalente Bindung der Monomere in Kombination mit der Länge der Ketten schränkt die Mobilität der Monomere ein und erzeugt eine hohe Viskosität, so dass sich das

Fließverhalten deutlich von dem normaler Flüssigkeiten unterscheidet. Die für den einfachen Betrachter auffällige „reversible Deformierbarkeit“ entsteht durch so genannte Netzknoten, die die Polymere miteinander verbinden. Im einfachsten Fall sind dies Kettenverschlaufungen. Ein wirklich belastbares elastisches Material für den Gebrauch entsteht durch Einbringen zusätzlicher kovalenter Netzknoten. Das dazu gebräuchliche Verfahren ist die Vulkanisation, die 1839 von Charles Goodyear entdeckt wurde. Dabei werden die Polymerketten über Brücken aus im Mittel ca. vier Schwefelatomen kovalent verbunden (siehe Abb. 1.1). Weitere Netzknoten entstehen durch laterale Dispersionsanziehung der Polymerketten, die lokal zur Bildung kleiner Kristallite führen kann. Dieses Konzept einer lokal stark erhöhten Zahl von Netzknoten findet seine technische Perfektion in der Zugabe von Füllstoffen (vgl. Kapitel 2). Wie aber entsteht überhaupt „Elastizität“ – und zwar im Sinne einer reversiblen Deformierbarkeit, die weit über die ursprüngliche lineare Dimension eines Materialstücks hinausgehen kann?

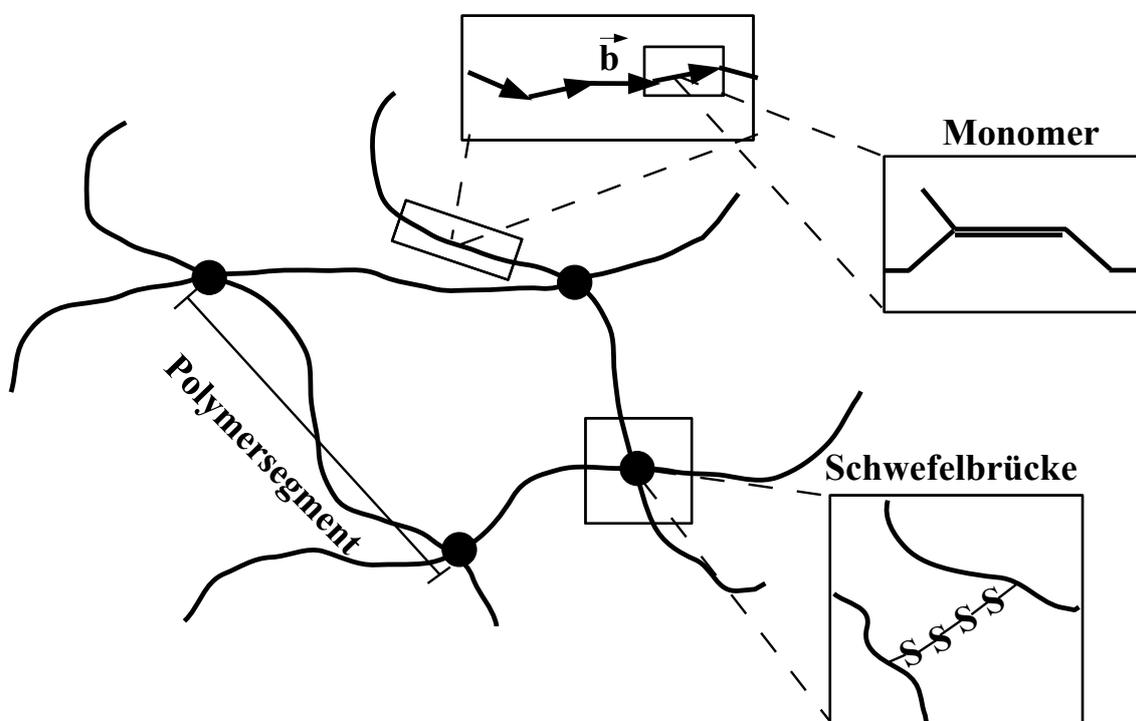


Abbildung 1.1: Darstellung eines vernetzten Elastomers.

1.1 Statistische Beschreibung der Gummielastizität

Es existiert eine Vielzahl chemisch unterschiedlicher Monomere als Grundbausteine in Elastomeren. D.h. ein Modell für Gummielastizität muss weitgehend universell sein. Die mathematisch einfachste Beschreibung eines Polymers ist die einer Kette aus Vektoren \vec{b}_i . Jeder dieser gleichlangen Vektoren kann einem Monomer bzw. einem gewissen Segment aus mehreren Monomeren entsprechen (vgl. Abbildung 1.1). Aufgrund der geforderten Universalität spielt diese Zuordnung keine grundsätzliche Rolle. Der End-zu-End-Vektor der Kette ist dann:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^n \vec{b}_i. \quad (1.1)$$

Hierbei ist n die Anzahl der \vec{b}_i zwischen zwei Netzknoten. Widmet man sich nun einer Kette, deren Segmentvektoren gleichverteilt auf einer Kugel mit Radius b sind, so folgt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\vec{b})$ der Segmentvektoren:

$$p(\vec{b}) = \frac{1}{4\pi b^2} \quad (1.2)$$

Dies liefert folgende Werte für den Erwartungswert μ_x und die Varianz σ_x^2 der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Bindungen:

$$\mu_x = \langle b_x \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty b_x \cdot p(\vec{b}) \cdot \sin(\theta) r^2 dr d\theta d\phi = 0 \quad (1.3)$$

$$\sigma_x^2 = \langle b_x^2 \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty b_x^2 \cdot p(\vec{b}) \cdot \sin(\theta) r^2 dr d\theta d\phi = \frac{b^2}{3} \quad (1.4)$$

Aufgrund der geforderten Isotropie folgt automatisch $\mu_x = \mu_y = \mu_z$ und $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2$. Betrachtet man nun erneut die gesamte Kette, so setzt sich diese aus der Summe von n Bindungen zusammen, deren Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{b})$ ist. Mit dem Wissen über den Zentralen Grenzwertsatz und den Gleichungen 1.3 und 1.4 folgt somit direkt für die Verteilungsfunktion der gesamten Kette, dass diese eine Gaußverteilung ist und folgende Form hat:

$$P(\vec{R}) dx dy dz = \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{3\vec{R}^2}{2n b^2} \right] dx dy dz \quad (1.5)$$

Gleichung 1.5 lässt sich anschließend zur Vereinfachung als radiale Verteilungsfunktion schreiben.

$$P(R)R^2dR = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2nb^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{3R^2}{2nb^2} \right] R^2dR \quad (1.6)$$

Mit Hilfe von Gleichung 1.6 lassen sich nun sowohl die wahrscheinlichste Länge R_w einer Kette

$$R_w = \langle R \rangle = \int_0^\infty R \cdot P(R)dR = \sqrt{\frac{2nb^2}{3}} \quad (1.7)$$

als auch das mittlere Quadrat des End-zu-End-Abstands $\langle R^2 \rangle$ berechnen.

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\infty R^2 \cdot P(R)dR = nb^2 \quad (1.8)$$

Darüber hinaus ermöglicht die radiale Verteilungsfunktion der Ketten, welche die Anzahl der möglichen Konformationen der Kette angibt, mittels der Statistischen Mechanik einen Ausdruck für die Entropie zu erhalten.

$$S(R) = k_B \ln(\Omega(R)) = k_B \ln(P(R)) = -k_B a^2 R^2 + \text{const} \quad (1.9)$$

wobei $a = \sqrt{\frac{3}{2nb^2}}$ gilt. Dies ist die Ursache der Gummielastizität! $\Omega(R)$ ist die Zahl aller (Zufalls-)Ketten der Länge n , die ausgehend vom Ursprung in einer dünnen Kugelschale mit Radius R um den Ursprung herum enden. Je größer R wird, desto geringer ist die Entropie dieser Ketten(konformationen). D.h. zwingt man die Ketten durch externe Kräfte zu einer Vergrößerung von R , dann erzeugt dies nach dem zweiten Hauptsatz eine entropische Kraft, die dem entgegengesetzt ist. Dies werden wir im Folgenden genauer beschreiben.

Mit Gleichung 1.9 lässt sich nun ein Ausdruck für die Ableitung der Entropie nach dem Verstreckungsverhältnis $\lambda = l/l_0$ einer Kette herleiten. Wir nehmen an, dass sich die Kette entsprechend dem makroskopischen Probevolumen deformiert (Affine Deformation). Dafür wird angenommen, dass sich der Anfang der ungestreckten

Kette im Ursprung befindet und das Ende im Punkt $R=(x,y,z)$ liegt. Nach der Streckung ändert sich der End-zu-End-Abstand folglich zu

$$R'^2 = \lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2 \quad (1.10)$$

Hieraus folgt durch Kombination mit Gleichung 1.9 für die Änderung der Entropie ΔS^{Kette} durch die Streckung einer Kette:

$$\Delta S^{Kette} = -k_B a^2 (R'^2 - R^2) \quad (1.11)$$

$$= -k_B a^2 [(\lambda_1^2 - 1) x^2 + (\lambda_2^2 - 1) y^2 + (\lambda_3^2 - 1) z^2] \quad (1.12)$$

Der Übergang von der einzelnen Kette auf das gesamte Netzwerk aus N Ketten erfolgt anschließend durch Summation über die N Ketten.

$$\Delta S = -k_B a^2 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \sum_{i=1}^N x_i^2 \quad (1.13)$$

Hierbei konnte erneut die Isotropie des Netzwerkes ausgenutzt werden, welche besagt, dass jede Richtung im Netzwerk gleich wahrscheinlich ist.

$$\sum_{i=1}^N x_i^2 = \sum_{i=1}^N y_i^2 = \sum_{i=1}^N z_i^2 \quad (1.14)$$

Durch anschließende Verwendung von

$$\sum_{i=1}^N x_i^2 = N \langle x^2 \rangle = \frac{N}{3} \langle R^2 \rangle = \frac{N}{3} n b^2 = \frac{N}{2a^2} \quad (1.15)$$

folgt:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} k_B N (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (1.16)$$

Durch Ausnutzung der Eigenschaften einer uniaxialen Verformung eines inkompressiblen Körpers, was eine gute Approximation im Fall von Elastomeren ist,

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \quad \lambda_1 = \lambda \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \quad (1.17)$$

ergibt sich abschließend für die gesuchte Änderung der Entropie ΔS

$$\Delta S = -\frac{1}{2}k_B N \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (1.18)$$

Unter der Annahme, dass die Änderung der Inneren Energie aufgrund der Deformation Null ist, d.h. $\Delta E = 0$, folgt für die Änderung der Freien Energie $\Delta F = -T\Delta S$ sowie

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = T k_B N \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.19)$$

Somit ergibt sich für die entropische Rückstellkraft eines Elastomernetzwerkes bei einer uniaxialen Verformung

$$f = k_B N T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.20)$$

Setzt man nun $\lambda = 1 + u$, nutzt die Näherung $\lambda^{-2} \approx 1 - 2u$ aus und verwendet N_0 für die Anzahl an Ketten pro Volumen, so folgt für die Kraft pro Volumen:

$$\sigma = \frac{f}{V} = 3k_B N_0 T u \quad (1.21)$$

Welche wiederum direkt den Elastizitätsmodul E bzw. den Schermodul $\mu = \frac{E}{3}$ für den Sonderfall der Inkompressibilität liefert.

$$E = \frac{\sigma}{u} = 3k_B N_0 T \quad (1.22)$$

Der Modul eines Elastomers ist in dieser einfachen Rechnung proportional zur Temperatur sowie zur Dichte der Kettensegmente bzw. Netzknoten. Bemerkenswert ist wieder die Universalität, d.h. die Unabhängigkeit von der molekularen Struktur. Im Fall der Einzelkette war die Molekülstruktur noch durch die Monomergröße b repräsentiert.

Eine Frage verdient noch Diskussion. Wo genau sind die Netzknoten in dieser Beschreibung geblieben? Zum einen verwenden wir die Kettensegmente der mittleren

Länge n und Anzahl N zwischen den Netzknoten und nicht die Länge und Anzahl der Polymere selbst. Zum anderen basiert unsere Beschreibung im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik bzw. Statistischen Mechanik auf einer stationären Netzknotenverteilung ausgedrückt durch die Zeitunabhängigkeit der R . Tatsächlich ist diese Annahme nicht korrekt. Auch im vernetzten Material finden Relaxationsprozesse („Fließen“) als Antwort auf externe Kräfte statt. Der Anteil der reversiblen Elastizität im Verhältnis zur viskos-dissipierten Energie hängt insbesondere von der Zeit bzw. von der Frequenz einer Deformationsanregung ab. Dieser wichtige Aspekt ist zwar nicht zentraler Gegenstand dieser Arbeit, er wird aber an verschiedenen Stellen wieder aufgegriffen werden (insbesondere in den Abschnitten 1.2 bis 1.4).

Der lineare Anstieg von E mit T in Gl. 1.22 ist allerdings nur bei genügender Dehnung zu sehen. Ist die Dehnung klein, so macht sich bemerkbar, dass $\Delta E \neq 0$ gilt und die normale thermische Ausdehnung überwiegt (siehe Abbildung 1.2). Den Übergang vom einen in das andere Verhalten bezeichnet man als thermoelastische Inversion.

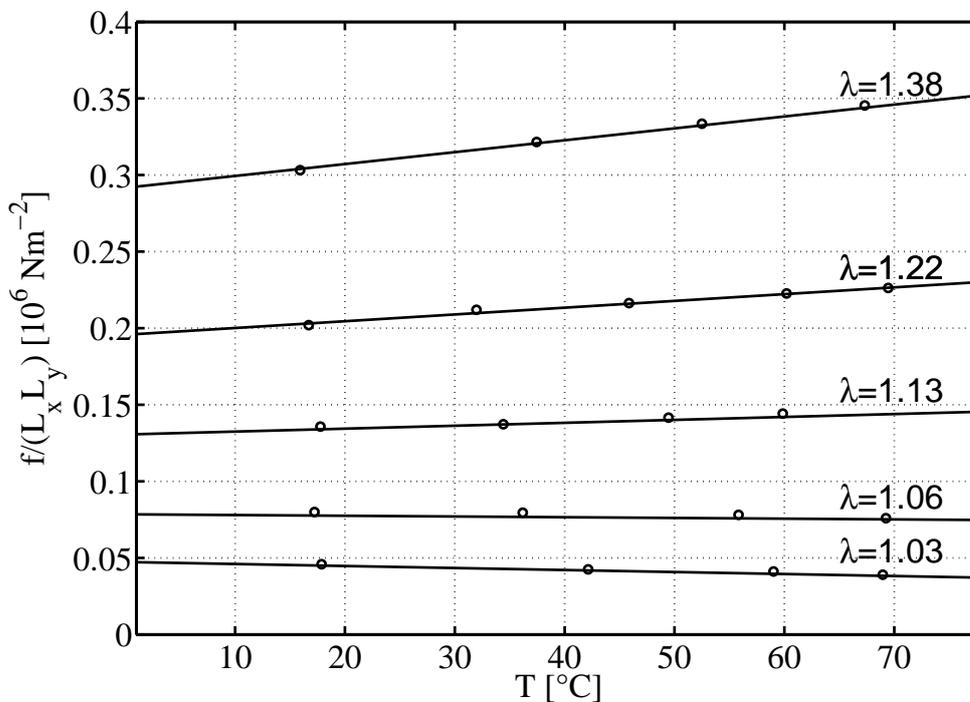


Abbildung 1.2: Spannungs-Temperatur Kurve von Naturkautschuk für Dehnungen von 3% bis 38% (Daten entnommen aus (Anthony, Caston und Guth, 1942)).

Als letzte Überlegung in diesem Abschnitt wird noch die Anzahl an Monomeren eines Polymers zwischen zwei Schwefelbrücken abgeschätzt. Dafür nehmen wir vereinfacht an, dass unsere Gummimischung ausschließlich aus Polyisopren mit einem zusätzlichen Schwefelanteil von 2% besteht und jede Schwefelbrücke im Mittel aus vier Schwefelatomen aufgebaut ist. Wie in Abbildung 1.1 zu sehen, kommen auf eine Schwefelbrücke zwei Polymersegmente. Mittels der Masse von Isopren (68 u) und der Masse von Schwefel (32 u) lässt sich somit die gesamte Polymermasse pro Schwefelbrücke wie folgt ausdrücken.

$$\frac{4 \cdot 32u}{0.02} = 6400u \quad (1.23)$$

Woraus sich wiederum direkt die Anzahl an Monomeren pro Segment bestimmen lässt.

$$\frac{6400u}{2 \cdot 68u} = 47 \quad (1.24)$$

Diese Abschätzung ergibt also, dass sich im Mittel zwischen zwei Schwefelbrücken ca. 47 Monomere befinden.

1.2 Dynamisch-Mechanische Analyse von Elastomeren

Nachdem in den vorherigen Abschnitten ein Einblick in die theoretische Beschreibung der Gummielastizität gegeben wurde, geht es nun um die experimentelle Quantifizierung mittels der Methode der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA). Hierbei handelt es sich um einen Aufbau, bei welchem ein zu untersuchendes Material mittels einer periodischen Kraft ausgelenkt wird und die Antwort des Materials gemessen wird. Je nach Bewegungsrichtung wird bei der DMA zwischen einem Zugversuch und einem Scherversuch unterschieden. Der Vorteil des Scherversuchs besteht darin, dass der Zusammenhang zwischen Dehnung und Auslenkung in einem größeren Probenbereich linear ist (Hojdis, 2013). Um die DMA besser verstehen zu können, wird zunächst der allgemeine ideale Zusammenhang zwischen Dehnung und

Spannung erläutert und anschließend werden sowohl das elastische Verhalten als auch das viskose Verhalten von Gummi getrennt voneinander behandelt.

Wird von einer sinusförmigen Auslenkung der Probe ausgegangen, so lässt sich diese schreiben als

$$u(t) = u_0 \sin(\omega t) \quad (1.25)$$

wobei es sich bei u_0 um die Amplitude handelt und bei ω um die Kreisfrequenz, welche sich durch die Frequenz f und die Periodendauer T wie üblich ausdrücken lässt $\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei der Auslenkung um eine relative Größe handelt, welche sich aus dem Verhältnis $\frac{\Delta L}{L}$ der Längenänderung ΔL und der Länge L berechnen lässt und somit dimensionslos ist. Aufgrund des näherungsweise linearen Zusammenhangs zwischen Auslenkung $u(t)$ und Spannung $\sigma(t)$ (Wrana, 2009, S.26) hat die gemessene Spannung ebenfalls einen sinusförmigen Verlauf, welcher allerdings allgemein im Vergleich zur Auslenkung um einen Winkel δ phasenverschoben ist (Abbildung 1.3).

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.26)$$

Die Konsequenzen, welche sich aufgrund des Phasenwinkels δ ergeben, lassen sich am besten bei der Betrachtung der Energiedichte pro Volumen und Periode verstehen. Hierbei folgt die Darstellung zu großen Teilen (Wrana, 2009, S.26 ff.) und (Hojdis, 2013, 8 ff.).

Als Energiedichte wird der Quotient aus Arbeit W und Volumen V bezeichnet, welcher sich mittels eines Wegintegrals wie folgt berechnen lässt.

$$\frac{W}{V} = \oint \sigma(t) du(t) \quad (1.27)$$

Für die Energiedichte einer vollen Periode gilt somit:

$$\frac{W}{V} = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma(t) \frac{du(t)}{dt} dt = \sigma_0 u_0 \omega \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sin(\omega t + \delta) \cos(\omega t) dt \quad (1.28)$$

$$= \underbrace{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma_0 u_0 \omega \cos(\delta) \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt}_{I_1} + \underbrace{\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma_0 u_0 \omega \sin(\delta) \cos^2(\omega t) dt}_{I_2} \quad (1.29)$$

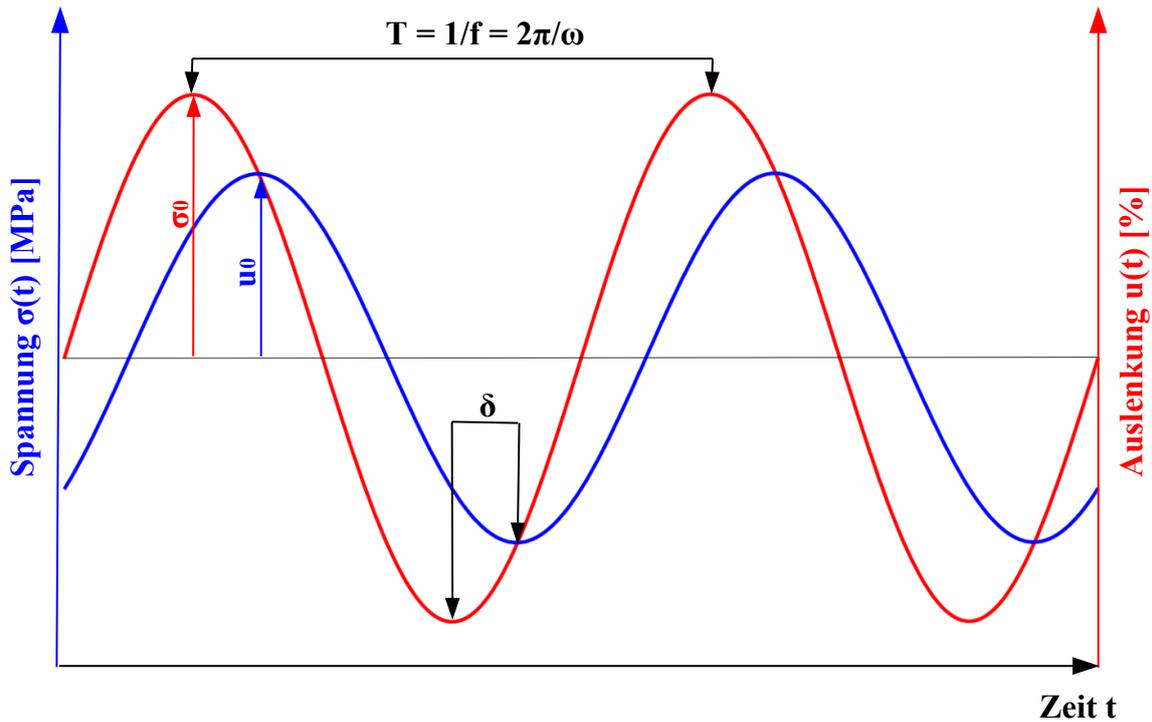


Abbildung 1.3: Illustration der Zusammenhänge zwischen Spannung $\sigma(t)$, Auslenkung $u(t)$ und Phasenverschiebung δ (Ähnlichzu (Wrana, 2009, S. 26)).

wobei das Additionstheorem

$$\sin(\omega t + \delta) = \cos(\delta)\sin(\omega t) + \sin(\delta)\cos(\omega t) \quad (1.30)$$

verwendet wurde. Bei Betrachtung des ersten Integrals I_1 zeigt sich, dass bei einem vollen Zug-Dehnungsversuch $I_1 = 0$ gilt und es keinen Beitrag zur Energiedichte liefert. I_1 gibt folglich den Anteil der Energiedichte an, welcher im System gespeichert wird. Für I_2 hingegen ergibt sich

$$I_2 = \pi\sigma_0u_0\sin(\delta) \quad (1.31)$$

I_2 liefert den Beitrag der Arbeit pro Volumen, der für einen vollen Zug-Dehnungszyklus aufgewendet werden muss. Hierbei zeigt sich sofort, dass bei rein elastischen Materialien, für welche $\delta = 0$ gilt, bei einem vollen Zug-Dehnungsversuch die gesamte Energie im System erhalten bleibt. An dieser Stelle bietet sich die Einführung zweier im Bereich der dynamisch-mechanischen Analysen sehr wichtigen Größen an. Hierbei handelt es sich zum einen um den Speichermodul μ' und zum anderen um den Verlustmodul μ'' , welche wie folgt definiert sind.

$$\mu' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \quad (1.32)$$

$$\mu'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \quad (1.33)$$

Der Speichermodul μ' ist ein Maß für die im System erhaltene Energie und der Verlustmodul μ'' für die abgegebene Energie. Als weitere wichtige Größe wird das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul definiert und mit $\tan(\delta)$ bezeichnet.

$$\tan(\delta) = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (1.34)$$

Die Relevanz dieser drei Größen liegt darin begründet, dass sie jeweils im Experiment gemessen werden können und somit das untersuchte Material charakterisieren. Zusätzlich ist in der Literatur, z.B. in (Wrana, 2009), häufig die Einführung eines komplexen Moduls μ^* zu finden. Dieser ist als Verhältnis zwischen komplexer Spannung $\sigma^*(t)$ und komplexer Auslenkung $u^*(t)$ definiert und lässt sich schreiben als

$$\mu^* = \frac{\sigma^*(t)}{u^*(t)} = \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{u_0 e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{u_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) \quad (1.35)$$

Ein Vergleich mit den Gleichungen 1.32 und 1.33 verdeutlicht, dass der Speichermodul μ' der Realteil des komplexen Moduls μ^* und der Verlustmodul μ'' der Imaginärteil des komplexen Moduls μ^* ist. Des Weiteren folgt für den Betrag $|\mu^*|$ des komplexen Moduls

$$|\mu^*| = \sqrt{\frac{\sigma_0^2}{u_0^2} (\cos^2(\delta) + \sin^2(\delta))} = \frac{\sigma_0}{u_0} \quad (1.36)$$

Dies ist ebenfalls eine im Experiment gut zu messende Größe, da es sich lediglich um das Verhältnis der Spannungs- und Auslenkungsamplitude handelt. In Abbildung 1.4 sind zur Verdeutlichung die vier eingeführten Größen in der komplexen Ebene dargestellt.

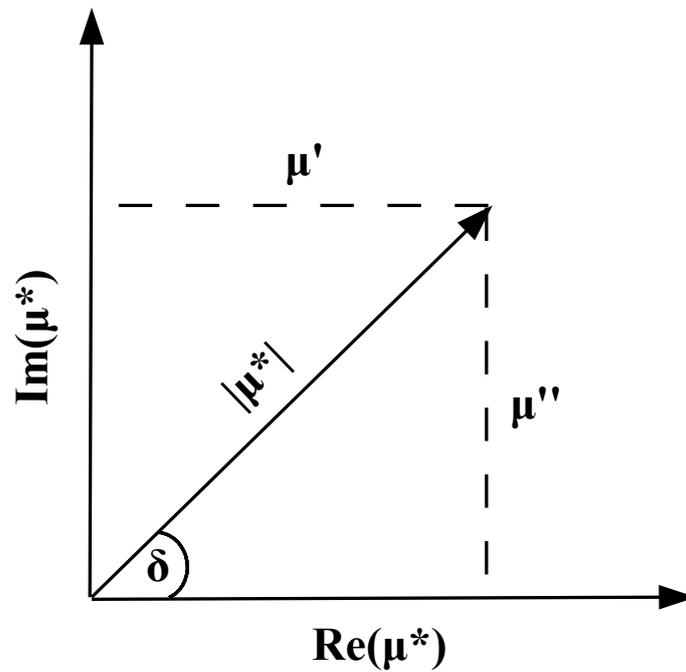


Abbildung 1.4: Illustration der Zusammenhänge zwischen Speichermodul, Verlustmodul, komplexem Modul und $\tan(\delta)$.

Mit Hilfe der eingeführten Größen wird nun das Konzept der dynamisch-mechanischen Analyse für verschiedene Fälle diskutiert. Hierbei handelt es sich zunächst um ein ideal elastisches Material und anschließend um ein ideal viskoses Material.

Ideal elastische Materialien lassen sich wie bereits in Abschnitt 1.1 erläutert mit dem Hook'schen Gesetz (vgl. Gl. 1.21) beschreiben, welches besagt, dass die Dehnung $u_e(t)$ proportional zur angewendeten Spannung $\sigma_e(t)$ ist. Die Proportionalitätskonstante ist hierbei der Schermodul μ .

$$\sigma_e(t) = \mu u_e(t) \quad (1.37)$$

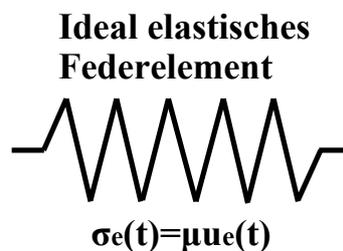


Abbildung 1.5: Illustration eines ideal elastischen Federelements mit Proportionalitätskonstante μ .

Folglich werden elastische Materialien durch ein Federelement wie in Abbildung 1.5 zu sehen beschrieben. Dies hat zur Folge, dass es zwischen Scherspannung und Auslenkungen keinen Phasenversatz gibt und somit $\delta = 0$ gilt.

$$\sigma_0 \sin(\omega t) = \mu u_0 \sin(\omega t) \quad (1.38)$$

Der Schermodul μ lässt sich in diesem Fall durch das Verhältnis von Scherspannung und Auslenkung berechnen.

$$\mu = \frac{\sigma_0}{u_0} \quad (1.39)$$

Außerdem folgen für Speichermodul, Verlustmodul und $\tan(\delta)$ direkt:

$$\mu' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) = \mu \quad (1.40)$$

$$\mu'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) = 0 \quad (1.41)$$

$$\tan(\delta) = 0 \quad (1.42)$$

Es wird somit deutlich, dass im Falle von ideal elastischen Materialien keine Energie beispielsweise durch Wärme oder andere Effekte verloren geht. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung von Abbildung 1.7, in welcher das Hystereseverhalten verschiedener Materialien gezeigt ist. Für ideal elastische Materialien ist der Verlauf der Hysterese eine Gerade.

Ideal viskose Materialien können als Newtonsches Fluid betrachtet werden, dessen Scherspannung $\sigma(t)$ proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{u}_v(t)$ ist. Die Proportionalitätskonstante ist in diesem Fall die Viskosität η .

$$\sigma_v(t) = \eta \dot{u}_v(t) \quad (1.43)$$

Ideal viskose Materialien lassen sich durch einen Dämpfungstopf wie in Abbildung 1.6 gezeigt beschreiben. Dieser Ansatz ist für das grundsätzliche Verständnis zwar

wichtig, allerdings gibt es anders als im Fall des Federelements keinen wohldefinierten molekularen Mechanismus, der mit Gleichung 1.43 im Fall der Elastomere in Verbindung gebracht werden kann.

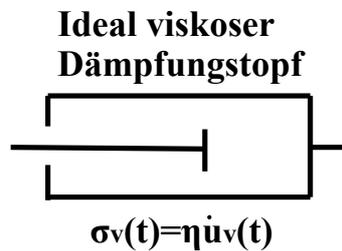


Abbildung 1.6: Illustration eines ideal elastischen Federelements mit Proportionalitätskonstante μ .

Mit dem gewohnten sinusförmigen Ansatz

$$\sigma_v(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.44)$$

$$u_v(t) = u_0 \sin(\omega t) \quad (1.45)$$

$$\dot{u}_v(t) = u_0 \omega \cos(\omega t) \quad (1.46)$$

folgt

$$\sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \eta u_0 \omega \cos(\omega t) \quad (1.47)$$

$$\frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \sin(\omega t) + \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \cos(\omega t) = \eta \omega \cos(\omega t) \quad (1.48)$$

Mit Hilfe des Koeffizientenvergleichs ergeben sich für den Speicher- und Verlustmodul eines ideal viskosen Materials folgende Ausdrücke:

$$\mu' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) = 0 \quad (1.49)$$

$$\mu'' = \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) = \eta \omega \quad (1.50)$$

Außerdem folgt aus der Kombination von Gleichung 1.47 mit Gleichung 1.50, dass $\delta = \frac{\pi}{2}$ bzw. $\delta = 90^\circ$ ist.

Erneut soll die Arbeit pro Volumen, welche bei einem Zug-Dehnungszyklus geleistet wurde, berechnet werden. Hierbei gilt:

$$\frac{W_v}{V} = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma_v(t) \dot{u}_v(t) dt \quad (1.51)$$

$$= \int_0^{2\pi/\omega} \eta \dot{u}_v^2(t) dt \quad (1.52)$$

$$= \eta u_0^2 \omega^2 \int_0^{2\pi/\omega} \cos^2(\omega t) dt \quad (1.53)$$

$$= \eta \omega \pi u_0^2 \quad (1.54)$$

Im Gegensatz zu einem ideal elastischen Material geht im Fall eines rein viskosen Materials bei jedem Zug-Dehnungszyklus eine Energiedichte von $\eta \omega \pi u_0^2$ verloren. Dieser Verlust entsteht aufgrund der Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme. Der entstehende Verlust an Energiedichte ist ebenfalls in Abbildung 1.7 zu erkennen. Hier beschreibt die Hysteresekurve einen Kreis, dessen Fläche der in Wärme umgewandelten Energie entspricht. Im nächsten Abschnitt wird nun das Wissen über rein elastische und rein viskose Material kombiniert und zur Beschreibung von viskoelastischen Materialien verwendet.

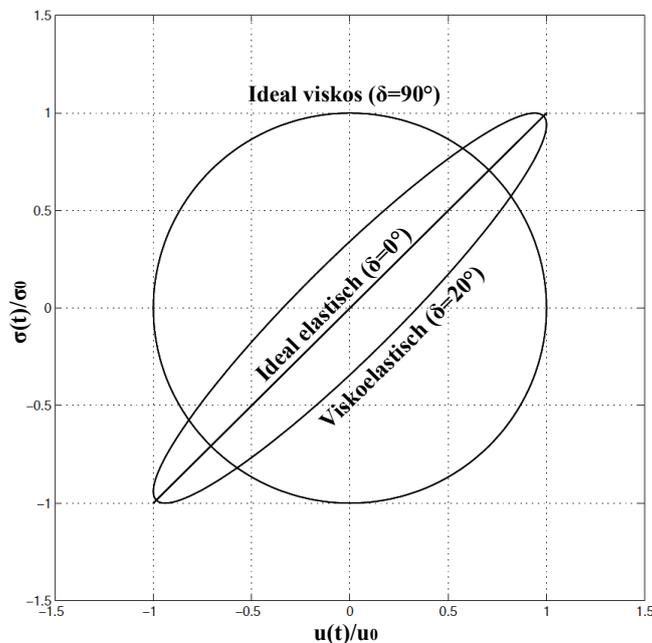


Abbildung 1.7: Hystereseverhalten eines ideal elastischen ($\delta = 0$), ideal viskosen ($\delta = 90$) und viskoelastischen ($\delta = 20$) Materials.

1.3 Makroskopische Modelle von Elastomeren

Da Gummi sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften besitzt und in Experimenten Phasenwinkel zwischen $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$ gemessen werden (Hojdis, 2013), werden Modelle benötigt, welche sowohl elastische als auch viskose also sogenannte viskoelastische Materialien, beschreiben. Diese Modelle basieren im Wesentlichen auf verschiedenen Kombinationen von Federelementen (Abbildung 1.5) und Dämpfungstopfen (Abbildung 1.6).

Als **Kelvin-Voigt-Modell** wird die Parallelschaltung von Federelement und Dämpfungstopf bezeichnet (Abbildung 1.8), wodurch sich folgende Gleichungen ergeben:

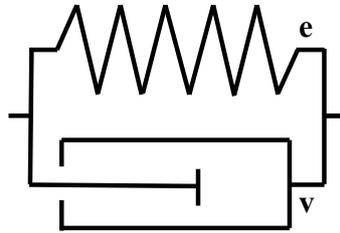


Abbildung 1.8: Illustration des Kelvin-Voigt-Modells.

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

$$u(t) = u_e(t) = u_v(t) \quad (1.56)$$

$$\Rightarrow \sigma(t) = \mu u(t) + \eta \dot{u}(t) \quad (1.57)$$

Die erneute Verwendung des sinusförmigen Ansatzes aus Gleichung 1.25 und 1.26, das Additionstheorem aus Gleichung 1.30 und ein anschließender Koeffizientenvergleich liefern als Lösungen für das Kelvin-Voigt-Modell:

$$\mu' = \mu \quad (1.58)$$

$$\mu'' = \omega \eta \quad (1.59)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\eta}{\mu} \omega = \tau \omega \quad (1.60)$$

$$(1.61)$$

Die Einführung einer Relaxationszeit $\tau = \frac{\eta}{\mu}$ lässt sich an dieser Stelle verstehen, indem in Gleichung (1.57) $\sigma = 0$ gesetzt und mittels Trennung der Veränderlichen $u(t) = u(0) \exp[-t/\tau]$ bestimmt wird. Zusammenfassend ist zu sagen, dass das Kelvin-Voigt-Modell den gleichen Speichermodul wie ein rein elastisches Material hat, den gleichen Verlustmodul wie ein rein viskoses Material und sich $\tan(\delta)$ aus dem Produkt aus Frequenz ω und Relaxationszeit $\tau = \frac{\eta}{\mu}$ zusammensetzt.

Beim **Maxwell-Modell** hingegen sind Federelement und Dämpfungstopf in Reihe angeordnet (Abbildung 1.9).

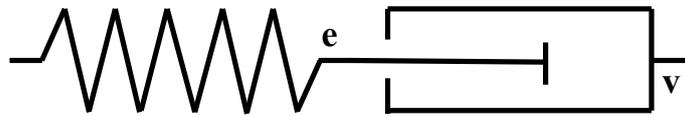


Abbildung 1.9: Illustration des Maxwell-Modells.

Dies liefert folgende Gleichungen:

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) = \sigma_v(t) = \mu u_e(t) = \eta \dot{u}_v(t) \quad (1.62)$$

$$u(t) = u_e(t) + u_v(t) \quad (1.63)$$

$$\dot{u}(t) = \dot{u}_e(t) + \dot{u}_v(t) = \frac{\dot{\sigma}_e(t)}{\mu} + \frac{\sigma_v(t)}{\eta} \quad (1.64)$$

$$\sigma(t) = \eta \dot{u}(t) - \frac{\eta}{\mu} \dot{\sigma}(t) \quad (1.65)$$

Unter Verwendung des gleichen Ansatzes wie beim Kelvin-Voigt-Modell folgt für den Speichermodul, den Verlustmodul und $\tan(\delta)$ im Fall des Maxwell-Modells:

$$\mu' = \frac{\frac{\eta^2 \omega^2}{\mu}}{\frac{\eta^2 \omega^2}{\mu^2} + 1} \quad (1.66)$$

$$\mu'' = \frac{\eta \omega}{\frac{\eta^2 \omega^2}{\mu^2} + 1} \quad (1.67)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\mu}{\eta \omega} \quad (1.68)$$

$$(1.69)$$

Das **Zener-Modell** stellt eine Kombination der beiden vorangegangenen Modell dar und ist in Abbildung 1.10 dargestellt. Als zusätzliches Element wird hierbei eine weitere Feder mit μ_2 als Federkonstante verwendet.

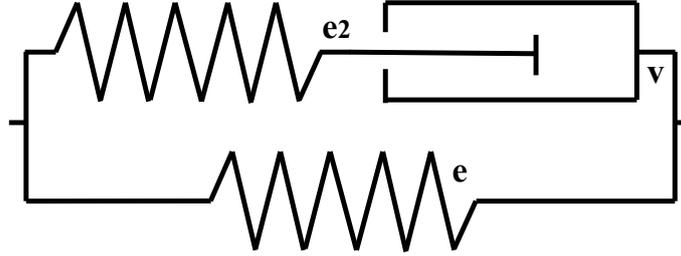


Abbildung 1.10: Illustration des Zener-Modells.

Somit ergeben sich für das Zener-Modell folgende Gleichungen:

$$\sigma(t) = \sigma_e(t) + \sigma_{e2}(t) = \sigma_e(t) + \sigma_v(t) \quad (1.70)$$

$$u(t) = u_e(t) = u_{e2}(t) + u_v(t) \quad (1.71)$$

$$\sigma(t) + \frac{\eta}{\mu_2} \dot{\sigma}(t) = \mu u(t) + \eta \left(1 + \frac{\mu}{\mu_2}\right) \dot{u}(t) \quad (1.72)$$

Daraus lassen sich erneut Speichermodul, Verlustmodul und $\tan(\delta)$ bestimmen:

$$\mu' = \frac{\left(\frac{\eta\omega}{\mu_2}\right)^2 (\mu + \mu_2) + \mu}{\left(\frac{\eta\omega}{\mu_2}\right)^2 + 1} \quad (1.73)$$

$$\mu'' = \frac{\eta\omega}{\left(\frac{\eta\omega}{\mu_2}\right)^2 + 1} \quad (1.74)$$

$$\tan(\delta) = \frac{1 - \frac{\mu}{\mu + \mu_2} \frac{\eta\omega}{\mu_2}}{\frac{\mu}{\mu + \mu_2} \left(\frac{\eta\omega}{\mu_2}\right)^2 \frac{\mu + \mu_2}{\mu} + 1} \quad (1.75)$$

$$(1.76)$$

Zusammenfassend sind in Tabelle 1.1 die Grenzwerte $\omega \rightarrow 0$ bzw. $\omega \rightarrow \infty$ für das Kelvin-Voigt, das Maxwell und das Zener-Modell zu finden. Zusätzlich sind in Abbildung 1.11 beispielhaft sowohl experimentelle Daten aus (Magarit-Puri, 2004) für $\tan(\delta)$ und $|\mu^*|$ als auch die entsprechenden theoretischen Werte der drei beschriebenen Modelle aufgetragen. Hierbei wurde der Werte $\mu = 15$ aus den experimentellen Daten für den komplexen Modul bestimmt, indem der Grenzwert des Zener-Modells für den Fall $\omega \rightarrow 0$ betrachtet wurde. Die weiteren Parameter $\mu_2 = 72.69$ und

$\eta = 7.68$ wurden anschließend mittels eines Fits für das Zener-Modell an die experimentellen Daten für den $\tan(\delta)$ bestimmt.

$\omega \rightarrow 0$	KV	Maxwell	Zener	$\omega \rightarrow \infty$	KV	Maxwell	Zener
μ'	μ	0	μ	μ'	μ	μ	$\mu + \mu_2$
μ''	0	0	0	μ''	∞	0	0
$\tan(\delta)$	0	∞	0	$\tan(\delta)$	∞	0	0
$ \mu^* $	μ	0	μ	$ \mu^* $	∞	μ	$\mu + \mu_2$

Tabelle 1.1: Grenzwerte des Kelvin-Voigt-Modells, Maxwell-Modells und Zener-Modells

Hierbei zeigt sich, dass bei niedrigen Frequenzen ein Anstieg von $\tan(\delta)$ zu beobachten ist, welcher eine Zunahme des Verlusts beschreibt. In den theoretischen Modellen bedeutet dies, dass der Reibungstopf der Anregung folgen kann. Im Fall des Kelvin-Voigt-Modells und des Zener-Modells kann dies ebenfalls beobachtet werden. Bei höheren Frequenzen hingegen zeigt sich in den experimentellen Daten ein Abfall des $\tan(\delta)$, was wiederum im Fall der theoretischen Modelle bedeutet, dass der Reibungstopf der Frequenz nicht mehr folgen kann und im Grunde „blockiert“. Dieses Verhalten wird sowohl durch das Maxwell- als auch durch das Zener-Modell beschrieben. Somit ist lediglich das Zener-Modell in der Lage, den entsprechenden Trend des $\tan(\delta)$ und $|\mu^*|$ auf einem großen Frequenzbereich zu beschreiben. Dennoch ist das Maximum des $\tan(\delta)$ in den experimentellen Daten breiter als im Zener-Modell und das Zener-Modell müsste daher durch weitere Bauelemente verbessert werden. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass die Modelle keine molekulare Interpretation liefern (vgl. oben).

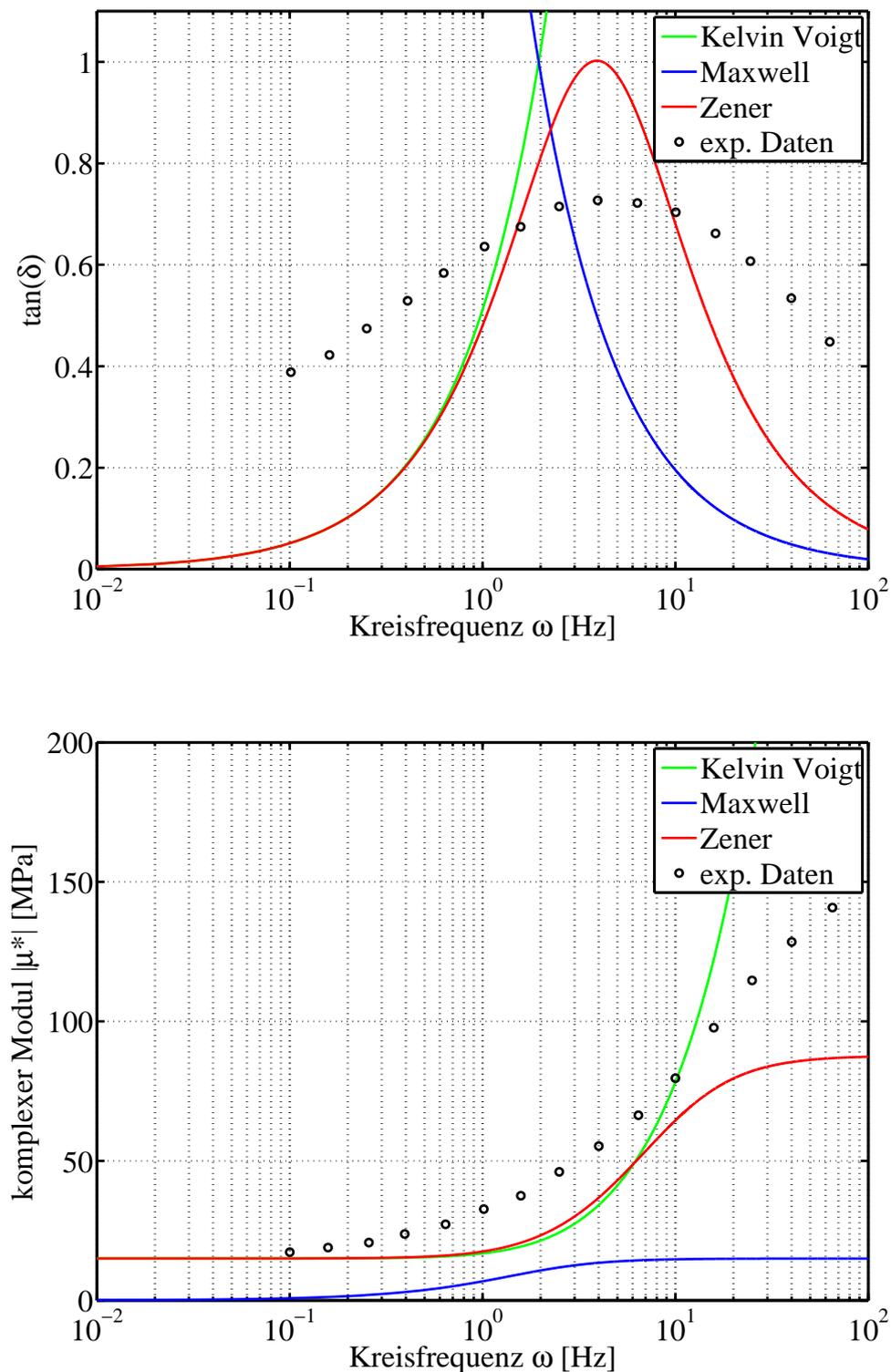


Abbildung 1.11: **Oben:** Vergleich der drei beschriebenen theoretischen Modellen mit experimentellen Daten für $\tan(\delta)$ aus (Magarit-Puri, 2004) für NBR 80 Shore A bei einer Temperatur von $T = -15^\circ\text{C}$ und einer Scheramplitude von 1% .

Unten: Vergleich der drei beschriebenen theoretischen Modellen mit experimentellen Daten für den komplexen Modul $|\mu^*|$ aus (Magarit-Puri, 2004) für NBR 80 Shore A bei einer Temperatur von $T = -15^\circ\text{C}$ und einer Scheramplitude von 1% .

1.4 Zeit-Temperatur-Superposition

Bei der Diskussion der einfachen viskoelastischen Modelle hatten wir gesehen, dass die dynamischen Module von der Frequenz ω in der Form $\tau\omega$ abhängen, wobei $\tau \sim \frac{\eta}{\mu}$ eine Relaxationszeit ist. Geht man von aktivierten Prozessen für diese Relaxationszeit(en) aus, d.h. $\tau \sim e^{\frac{-E_a}{T}}$, so kann man sich vorstellen, dass eine Erhöhung der Frequenz durch eine entsprechende Erhöhung der Temperatur kompensiert werden kann. Dies ist die grundlegende Idee hinter dem sogenannten *Shiftfaktor* a_T . So findet man im Fall des Speichermodul μ' :

$$\mu'(T_1, f) = \mu'(T_2, f \cdot a_T) \quad (1.77)$$

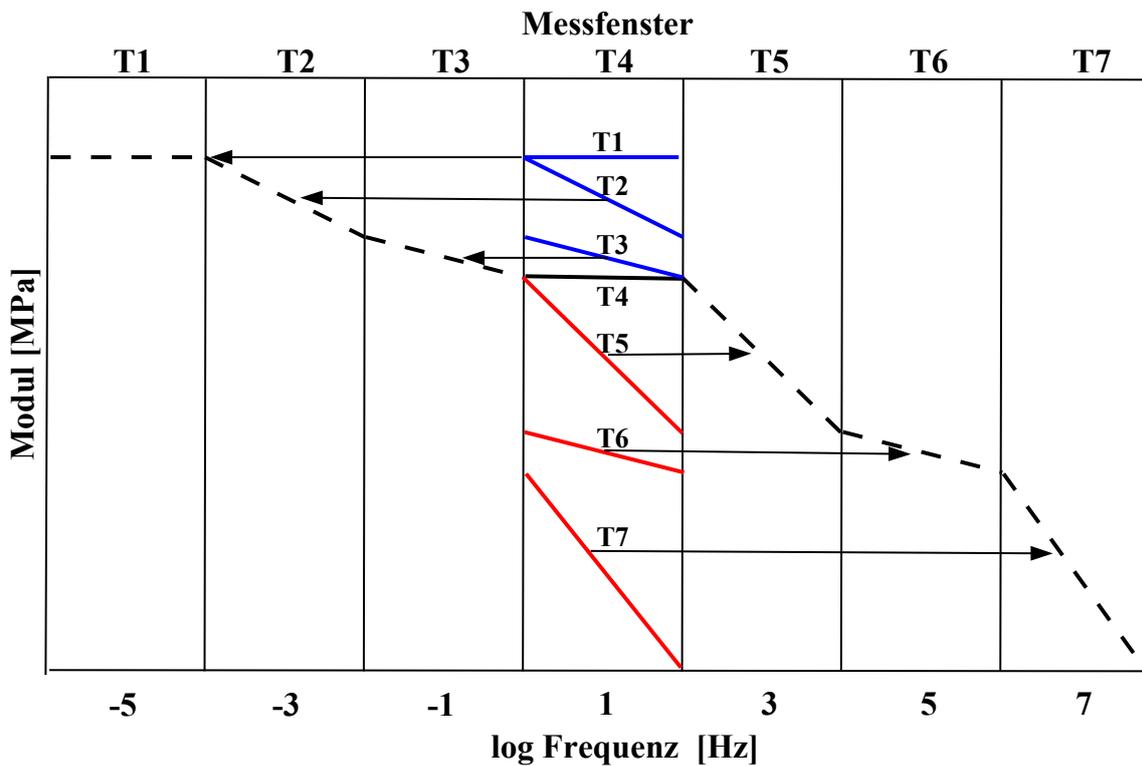


Abbildung 1.12: Illustration der Zeit-Temperatur-Superposition und der erhaltenen Masterkurve.

Wobei nach der WLF-Gleichung (Williams, Landel und Ferry, 1955) gilt.

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{\eta_T}{\eta_G}\right) = -\frac{C_1(T - T_G)}{C_2 + (T - T_G)}. \quad (1.78)$$

Die Zeit-Temperatur-Superposition wird gerade im experimentellen Bereich ausgenutzt, da beispielsweise Rheometer nur in einem beschränkten Frequenzfenster arbeiten können. Durch die Messung bei verschiedenen Temperaturen in diesem Frequenzfenster ist es allerdings möglich, mit Hilfe des Shiftfaktors a_T die Ergebnisse zu Masterkurven aneinander zu stückeln. Wie in Abbildung 1.12 gezeigt, sind somit Messungen über mehrere Dekaden im Frequenzbereich möglich.

Eigenschaften gefüllter Elastomere

Dieses Kapitel liefert einen Überblick über die Eigenschaften von gefüllten Elastomeren. Dafür wird zunächst der Einfluss von Füllstoffen allgemein diskutiert, bevor anschließend auf den für diese Arbeit wichtigen Fall von Silica als Füllstoff eingegangen wird. Im nächsten Schritt werden dann Silane, also Haftvermittler zwischen Silica und Polymer, eingeführt und zwischen den beiden Hauptgruppen, den bifunktionalen und monofunktionalen Silanen, unterschieden. Danach folgt die Beschreibung des *Payne-Effekts*, welcher einen starken Abfall des Speichermoduls bei kleinen Amplituden von gefüllten Elastomeren beschreibt und die Spannungserweichung von Elastomeren, welche unter dem Begriff *Mullins-Effekt* zusammengefasst wird. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Einführung eines molekularen Modells für die Beschreibung von gefüllten Elastomeren, welches den Namen *Jump-In-Jump-Out* Modell trägt und in der Lage ist, mittels des Verständnisses über die molekularen Wechselwirkungen innerhalb der gefüllten Elastomere Rückschlüsse auf die makroskopischen Größen Speicher- und Verlustmodul zu ziehen.

2.1 Einfluss von Füllstoffen

„Am Beginn der industriellen Kautschukverarbeitung, also ab 1825, hatten Füllstoffe den Zweck, die Klebrigkeit der mit Naturkautschuk beschichteten Gewebe zu reduzieren. Dies wurde durch Zugabe von Mineralstoffen (Talkum/Kreide/Kaolin) erreicht. Mit steigender Nachfrage nach Gummiprodukten hatten mineralische Füllstoffe die Aufgabe, als Streckmittel zu fungieren und Verarbeitbarkeit und Vulkanisateigenschaften zu verbessern“ (Röthemeyer und Sommer, 2001, S. 231). Dieses Zitat bringt zum Ausdruck, dass bereits seit Beginn der industriellen Verarbeitung von Kautschuk zwei Klassen von Füllstoffen verwendet wurden, welche in (Röthemeyer und Sommer, 2001, S. 232) wie folgt definiert werden.

Verstärkende Füllstoffe verändern durch die Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix die viskoelastischen Eigenschaften. Sie erhöhen die Viskosität der Kautschuke und verbessern das Bruchverhalten der Vulkanisate, wie Reißfestigkeit, Weiterreißwiderstand und Abrieb.

Inaktive Füllstoffe verdünnen die Kautschuk Matrix. Das bewirkt, dass bestimmte Eigenschaften wie z.B. die Bruchenergie abnehmen, andere Eigenschaften wie die Verarbeitbarkeit oder die Gasundurchlässigkeit können hierdurch positiv beeinflusst werden.

Während der Weiterentwicklung von Kautschukprodukten wurde mit immer weiteren Füllstoffen experimentiert. Hierbei war die wohl wichtigste Entdeckung die Verwendung von Ruß als verstärkenden Füllstoff. Bereits 1830 sicherte sich Hancock ein entsprechendes Patent zum industriellen Einsatz von Ruß. Den Durchbruch als Füllstoff erlebte Ruß allerdings erst in den späten 1920er Jahren mit der Expansion der Automobilindustrie.

Heutzutage kommt neben Ruß bei der Herstellung von Autoreifen vor allem Kieselsäure als verstärkender Füllstoff zum Einsatz. Kieselsäure, im weiteren Verlauf Silica genannt, ist im Gegensatz zu Ruß ein anorganischer Füllstoff, welcher

nicht direkt an den organischen Kautschuk anbinden kann. Außerdem strebt Silica aufgrund seiner hydrophilen Oberfläche danach, mit weiteren Silicapartikeln zu agglomerieren. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Silica als Füllstoff verwendet wird, ist in Kapitel 2.2 eine genauere Betrachtung von Silica zu finden.

An dieser Stelle geht es nun allgemein um die Einflussgrößen von verstärkenden Füllstoffen. Diese werden in (Röthemeyer und Sommer, 2001, S. 234 f.) in drei Kenngrößen unterteilt.

Als **Kontaktfläche** wird der Anteil der Füllstoffoberfläche bezeichnet, welcher in direktem Kontakt mit dem Kautschuk steht. Bei gleichgroßen ideal kugelförmigen Füllstoffen lässt sich die Kontaktfläche mit Hilfe des Füllstoffdurchmessers direkt berechnen. Da reale Füllstoffe allerdings aus Primärteilchen unterschiedlicher Größe und Form bestehen, welche sich zusätzlich mit weiteren Primärteilchen zu Aggregaten zusammenschließen, wird die Kontaktfläche indirekt mittels Gasadsorption bestimmt.

Die **Oberflächenaktivität** ist ein Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschuk. Beeinflusst wird die Oberflächenaktivität unter anderem durch an der Oberfläche vorhandene funktionelle Gruppen. Polymerketten können sowohl physikalisch als auch chemisch an die Füllstoffoberfläche gebunden werden. Ursachen für physikalische Bindungen sind unter anderem Wasserstoffbrücken, Van der Waals und polare Wechselwirkungen. Chemische Bindungen sind hingegen kovalente Bindungen zwischen Polymer und Füllstoff. Aufgrund dieser Bindungen kann die Mobilität der Polymere an der Füllstoffoberfläche eingeschränkt werden.

Die **Struktur** beschreibt die geometrische Form der Füllstoffteilchen und umfasst Größe, Form und Größenverteilung. Hierbei spricht man von zwei Strukturebenen. Als Primärstruktur wird der Zusammenschluss von mehreren Primärteilchen zu Aggregaten bezeichnet. Diese Aggregate stellen die kleinste Einheit dar, welche beim Mischprozess nicht zerkleinert werden kann. Der Zusammenschluss mehrerer Aggre-

gate zu Agglomeraten wird Sekundärstruktur genannt und kann beim Mischvorgang aufgebrochen werden. Die Größe der Sekundärstrukturen hängt von dem jeweiligen Dispersionsgrad der Füllstoffe ab. Je homogener die Füllstoffe in der Polymermatrix dispergiert sind, desto weniger Agglomerate bilden sich aus. In der Regel sind bei der Kautschukproduktion keine bzw. kleine Sekundärstrukturen gewünscht, da große Agglomerate die Kontaktfläche verringern.

Den Zusammenhang zwischen Radius der Füllstoffpartikel R , ihrem Volumenanteil im Material ϕ und der Verstärkung bei kleiner Füllstoffkonzentration und guter Dispersion, kann man sich wie folgt leicht klar machen: Es sei N_p die Zahl der als Kugeln mit Radius R angenommenen Füllstoffpartikel. $v_p \propto R^3$ und $a_p \propto R^2$ seien das Partikelvolumen und die Partikeloberfläche. Es gilt dann $\phi = N_p v_p / V$ und für die Gesamtgrenzfläche von Füllstoff zu Gummi $A = N_p a_p$. Damit folgt aber sofort die wichtige Beziehung

$$A \propto \frac{\phi}{R}. \quad (2.1)$$

Wenn die Verstärkung eine in A extensive Größe ist, dann gilt Verstärkung $\propto \phi/R$. D.h. insbesondere folgt, dass kleine Füllstoffpartikel besser verstärken (tatsächlich liegen technische Partikelgrößen im Bereich zwischen einigen nm und einigen zehn nm). Außerdem nimmt die Verstärkung zunächst proportional zum Füllstoffanteil zu. Beide Verhalten findet man in der Regel experimentell bestätigt. Werden die Partikel sehr groß, meistens passiert dies im Bereich einiger zehn bis hundert μm , dann wirken sie nicht mehr aktiv verstärkend. Man kann sich dies so vorstellen, dass mehr Elastomernetzknotten vom Partikel verdrängt werden als an seiner Oberfläche durch entsprechende *Ankerpunkte* neu geschaffen werden (man beachte: Volumen $\propto R^3$ wohingegen Oberfläche $\propto R^2$).

Nachdem in diesem Abschnitt allgemein auf die Verwendung von Füllstoffen eingegangen wurde, wird es im nächsten Abschnitt um die Verwendung von Silica als Füllstoff gehen.

2.2 Silica als Füllstoff

Silica ist ein anorganischer Füllstoff, welcher synthetisch hergestellt wird und durch eine ähnliche Morphologie wie Ruß charakterisiert ist (Röthemeyer und Sommer, 2001, S. 164). Silica besteht aus Siliziumdioxid (SiO_2) und weist eine amorphe Struktur auf. Ausschlaggebend für den verstärkenden Effekt von Silica in Elastomernetzwerken sind sowohl die Größe der Silicapartikel, die Oberflächenaktivität als auch der Grad der Hydrophobisierung (Abschirmung). Aufgrund der sich an der Silicaoberfläche befindenden Silanolgruppen (OH-Gruppen) neigen Silicaprimärpartikel im Vergleich zu Ruß stärker dazu, sich untereinander zu Aggregaten zu verbinden. Hierbei betragen typische Primärpartikelgrößen zwischen 5 und 50 nm, welche sich zu Aggregaten von einer Größe von bis zu 500 nm zusammenschließen (Dick und Annicelli, 2009, S.329). Aggregate können sich dann wiederum zu sogenannten Agglomeraten verbinden, welche eine Größe von bis zu 100 μm besitzen. Während des Mischvorganges können Agglomerate im Gegensatz zu Aggregaten wieder aufgebrochen werden. Die kleinstmögliche Silicastruktur bilden somit die beschriebenen Aggregate.

Der Begriff Silanolgruppe bezeichnet im Falle von Silicapartikeln die Anordnung der sich auf der Silica-Oberfläche befindenden OH-Gruppen. Da es sich hierbei um den reaktiven Teil des Silicapartikels handelt, welcher somit den Ausgangspunkt für chemische Reaktionen darstellt, ist die Charakterisierung der Silanolgruppen von großer Bedeutung und Thema einer Vielzahl von Veröffentlichungen der letzten Jahrzehnte gewesen (siehe z.B (Iler, 1955), (Zhuravlev, 2000) oder (Hewitt, 2007)).

Wie in (Zhuravlev, 2000) beschrieben, wurde bereits 1949 von Yaroslavsky und Terenin das Vorhandensein von Silanolgruppen auf Silicapartikeln mittels Infrarotspektroskopie bewiesen und somit der Grundstein für die Analyse der Silanolgruppendichte, -verteilung und -geometrie gelegt. Die Entwicklung neuer experimenteller Methoden führte dazu, dass die Silicaoberfläche unter anderem mittels Si-NMR (Sindorf und Maciel, 1983) und Rasterelektronenmikroskopie (Hewitt, 2007) genauer untersucht werden konnte.

Bei der Silanolgruppengeometrie wird hauptsächlich zwischen vier Geometrien unterschieden. Hierbei werden OH-Gruppen, die keine Wasserstoffbrückenbindung zu weiteren auf der Silicaoberfläche befindlichen OH-Gruppen eingehen können als **isoliert** bezeichnet, als **vicinal** diejenigen OH-Gruppen, die vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen zu Nachbarn eingehen, als **siloxan** die Gruppen, die durch Abspaltung von Wasser inaktiv sind und als **geminal** die OH-Gruppen, die an dasselbe Siliziumatom gebunden sind (Abbildung 2.1).

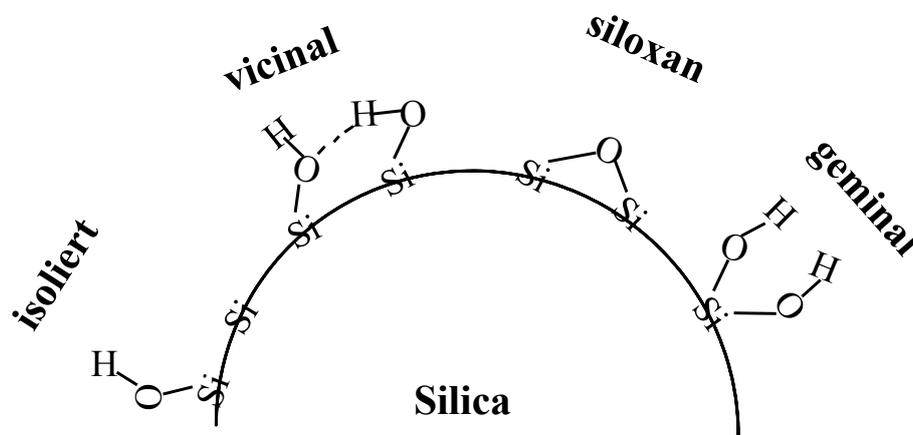


Abbildung 2.1: Illustration der verschiedenen OH-Gruppen Geometrien.

Da laut (Luginsland, 2002) die geminalen OH-Gruppen am reaktivsten sind, werden in dieser Arbeit ausschließlich geminale OH-Gruppen behandelt. Die Relevanz der OH-Gruppen liegt darin begründet, dass sie zum einen, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, chemische Anknüpfungspunkte für Silane oder andere Additive darstellen und zum anderen Wasserstoffbrücken untereinander ausbilden, welche wiederum zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten beitragen.

2.3 Silane als Haftvermittler

Im vorherigen Abschnitt wurde beschrieben, dass Silica ein anorganischer Füllstoff ist, welcher daher nicht direkt an das organische Polymer bindet. Da die Anbindung der Silicapartikel an die Kautschukmatrix für die Verstärkung des Gummis von großer Bedeutung ist, musste die Industrie einen Weg finden, welcher diese Anbindung ermöglicht. Als Lösung hierfür wurde die Verwendung von Silanen als Haftvermittler entdeckt. Gleichzeitig hat man damit einen neuen Ansatz geschaffen, die Materialeigenschaften wunschgemäß zu modifizieren.

In der Industrie kommen eine Vielzahl an unterschiedlichen Silanen zum Einsatz, welche sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die eine Gruppe bilden die bifunktionalen Organosilane, welche mit ihrer fülleraktiven Seite an die Silicaoberfläche anbinden können und mit ihrer polymeraktiven an das Polymer. Der typische Aufbau eines bifunktionalen Organosilans ist in Abbildung 2.2 zu finden. Hierbei ist der fülleraktive Teil des Organosilans über ein Siliziumatom an die Silicaoberfläche angebunden und der polymeraktive Teil über eine bzw. mehrere Schwefelbrücken an die Polymermatrix. Der Bereich zwischen fülleraktivem und polymeraktivem Teil des Organosilans wird als Spacer bezeichnet und ist im einfachsten Fall eine Alkylkette.

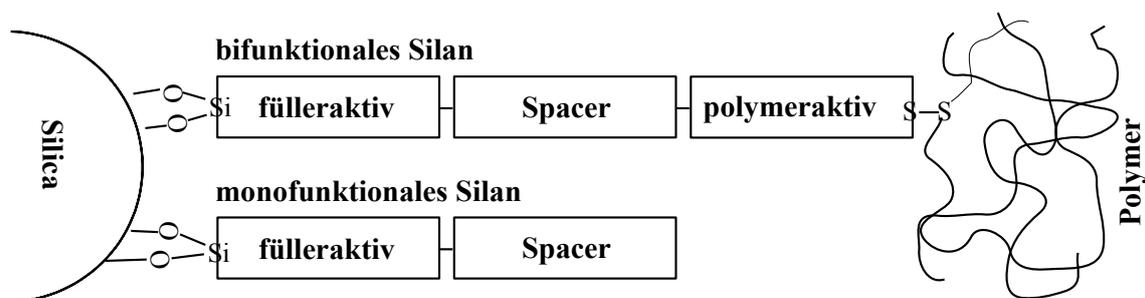


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines mono- und bifunktionalen Silans.

Die zweite Gruppe der Silane bilden die monofunktionalen Silane, welche lediglich an die Silicaoberfläche anbinden können und nicht an die Polymermatrix (Abbildung 2.2). Monofunktionale Silane bestehen somit im Gegensatz zu Organosilanen nur aus zwei Teilen, dem fülleraktiven Teil und dem Spacer. Ein einfaches Beispiel für monofunktionale Silane sind Alkylsilane. Diese Silane kommen in der Industrie als Verarbeitungsmittel zum Einsatz, da sie für eine Hydrophobisierung der Sili-

caoberflächen sorgen und somit die Dispersion der Silicapartikel fördern. Hierbei beschreibt die Hydrophobisierung die Abschirmung der reaktiven Silicaoberflächen. Der Einfluss der Silane auf die Hydrophobisierung wird in Abschnitt 2.4 genauer behandelt. Außerdem widmet sich Kapitel 4.2.3 der Simulation von Hydrophobisierung und liefert ein Modell für deren Beschreibung.

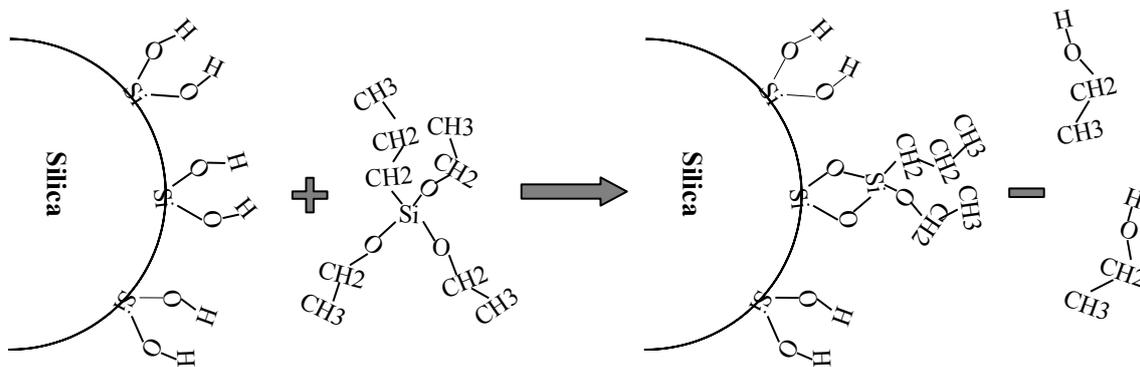


Abbildung 2.3: Modell für die Anbindung der Silane an der Silicaoberfläche am Beispiel des AS03.

Als Anbindungsmodell der Silane an der Silicaoberfläche wird wie bereits in der Arbeit von (Hojdis, 2013) das Modell von (Deschler, Kleinschmit und Panster, 1986) verwendet. Dieses wird am Beispiel eines Alkylsilans mit drei Kohlenstoffatome im Spacer (AS03) in Abbildung 2.3 illustriert. Hierbei spalten die geminalen OH Gruppen jeweils ein Wasserstoffatom ab und der füllneraktive Teil des AS03 zwei Ethoxygruppen. Anschließend bindet das Siliziumatom des AS03 an die beiden Sauerstoffatome der Silicaoberfläche an, wobei zwei Ethanol freigesetzt werden.

2.4 Payne-Effekt

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Verwendung von Füllstoffen in Elastomeren erläutert wurde, widmet sich dieser Abschnitt einem der wohl wichtigsten Effekte von gefüllten Elastomernetzwerken. Dies ist der nach einem seiner Erforscher benannte Payne-Effekt. In (Payne, 1962) analysiert Payne den schon früher entdeckten starken Abfall des Speichermoduls von gefüllten Elastomernetzwerken bei Scheramplituden zwischen in der Regel 0.1% und 10%. Dieses Verhalten ist bei ungefüllten Elastomeren nicht zu beobachten, da hier das Zug-Dehnungsverhalten

über einen großen Amplitudenbereich unabhängig von der Dehnung ist. Als Erklärung für den Payne-Effekt führt Payne ein Aufbrechen des Füllstoff-Netzwerkes, welches sich innerhalb der Polymermatrix befindet, an. Bevor einzelne Einflüsse auf den Payne-Effekt diskutiert werden, wird nun zunächst der Aufbau des Speichermoduls, wie er in Abbildung 2.4 illustriert ist, genauer betrachtet.

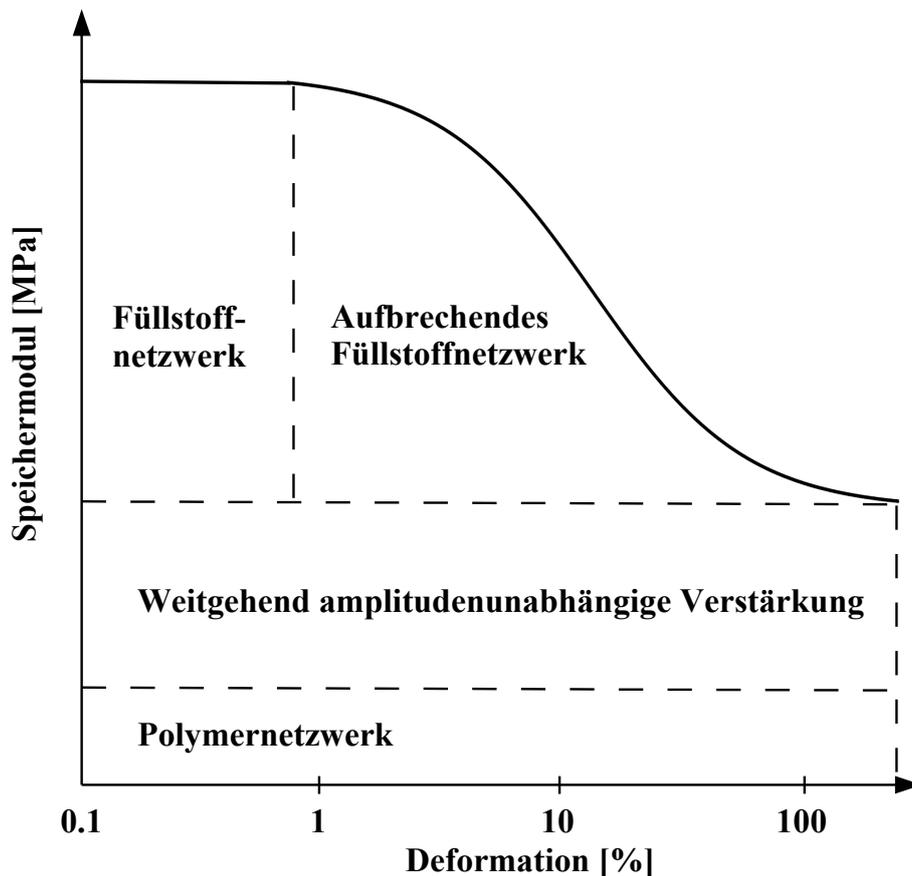


Abbildung 2.4: Illustration des Einflusses von Füllstoffen auf den Speichermodul (in Anlehnung an (Vilgis, Heinrich und Klüppel, 2010, S. 6)).

Das **Polymernetzwerk** wurde im vorherigen Kapitel besprochen. Die dort ebenfalls diskutierten Modelle enthielten keinerlei Abhängigkeit des Speichermoduls von der Scher- bzw. Dehnungsamplitude. Dies ist im Wesentlichen auch im Experiment zu beobachten.

Zu den weitgehend **amplitudenunabhängigen Verstärkungsmechanismen** zählt zunächst die *Hydrodynamische Verstärkung*. Sie beruht auf demselben Prinzip wie die Erhöhung der Viskosität von Flüssigkeiten aufgrund der Zugabe von sphäri-

schen Partikeln. Dieser grundlegende Ansatz wurde bereits von (Smallwood, 1944) veröffentlicht und basiert auf der Beschreibung von hydrodynamischen Effekten von Flüssigkeiten durch (Einstein, 1906). In der Literatur wird die sich ergebende Gleichung zumeist Einstein-Smallwood Gleichung genannt und hat folgende Form:

$$E_{\text{gefüllt}} = E_{\text{ungefüllt}}(1 + 2.5\Phi) \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet E den Young's Modul und Φ den Füllstoffvolumenbruch. Die Randbedingungen der Füllstoffe sind, dass sie zufällig verteilt sind, sie in einem kleinen Füllgrad auftreten, eine sphärische Form haben und völlig unelastisch sind (Huber und Vilgis, 2002). Da diese Bedingungen in der Realität nicht zu finden sind, wurde Gleichung 2.2 unter anderem durch (Guth, 1945) modifiziert. Im wesentlichen liefert dies Terme mit Potenzen in Φ . Einige dieser Modifizierungen sind in (Röthemeyer und Sommer, 2001, S. 236 f.) zu finden. An dieser Stelle sei bemerkt, dass der oben in Gleichung 2.1 diskutierte Faktor $1/R$ hier nicht erscheint, da die hier zugrunde liegende Rechnung den Kontinuumsgrenzfall unendlich großer Teilchen beschreibt.

Ein weiterer Beitrag ist der sogenannte *occluded rubber*-Effekt, der bei erhöhter Füllstoffkonzentration entsteht. Dabei wird Polymer in Füllstoffkäfige eingeschlossen und wirkt insgesamt wie zusätzlicher Füllstoff. Außerdem induzieren die Füllstoffpartikel eine Nahordnung in die sie umgebende Polymermatrix. Effektiv erhöht dies in diesem Bereich die „Härte“ des Polymers. Wie groß dieser „Verlangsamungseffekt“ ist, ist nicht wirklich geklärt. Erschwerend wirkt dabei, dass die genannten Beiträge nicht klar zu trennen sind.

Bei genügend hohen Füllgraden bildet sich ein perkolierendes **Füllstoffnetzwerk** aus. Hierbei treten die Füllstoffpartikel entweder direkt in Wechselwirkung miteinander, wie zum Beispiel durch die Silanolgruppen an der Oberfläche der Silicapartikel oder aber indirekt durch die unmittelbar umgebenden Polymerschichten der Füllstoffe. Mit zunehmendem Füllstoffvolumenbruch Φ ist ein Anstieg der Form

$$\mu' \sim \Phi^\alpha \quad (2.3)$$

des Speichermoduls μ' zu beobachten, wobei die Beschreibung von α noch aktueller Bestand der Forschung ist. Man geht davon aus, dass das Füllstoffnetzwerk aus „Flocken“ mit fraktaler Struktur aufgebaut ist. Der Exponent α hängt dann von dem zugrunde liegenden Modell dieser fraktalen Struktur ab. Beispielsweise erhalten (Vilgis, Heinrich und Klüppel, 2010, S. 174 ff.) bei ihrem cluster-cluster aggregation Modell $\alpha = 3.5$.

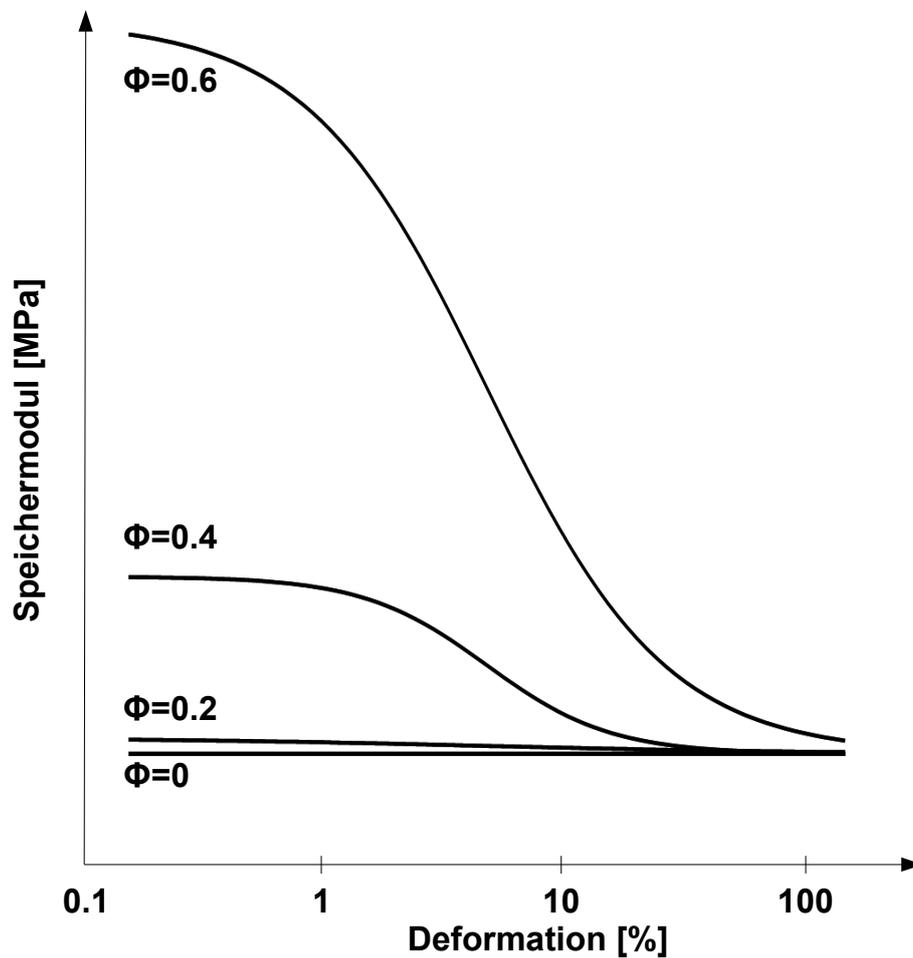


Abbildung 2.5: Illustration des Einflusses des Füllstoffvolumenbruchs Φ auf den Speichermodul.

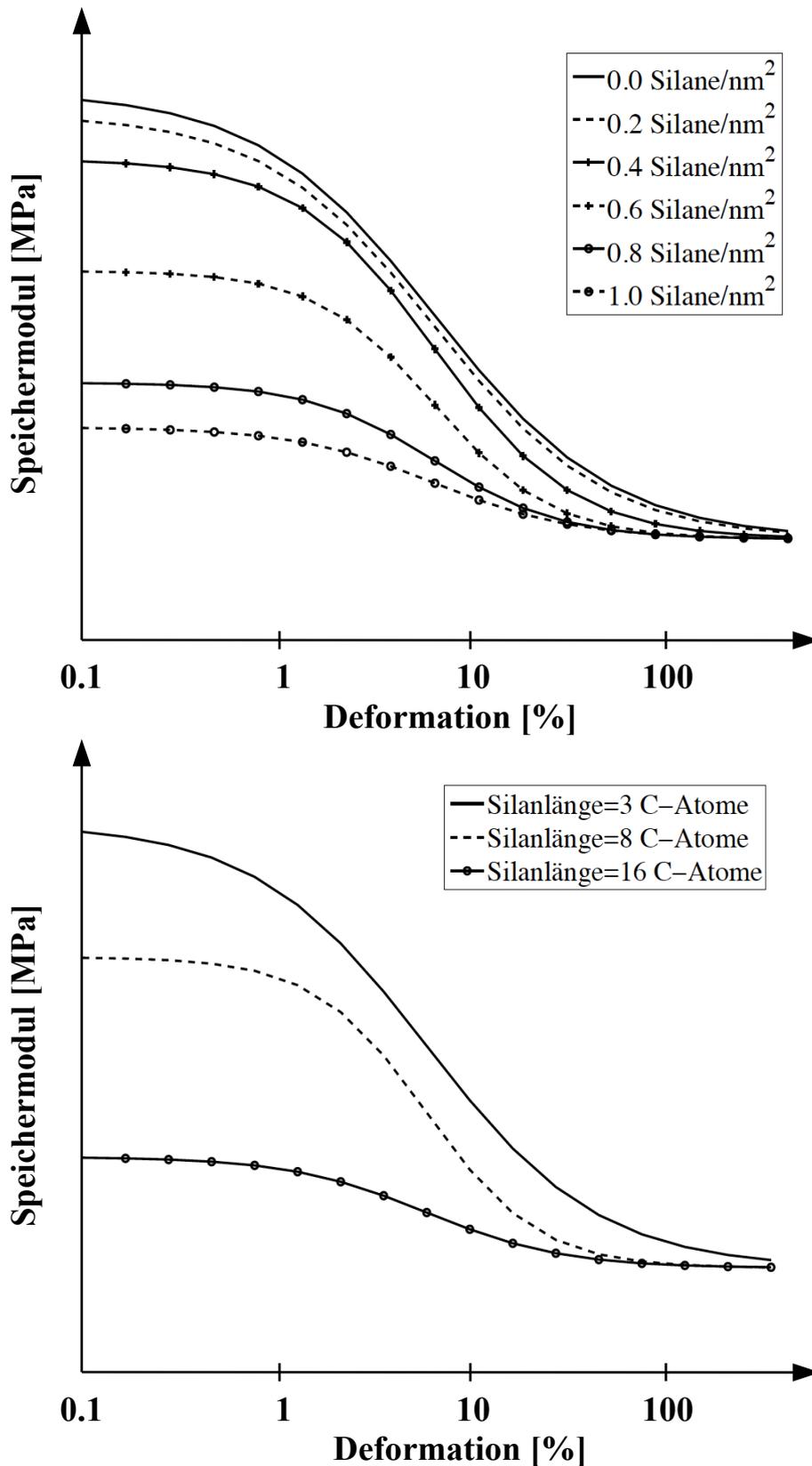


Abbildung 2.6: **Oben:** Schematische Darstellung des Einflusses der Silankonzentration auf den Speichermodul.

Unten: Schematische Darstellung des Einflusses der Silanlänge auf den Speichermodul.

Nachdem die einzelnen Zusammensetzungen des Speichermoduls diskutiert wurden, kommen wir nun zurück zum Payne-Effekt. Dieser lässt sich auf das Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes zurückführen (wobei dies nicht die einzige Erklärungsvariante ist). Betrachtet man beispielsweise in Abbildung 2.5 den Payne Effekt in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs Φ , so fällt auf, dass mit zunehmendem Φ bei kleinen Dehnungen der Speichermodul stark ansteigt, bei größeren Deformationen allerdings nahezu unabhängig vom Füllstoffvolumenbruch ist. Dies spricht dafür, dass entweder die Füllstoff-Füllstoff Wechselwirkung oder aber die Füllstoff-Polymer Wechselwirkung für den Payne-Effekt verantwortlich ist. Variiert man nun bei konstantem Φ die Anzahl an Alkylsilanen, welche lediglich an den Füllstoff (Silica) anbinden können, so ist oben in Abbildung 2.6 eine Abnahme des Payne Effekts zu beobachten. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Alkylsilane die einzelnen Silicapartikel voneinander abschirmen und somit dafür sorgen, dass die Kraftübertragung im Füllstoffnetzwerk reduziert wird. Dieser Punkt wird zusätzlich untermauert, wenn bei gleicher Silankonzentration die Länge der Alkylsilane variiert wird, wie unten in Abbildung 2.6 zu sehen. Hierbei kommt es erneut zu einer Abnahme des Payne-Effekts mit steigender Silanlänge, was dafür spricht, dass längere Silane die Silicapartikel besser abschirmen können als kürzere Silane.

2.5 Mullins-Effekt

Beim Mullins-Effekt, der im Gegensatz zum Payne-Effekt kein zentrales Thema dieser Arbeit ist, handelt es sich um einen Effekt, welcher sowohl bei ungefüllten als auch bei gefüllten Elastomeren auftritt. Als Mullins-Effekt wird die Spannungserweichung von Elastomeren bei weiteren Zug-Dehnungs-Zyklen bezeichnet. Dies bedeutet, dass beispielsweise bei einem zweiten Zug-Dehnungs Durchlauf weniger Kraft aufgebracht werden muss, um die gleiche Deformation wie im ersten Durchlauf zu erhalten. Wird bei dem zweiten Zug-Dehnungs Zyklus allerdings die Deformation des ersten Durchlaufs überschritten, so verläuft die Spannung entlang der ursprünglichen Kurve (siehe Abbildung 2.7).

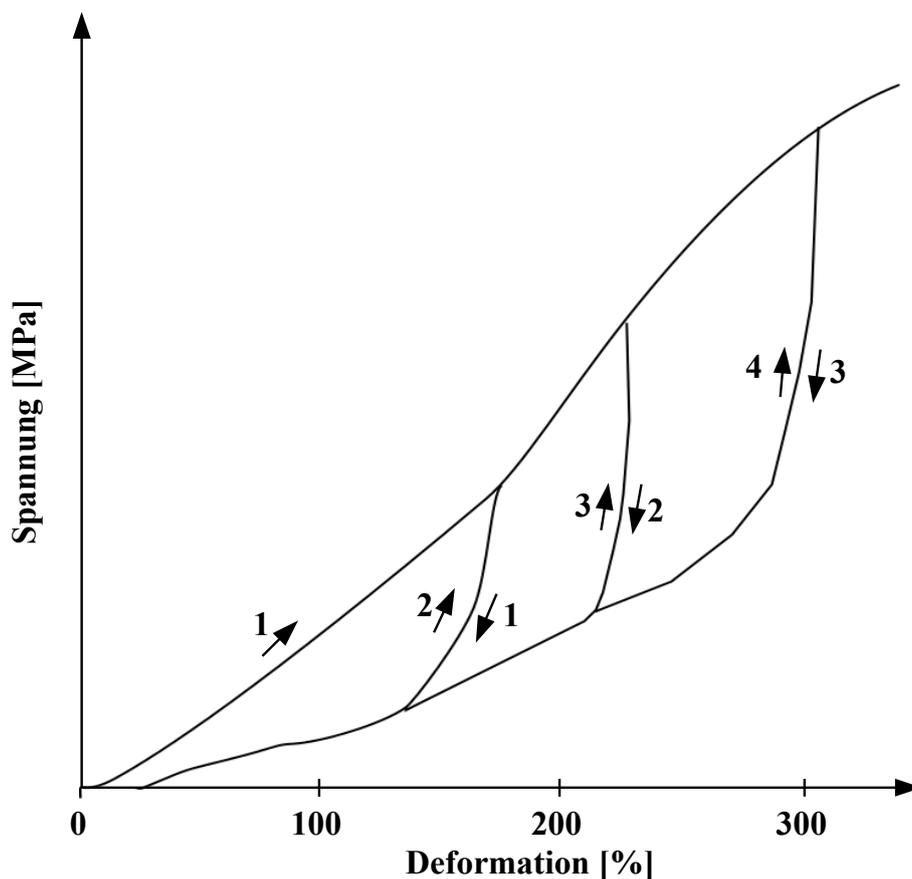


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Mullins Effekt. Die einzelnen Ziffern an den Kurven bezeichnen den jeweiligen Zug-Dehnungs Zyklus.

Als Erklärung für den Mullins-Effekt werden in der Literatur verschiedene Ursachen diskutiert. Laut (Röthemeyer und Sommer, 2001, S. 240) sind hierbei die wichtigsten Effekte „der Zusammenbruch des Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkes, das Abgleiten der Kautschuksegmente von der Füllstoffoberfläche (dewetting, molecular slippage) und

Brüche überspannter Netzketten“. Zusätzlich sei erwähnt, dass der Mullins-Effekt sowohl von der Temperatur als auch von der Geschwindigkeit, mit der die Probe deformiert wird, abhängt und mit Hilfe einer Wärmebehandlung zurück gebildet werden kann.

2.6 Jump-In-Jump-Out-Modell

Fast alle Modelle, wie auch die in Abschnitt 1.3 für ungefüllte Elastomere, verwenden eine makroskopische Ratenabhängigkeit zur Beschreibung dissipativer Effekte auf die dynamischen Module. Ein Verständnis der mikroskopischen Mechanismen für Energiedissipation ist aber von großer Bedeutung, da mittels dieses Wissens der molekulare Aufbau so beeinflusst werden kann, dass die gewünschten makroskopischen Kriterien erzielt werden. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird das molekulare *Jump-in-Jump-out* Modell vorgestellt, welches in der Lage ist, mechanische Eigenschaften wie Speicher- und Verlustmodul auf molekularer Ebene zu erklären. Die folgende Zusammenfassung basiert auf (Hentschke, 2013), (Hentschke, Hager und Hojdis, 2013) und stellt einen kompakten Überblick über das Modell dar. Weiterführende Details und Diskussionen sind den beiden besagten Publikationen zu entnehmen.

Eine Vielzahl von Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopen (TEM), wie beispielsweise in (Vilgis, Heinrich und Klüppel, 2010, S. 80) und (Böhm, 2001, S. 27) zu finden, geben Anlass zu der Annahme, dass sich die Füllstoffstruktur innerhalb einer Gummimischung aus fraktalen Flocken zusammensetzt, welche wiederum aus Agglomeraten gebildet werden. Diese Agglomerate bestehen aus kleinen Aggregaten, welche aus einer geringen Anzahl an Primärpartikeln aufgebaut sind. Aggregate gelten allgemein hin als unaufbrechbar (Vilgis, Heinrich und Klüppel, 2010, S. 80), wobei hingegen Agglomerate lediglich von schwächeren Oberflächenkräften zwischen den Aggregaten zusammen gehalten werden und somit aufgebrochen werden können. In Abbildung 2.8 ist eine Übersicht über die einzelnen Bestandteile des Füllernetzwerkes mit den jeweiligen Größenordnungen zu finden.

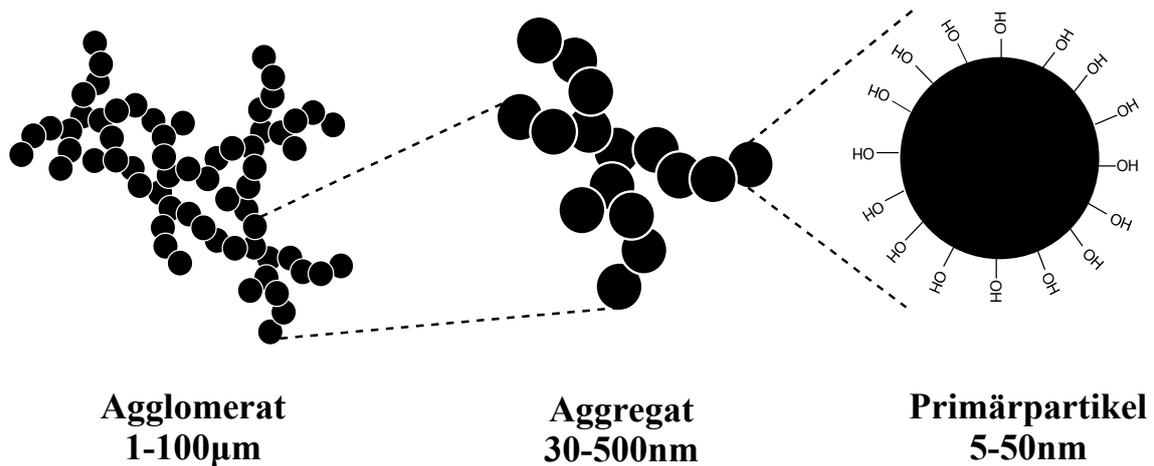


Abbildung 2.8: Illustration der Größenordnungen von Agglomeraten, Aggregaten und Primärpartikeln.

Wir konzentrieren uns nun auf einen aufbrechbaren Aggregat-zu-Aggregat Kontakt. Hierbei wird angenommen, dass zwei Aggregate, wie in Abbildung 2.9 zu sehen, mittels folgender Kräfte wechselwirken:

$$f = f_{kk} + f_{Matrix} \quad (2.4)$$

f_{kk} ist dabei die Kraft zwischen zwei benachbarten Primärpartikeln. Hinzu kommt die Kraft f_{Matrix} , welche sich aufgrund des Polymers ergibt, das sich wie ein Kragen um die Aggregate legt.

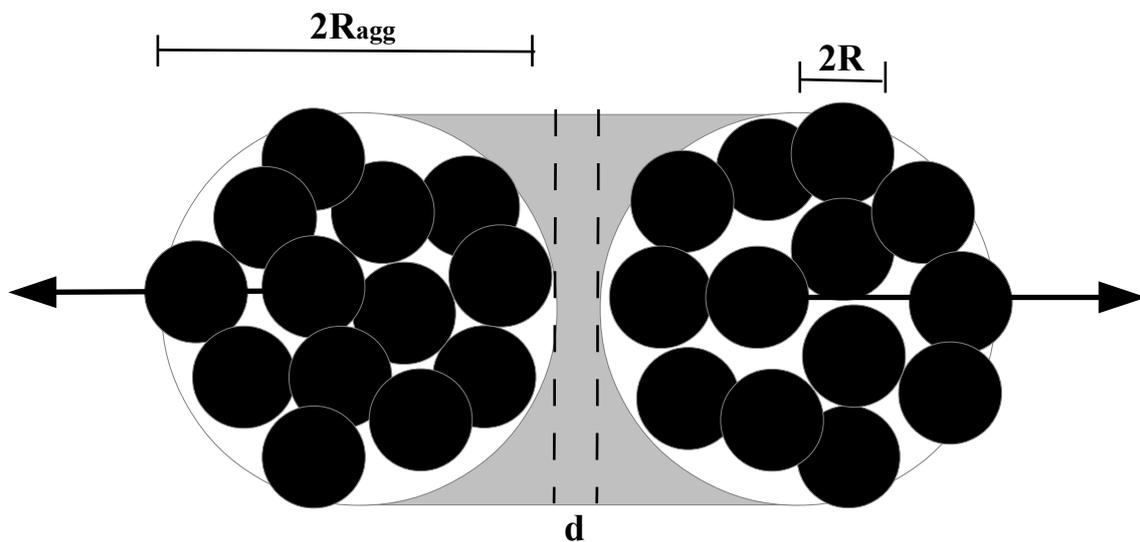


Abbildung 2.9: Einzelner Kontakt zweier Aggregate mit zusätzlicher Gummibrücke (vgl. (Hentschke, Hager und Hojdis, 2013)).

In Abbildung 2.10 ist der typische Verlauf der sich ergebenden Kraft f zu finden. Es zeigt sich, dass es bei dem Verlauf von f zu einer Art Schleife kommt. Die sich

daraus ergebenden Folgen sind im oberen Bild von Abbildung 2.11 illustriert. Dort sind unterschiedliche Verläufe von f bei verschiedenen Werten einer externen Kraft f_s aufgetragen. Hierbei wird deutlich, wie sich der Verlauf von f mit zunehmender Stärke von f_s in die positive Richtung der Ordinate verschiebt. Gleichzeitig verschiebt sich der Gleichgewichtsabstand d_e , der durch den Nulldurchgang von f bestimmt ist, hin zu größeren Werten. Somit kommt es ab einem bestimmten Wert f_y von f_s zu einer Art Sprung des Systems zu dem neuen „günstigeren“ Gleichgewichtsabstand. Der Wert von f_y stellt im *Jump-In-Jump-Out-Modell* ein direktes Maß für den Speichermodul μ' dar. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Steigung der Kraftkurve an der Gleichgewichtsstelle streng genommen in Bezug zum Speichermodul gesetzt werden muss. Da allerdings die horizontale Verschiebung des Minimums der Kraftkurve bei den betrachteten Systemen zu vernachlässigen ist, wurde approximativ f_y als Maß für μ' gewählt.

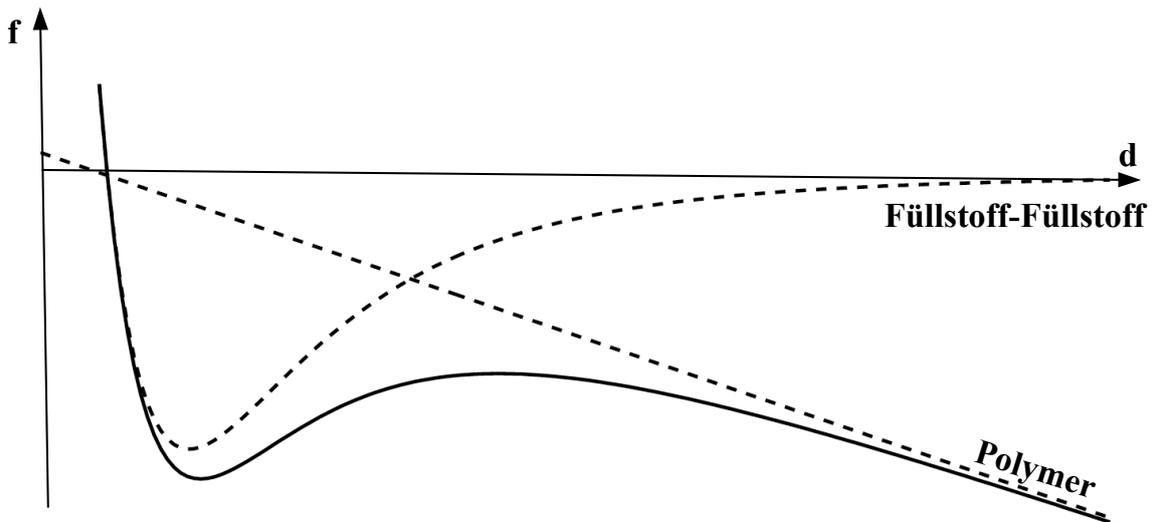


Abbildung 2.10: Resultierende Kraft f eines Aggregat-Aggregat-Kontaktes (Hentschke, Hager und Hojdis, 2013).

Umgekehrt findet dieser Mechanismus ebenfalls statt, wenn f_s verringert wird. Allerdings kommt es nun aufgrund des Verlaufs von f nicht bei f_y zu dem Rücksprung sondern erst bei einem kleineren Wert. Dies führt zu einer Hysterese, die im unteren Bild von Abbildung 2.11 aufgetragen ist. Die bei der Hysterese eingeschlossene Fläche stellt den Verlust der Energie dar und ist ebenfalls unten in Abbildung 2.11 markiert. Mit Hilfe von Gleichung 1.50 und 1.54 wissen wir, dass die bei einem Zyklus dissipierte Energie proportional zum Verlustmodul μ'' ist.

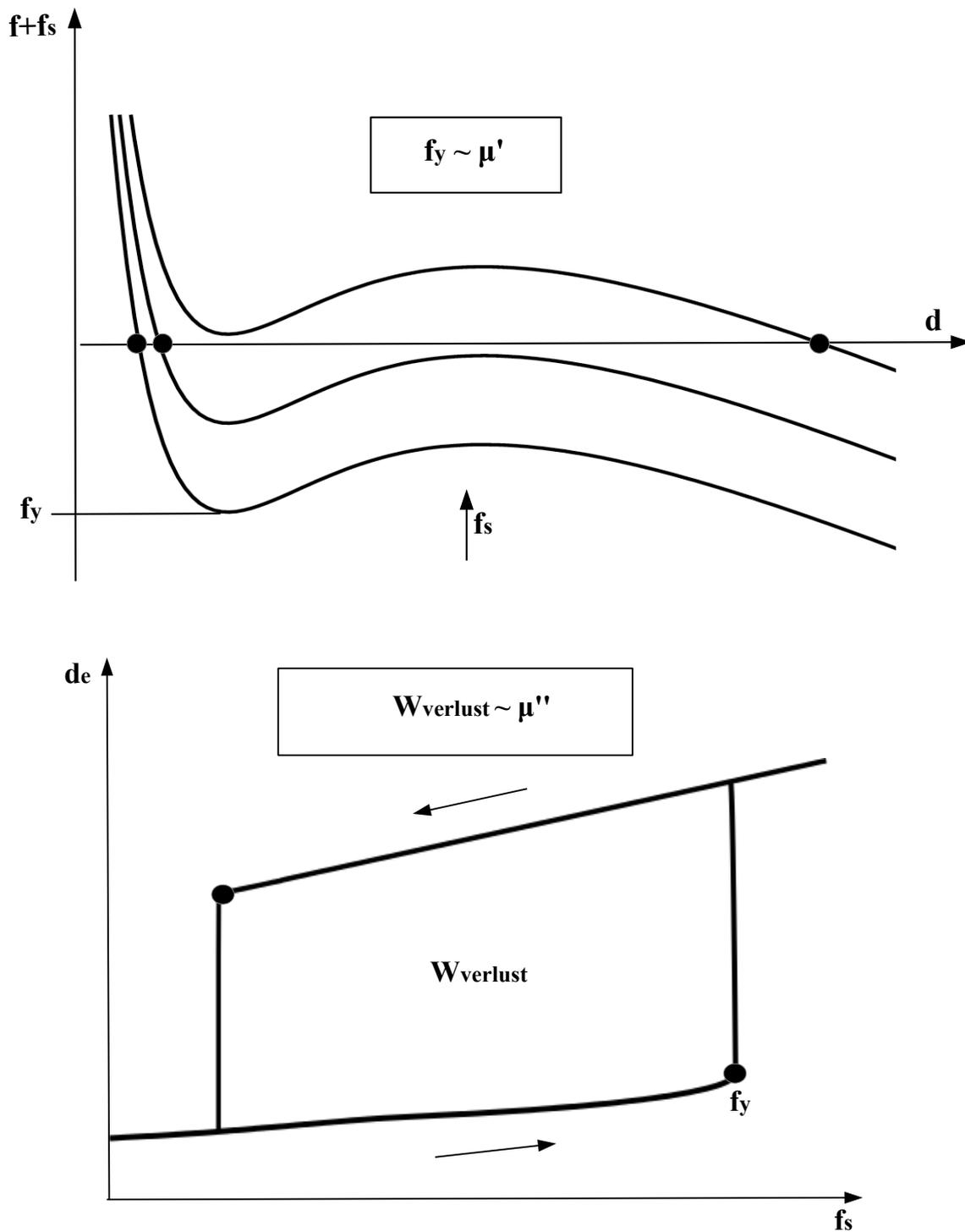


Abbildung 2.11: **Oben:** Einfluss einer externen Kraft f_s auf den Verlauf von f
Unten: Hysterese Verhalten und dissipierte Energie bei einem *Jump-In-Jump-Out* Zyklus (Hentschke, Hager und Hojdis, 2013).

Für eine quantitative Beschreibung der Kraft f zwischen zwei Aggregaten muss noch f_{Matrix} bestimmt werden. Hierfür wird wie in Kapitel 1.1 erläutert ein lineares elastisches Verhalten angenommen, welches sich mittels

$$f_{Matrix} \propto -(d - d_0) \quad (2.5)$$

beschreiben lässt. Ausgangspunkt sei nun das Hookesche Gesetz, welches den Zusammenhang zwischen Kraft F , Querschnittfläche A , Elastizitätsmodul E , Länge L_0 und Längenänderung Δ wie folgt beschreibt:

$$\frac{F}{A} = \frac{E}{L_0} \Delta \quad (2.6)$$

Unter Ausnutzung der in Abbildung 2.9 zu findenden Geometrie, der Verwendung von Kugelkoordinaten wie in Abbildung 2.12

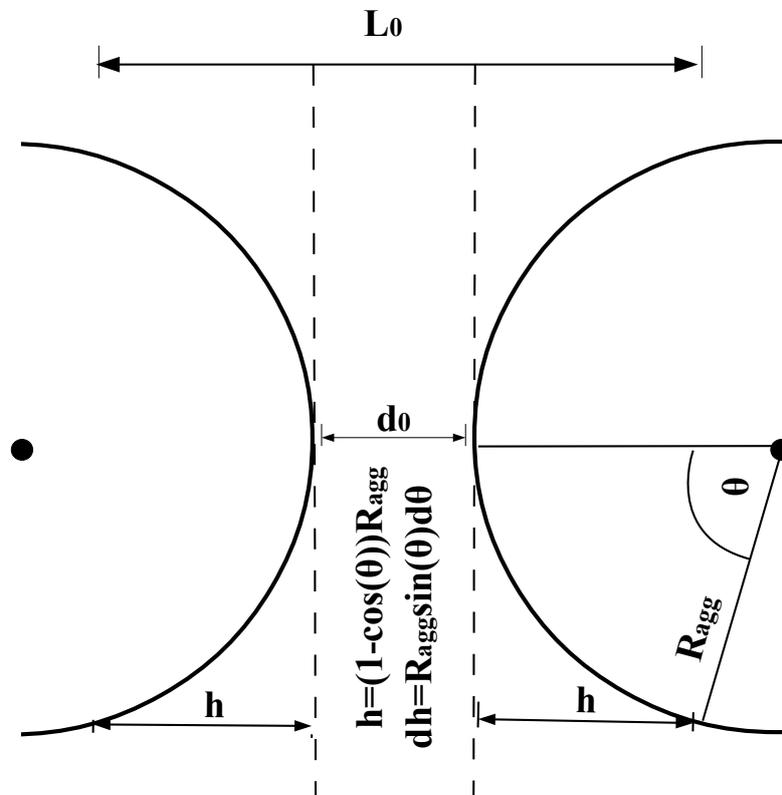


Abbildung 2.12: Verwendete Geometrie und Nomenklatur bei einem Aggregat-Aggregat Kontakt

$$L_0 = l(\Theta) = d_0 + 2h = d_0 + 2R_{agg}(1 - \cos(\Theta)) \quad (2.7)$$

$$dA(\Theta) = 2\pi R_{agg}^2 \sin(\Theta) d\Theta \quad (2.8)$$

und dem Zusammenhang $E = 3\mu$ zwischen Elastizitätsmodul E und Schermodul μ folgt im Fall von inkompressiblen Materialien:

$$f_{Matrix} = 6\pi R_{agg}^2 \mu \Delta \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos(\Theta) \sin(\Theta)}{d_0 + 2R_{agg}(1 - \cos(\Theta))} d\Theta \quad (2.9)$$

$$\approx 6\pi \mu R_{agg} \left(\coth^{-1} \left(1 + \frac{d_0}{R_{agg}} \right) - \frac{1}{2} \right) \Delta \quad (2.10)$$

Hierbei beschreibt Gleichung 2.9 einen Kontinuumsansatz für die entropische Kraft des Elastomers. Außerdem ist $f = f_{kk} + f_{matrix}$ die Kraft, die aufgebracht werden muss, um zwei kugelförmige Aggregate mit Radius R_{agg} , welche in ein Polymer eingebettet sind, um eine Distanz $\Delta = d - d_0$ zu verschieben.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das *Jump-In-Jump-Out-Modell* in der Lage ist, auf molekularer Ebene die zwei Größen f_y und $W_{Verlust}$ zu berechnen, welche in direktem Bezug zum Speichermodul μ' und zum Verlustmodul μ'' stehen.

$$f_y \propto \mu' \quad (2.11)$$

$$W_{Verlust} \propto \mu'' \quad (2.12)$$

Verwendete Methoden

Nachdem sich in den ersten beiden Kapiteln sowohl mit den Eigenschaften von gefüllten Elastomeren als auch mit der Beschreibung und der experimentellen Quantifizierung von diesen befasst wurde, werden in diesem Kapitel nun die zur Molekularen Modellierung von gefüllten Elastomeren verwendeten Methoden vorgestellt. Hierbei wird zunächst eine kurze Einführung in die verwendete Simulationssoftware Gromacs gegeben, bevor anschließend auf die Modellierung der verwendeten Topologien der Silicapartikel, Silane und Polymere eingegangen wird. In diesem Abschnitt liegt das Augenmerk auf der Parametrisierung eines eigenen Kraftfeldes namens IsoSil2015, welches die Basis der Molekulardynamik Simulationen (MD) bildet. Die anschließende Einführung in die Methoden der Molekulardynamik Simulation, gibt einen Überblick über die für diese Arbeit wichtigsten Methoden des Molekularen Modellierens. Danach wird ein Polymerisations-Algorithmus entwickelt, welcher in der Lage ist, innerhalb einiger Nanosekunden ausgehend von einer Monomerflüssigkeit realistische Polymersysteme zu erzeugen, welche sowohl die experimentelle Dichte als auch das Charakteristische Verhältnis reproduzieren. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Einführung von Potentialkurven und zwei unterschiedlichen Methoden, um die Kraft zu messen, die benötigt wird, zwei Silicapartikel auseinander zu ziehen.

3.1 Simulationssoftware

Für die Durchführung der MD Simulationen wurde in dieser Arbeit die frei verfügbare Simulationssoftware *Gromacs* (GRoningen MACHine for Chemical Simulations) verwendet, welche Anfang der 1990er Jahre an der Universität Groningen entwickelt wurde (siehe (Bekker, Berendsen und Dijkstra, 1993), (Berendsen, Spoel und Drunen, 1995) und (Lindahl, Hess und Spoel, 2001)). *Gromacs* war ursprünglich für die parallele Durchführung von MD Simulationen von Biomolekülen gedacht, inzwischen wird *Gromacs* allerdings für nahezu alle Arten von Molekülen verwendet und ständig weiter entwickelt. Hauptentwicklungsorte sind neben der Universität Groningen die Universität Uppsala, die Universität Stockholm und das Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Es wurde die Version 4.5.6 mit single Precision von *Gromacs* verwendet.

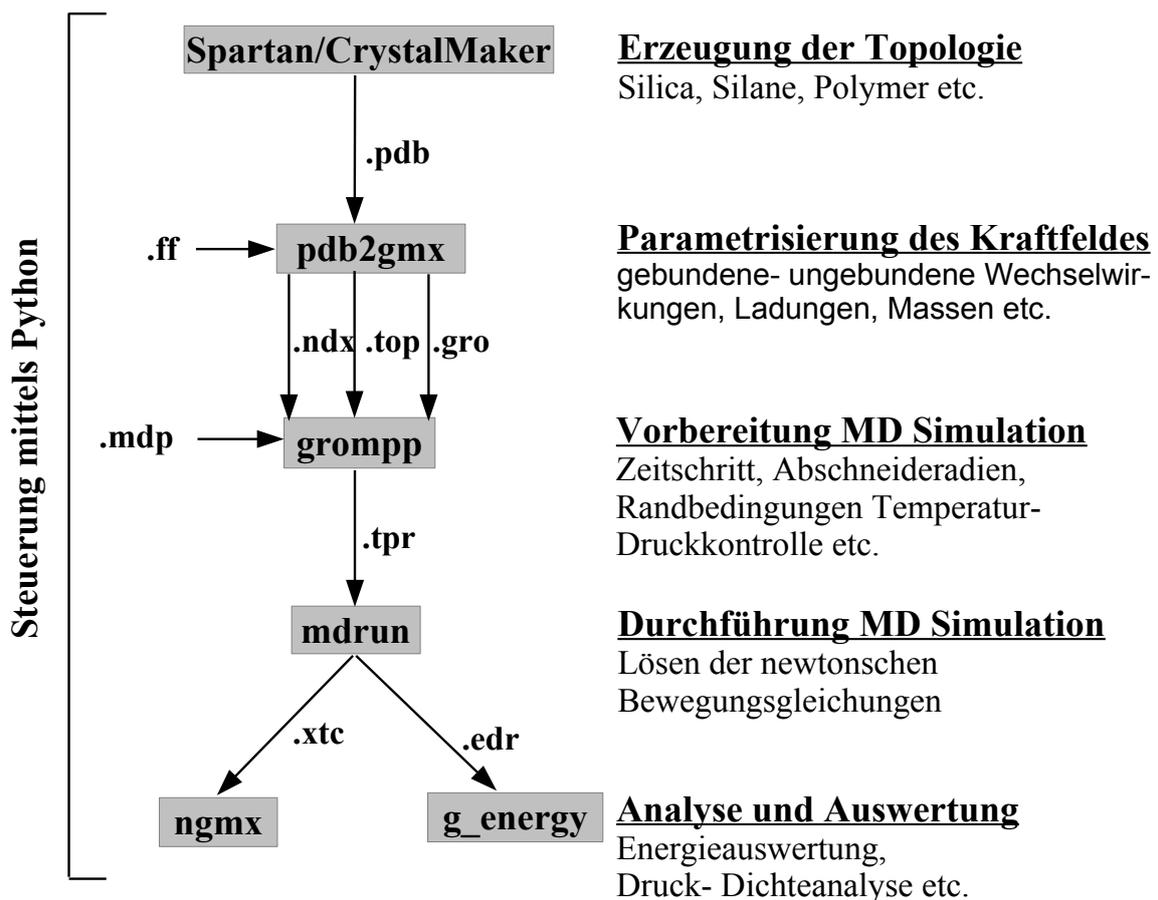


Abbildung 3.1: Flussdiagramm einer typischen MD Simulation.

Prinzipiell ist *Gromacs* so aufgebaut, dass verschiedene Unterprogramme nacheinander ausgeführt werden können. Die Steuerung dieser Programme wurde mittels

Python durchgeführt. Um einen Überblick darüber zu bekommen, wie *Gromacs* als MD Simulationssoftware arbeitet, ist in Abbildung 3.1 ein Flussdiagramm zu finden. Zunächst muss die gewünschte Topologie der zu simulierenden Atome bzw. Moleküle erzeugt werden. Diese Topologie sollte im *.pdb* (Protein Data Bank) Format vorliegen. Hierfür wurde sowohl die kommerzielle Software *Spartan 08* als auch die kommerzielle Software *CrystalMaker 8.6* verwendet. Die so erhaltene Topologie lässt sich im nächsten Schritt mittels des *Gromacs* Unterprogramms *pdb2gmx* in ein von *Gromacs* lesbares Format umwandeln. Hierbei erzeugt *pdb2gmx* sowohl ein Koordinatenfile *.gro* als auch ein Topologiefile *.top*. Als Vorbereitung auf die anschließende MD Simulation wird das *Gromacs* Unterprogramm *grompp* ausgeführt, welchem zusätzlich der File *grompp.mdp* mit den gewünschten MD Parametern übergeben wird. *Grompp* erzeugt mit den Eingabefiles ein Ausgabefile *.tpr*, welches wiederum von dem nächsten *Gromacs* Unterprogramm *mdrun* eingelesen wird. *Mdrun* führt die eigentliche MD Simulation durch und erzeugt die gewünschten Ausgabefiles. Diese können dann anschließend mittels den von *Gromacs* zur Verfügung gestellten Analyseprogrammen wie beispielsweise *ngmx* oder *g_energy* ausgewertet werden.

3.2 Topologien

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben beginnt jede MD Simulation mit der Erzeugung der jeweils zu simulierenden Topologie. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Grenzflächen von gefüllten Elastomernetzwerken simuliert, welche mit G1-, G2-, und G3-Grenzfläche bezeichnet werden. Hauptbestandteil einer jeden Grenzfläche ist hierbei die Kontaktfläche zwischen zwei Silicaoberflächen bzw. Silicapartikeln, welche im Falle der G1-Grenzfläche ohne weitere Substanzen simuliert werden, im Falle der G2-Grenzfläche mit zusätzlichen Silanen bestückt werden und im Falle der G3-Grenzfläche nicht nur mit Silanen bestückt, sondern zusätzlich von Polymer umgeben werden. Daher wird in den nächsten Abschnitten beschrieben, wie die Silicaoberfläche, die unterschiedlichen Silane und das Polymer parametrisiert bzw. modelliert wurden.

Silicaoberflächen

Aufgrund der Vielzahl an industriellen Anwendungsmöglichkeiten von Silica, beispielsweise als Füllstoff in Elastomeren, wurden laut (Schaible, 1999) in den letzten 50 Jahren eine Vielzahl Publikationen über Silizium und Siliziumdioxid veröffentlicht. Wiederum hunderte dieser Veröffentlichungen verwenden Molekulardynamik Simulationen als Grundlage. Nach (Keskar und Chelikowsky, 1992) gibt es neben amorphem Silica noch rund 40 verschiedene kristaline Strukturen, von denen allerdings nur α -, β -Quarz, α -, β -Cristobalit, Coesit und Stishovit thermodynamisch stabil sind. Dies zeigt wie vielseitig und komplex die Silicastruktur ist.

Die in dieser Arbeit verwendete Modellierung der Silicaoberfläche basiert auf der Wahl von (Hojdis, 2013). Es handelt sich hierbei um die (1,0,0)-Ebene des β -Cristobaliten. Der β -Cristobalit wird für die Modellierung von amorphen Silica verwendet, da laut (Iler, 1955, S. 243) die periodische Struktur des β -Cristobaliten der amorphen Struktur von industriellem Silica am nächsten kommt. Darüber hinaus beträgt wie in (Peri und Hensley, 1968) beschrieben, die OH-Gruppendichte der Oberfläche des β -Cristobaliten etwa $8 \frac{\text{Silanolgruppen}}{\text{nm}^2}$ und ist somit in guter Übereinstimmung mit amorphem Silica. Die Verwendung einer amorphen Silicaoberfläche kam nicht in Frage, da diese laut (Hojdis, 2013) weder theoretisch noch experimentell vollständig verstanden ist. Des Weiteren wird die Wahl der (1,0,0)-Ebene des β -Cristobalit bei Betrachtung der unterschiedlichen OH-Gruppen Konfigurationen von Silica in Kapitel 2.2 deutlich. Ein Schnitt durch die (1,0,0)-Ebene hat zur Folge, dass sich nur geminale OH-Gruppen auf der Silicaoberfläche befinden, welche laut (Luginsland, 2002) am reaktivsten sind.

In Abbildung 3.2 ist der atomare Aufbau der (1,0,0)-Ebene des β -Cristobalit schematisiert, wie er in den Simulationen verwendet wird. In horizontaler Richtung (X-Richtung und Y-Richtung) wird die Silicaoberfläche als eine unendlich ausgedehnte Oberfläche modelliert, indem periodische Randbedingungen in horizontaler Richtung verwendet werden.

In vertikaler Richtung (Z-Richtung) haben die Silicaoberflächen eine Dicke von ca. 1.075 nm. Die genaue Dicke der Oberfläche kann variieren, da sich die OH-Gruppen auf der Oberfläche bewegen können. Während der Simulation sind allerdings alle weiteren Atome der Oberfläche fixiert.

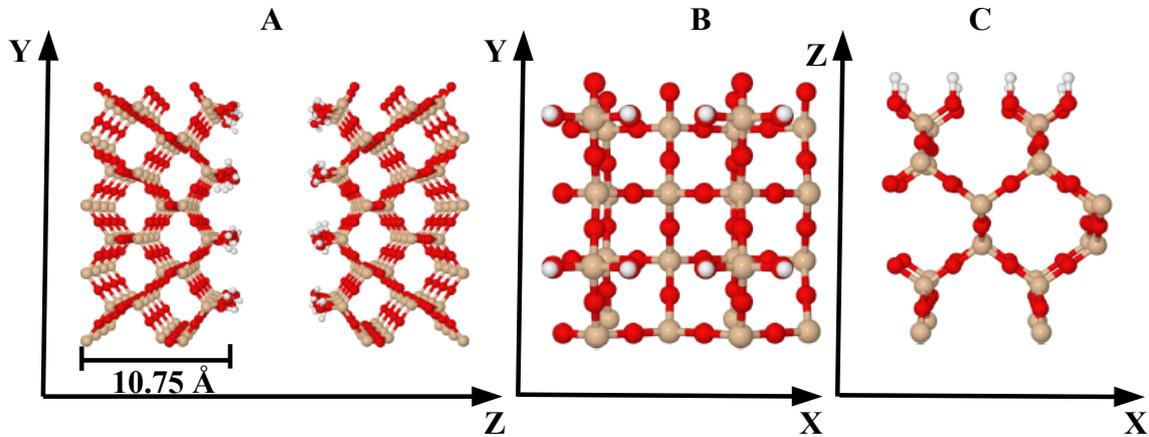


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung in verschiedene Raumrichtungen der (1,0,0)-Ebene des β -Cristobaliten als Approximation für eine amorphe Silicaoberfläche.

Die wohl wichtigste Einflussgröße auf die Parametrisierung der Silicaoberfläche ist wie in Kapitel 3.3 beschrieben die verwendete Ladungsverteilung auf der Oberfläche. Aufbauend auf (Hojdis, 2013) wurden für die Parametrisierung der Silicaoberfläche die selben Partiaalladungen verwendet, welche durch (Hojdis, 2013) mittels des *Electrostatic Potential Fittings* (siehe Abschnitt 3.3) bestimmt wurden. In Abbildung 3.3 sind die jeweiligen Partiaalladungen der Silicaoberfläche im Falle der G1- und G2-Grenzfläche zu finden.

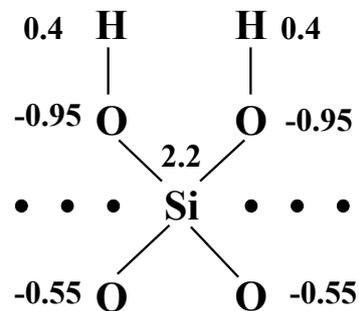


Abbildung 3.3: Illustration der Partiaalladungen der Silicaoberfläche im Fall der G1-, und G2-Grenzfläche.

Hierbei zeigt sich, dass jeweils nur die äußerste Schicht der Oberfläche geladen ist. Die Begründung für diese Modellierung lautet, dass sich innerhalb der Silicaoberfläche die einzelnen unterschiedlichen Ladungen neutralisieren und dies lediglich bei den äußeren Schichten der Oberflächen nicht passieren kann. Eine quantitative Begründung ist in Abbildung 3.5 zu finden, auf welche im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Anschließend wird die Modellierung der Silicaoberflächen verfeinert, indem anstelle der planaren Silicaoberflächen sphärische Silicapartikel verwendet werden. Die Erzeugung dieser Partikel erfolgt mittels eines Computerprogramms von (Rath, 2013) indem zunächst ein großer Würfel des β -Cristobalit erzeugt wird und anschließend eine Kugel mit vorgegebenen Durchmesser aus dem Würfel herausgeschnitten wird. Im nächsten Schritt werden die sich an der Oberfläche befindenden freien Bindungen mit Wasserstoffatomen gesättigt, welche eine zufällige Orientierung im Raum bekommen. Um die Anzahl an Wechselwirkungszentren in der Simulation zu verringern und somit die Rechenzeit der Simulationen zu verkürzen, werden die Silicapartikel anschließend ausgehöhlt, sodass am Ende eine Kugelschale resultiert (siehe Abbildung 3.4).

Im Gegensatz zu den planaren Silicaoberflächen ist es im Falle der sphärischen Silicapartikel nicht mehr möglich, mittels der Methode des *Electrostatic Potential Fittings* die Partiaalladungen der einzelnen Atome zu bestimmen. Dies liegt zum einen an der fehlenden periodischen Struktur der Oberfläche und zum anderen daran, dass die Anzahl an Atomen die Rechenleistung der Quantenchemie Software Spartan 08 übersteigt. Daher wurde für die Bestimmung der Partiaalladungen eine weitere Methode namens *Charge Equilibration*, welche in Kapitel 3.3 erläutert wird, verwendet.

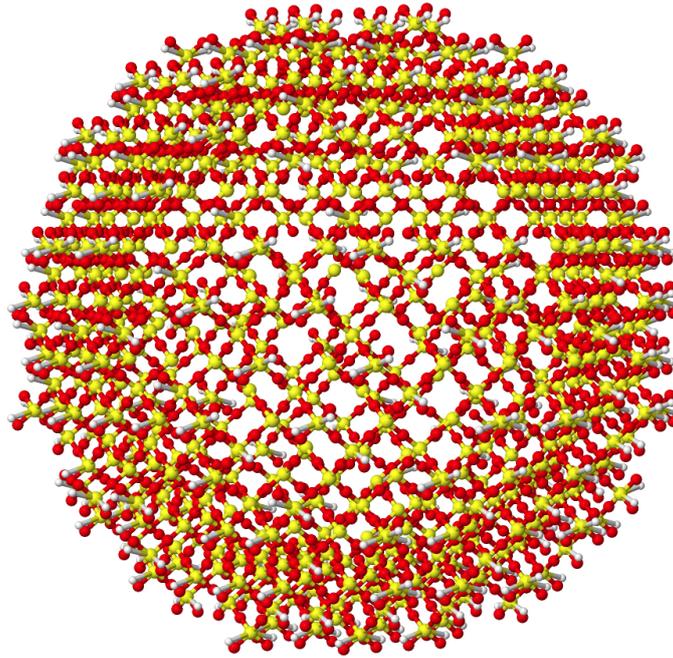


Abbildung 3.4: Illustration einer Silicakugelschale mit einem Durchmesser von 4.3nm und einer Schalendicke von 0.8nm .

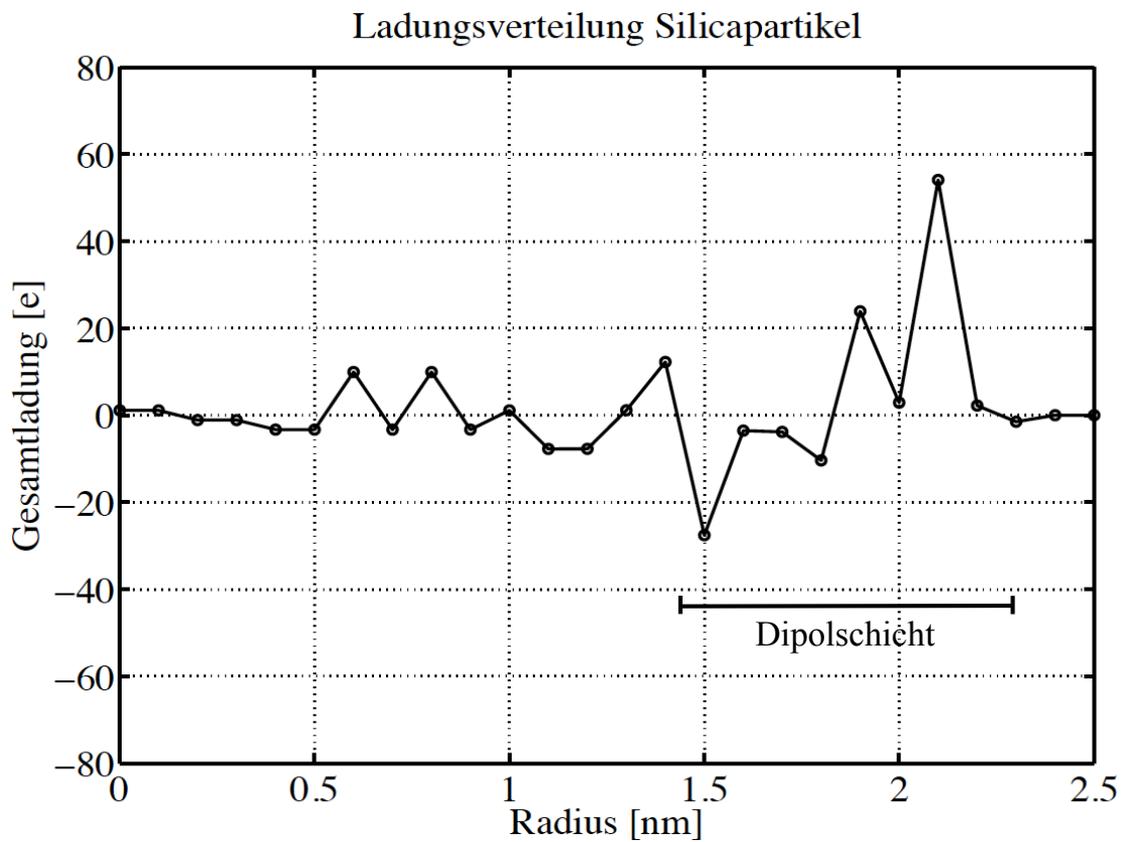


Abbildung 3.5: Ladungsverteilung einer Silicakugelschale, welche mit der Charge Equilibration Methode bestimmt wurde, in Abhängigkeit des Radius der Silicakugelschale.

In Abbildung 3.5 ist die Gesamtladung eines erzeugten Silicapartikels gegen den Radius des Partikels aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass lediglich eine Dipolschicht am äußeren Rand des Silicapartikels entsteht. Diese Dipolschicht hat eine Dicke von ca. 0.8 nm und wird als Maß für die Dicke der Kugelschalen verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit werden hauptsächlich Silicaschalen mit einem Durchmesser von ca. 4.3 nm verwendet. Auch wenn es sich streng genommen um Silicaschalen handelt, werden diese im weiteren Verlauf Silicapartikel genannt. In Tabelle 3.1 sind die jeweiligen Ladungen der Atome der Silicapartikel zu finden.

Atomtyp	Ladung [e]
O	-0.63
H	0.43
Si	1.13

Tabelle 3.1: Mittels Charge Equilibration Methode erhaltene Partiaalladungen der Silicapartikel.

Silane

In Kapitel 2.3 wurde bereits die Bedeutung von Silanen als Haftvermittler zwischen anorganischem Silica und organischem Polymer erörtert. Bevor die unterschiedlichen Silantypen allerdings in der MD Simulation verwendet werden können, muss zunächst für jedes Silan die entsprechende Topologie erzeugt werden. Dies geschieht, indem im ersten Schritt die verschiedenen Strukturen der Silane mittels dem Quantenchemieprogramm Spartan generiert werden. Anschließend werden im folgenden Schritt mittels der Methode des *Electrostatic Potential Fittings*, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, die einzelnen Partiaalladungen der Silane bestimmt. Zusätzlich werden dann die einzelnen Torsionspotentiale der Silane mit der in Kapitel 3.3 entwickelten Methode parametrisiert.

Die verwendeten Silane lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Die eine Gruppe stellt die der Alkylsilane dar, deren Spacer ausschließlich aus Kohlenstoffatomen bestehen und die andere Gruppe die der Silane, deren Spacer zusätzlich weitere Atomsorten beinhalten. In Abbildung 3.6 ist beispielhaft die Strukturformel eines Alkylsilans mit 8 Kohlenstoffatomen im Spacer (AS08) mit den parametrisierten Partiaalladungen zu finden. Alle weiteren Silane sind im Anhang in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 illustriert.

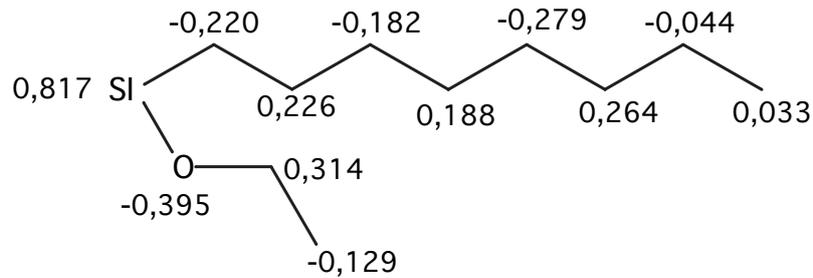


Abbildung 3.6: Parametrisierung des Alkylsilans AS08 mit den jeweiligen Partiaalladungen der Atome.

Polymere

Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Polymer handelt es sich um Polyisopren cis-1,4, welches den Hauptbestandteil von Naturkautschuk darstellt und daher von großem Interesse für die Reifenindustrie ist. Polyisopren baut sich aus einzelnen Isoprenmonomeren ($\rho_{Isopren} = 680 \frac{kg}{m^3}$) auf, welche zu Polyisopren ($\rho_{Polyisopren} = 920 \frac{kg}{m^3}$) polymerisieren. Hierbei steht die cis-1,4 Konfiguration dafür, dass sich beide Substituenten auf der gleichen Seite der Doppelbindung befinden. Im Gegensatz dazu würde trans-1,4 bedeuten, dass die beiden Substituenten auf unterschiedlichen Seiten der Doppelbindung sind. Hierbei würde es sich nach der Polymerisation auch nicht mehr um Naturkautschuk handeln sondern um Guttapercha. In Abbildung 3.7 sind sowohl die Strukturformel von Isopren als auch die beiden unterschiedlichen Konfigurationen von Polyisopren zu finden.

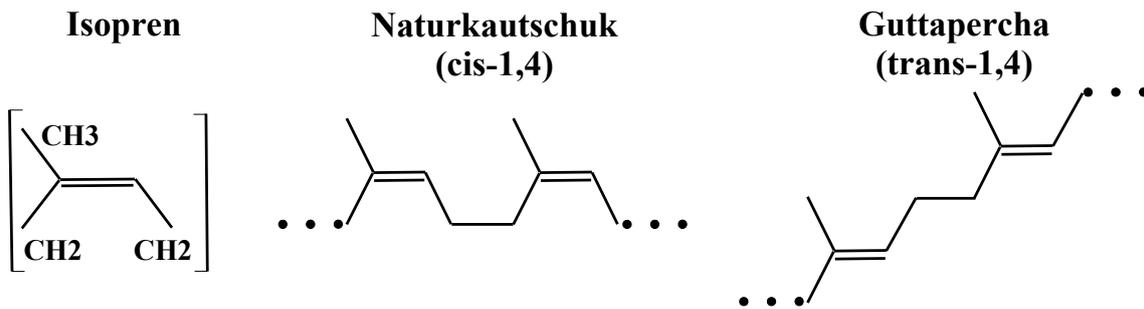


Abbildung 3.7: **Links:** Isopren als Monomereinheit.

Mitte: Cis-1,4 Konfiguration von Isopren in Naturkautschuk

Rechts: Trans-1,4 Konfiguration von Isopren in Guttapercha

3.3 Phänomenologische Kraftfelder

Kern einer jeden MD Simulation stellt das verwendete phänomenologische Kraftfeld dar. Hierbei impliziert bereits das Wort phänomenologisch, dass es sich nicht um eine theoretisch exakte, sondern um eine auf Beobachtungen basierende Beschreibung handelt. Ziel ist es, eine möglichst genaue und in der Anwendung praktikable Modellierung von Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu finden. Hierfür ist die Grundannahme, „(...) dass sich die zwischen- bzw. innermolekularen Wechselwirkungen in guter Näherung additiv aus den Wechselwirkungspotentialen kleiner Atomgruppen - von in der Regel zwei bis vier Atomen - zusammensetzen lassen“ (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004, S. 112).

Es kommt zur Unterscheidung zwischen ungebunden Wechselwirkungen, beispielsweise Lennard-Jones und Coulomb-Wechselwirkung, und gebundenen Wechselwirkungen, wie Bindungs-, Winkel- und Torsions-Wechselwirkungen. Mit Hilfe dieser Aufteilung lässt sich die gesamte Potentielle Energie des Systems wie folgt ausdrücken:

$$U = U_{ungebunden} + U_{gebunden} \quad (3.1)$$

$$U_{ungebunden} = \sum_{i < j} \left(u_{ij}^{\text{Überlapp}} + u_{ij}^{\text{van der Waals}} + u_{ij}^{\text{Coulomb}} \right) \quad (3.2)$$

$$U_{gebunden} = \sum_{\langle ij \rangle} u_{ij}^{\text{Bindung}} + \sum_{\langle ijk \rangle} u_{ijk}^{\text{Winkel}} + \sum_{\langle ijkl \rangle} u_{ijkl}^{\text{Torsion}} + \dots \quad (3.3)$$

Die spitzen Klammern bedeuten hierbei, dass die Summe jeweils über die betreffenden Atomanordnungen läuft und die Indizes über die Atome des Systems. Des Weiteren deuten die Pünktchen weitere Kreuzterme an. Die klassische Interpretation, welche der Parametrisierung der ungebundenen und gebundenen Wechselwirkungen zugrunde liegt, wird nun genauer betrachtet und die jeweilige Parametrisierung und Implementierung in *Gromacs* erläutert. Als Literaturgrundlage sei an dieser Stelle unter anderem auf Literatur über molekulares Modellieren (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004), (Hinchliffe, 2008) oder (Allen und Tildesley, 1989) und das Handbuch von *Gromacs* (Spoel, Lindahl und Hess, 2010) verwiesen.

Ungebundene Wechselwirkungen

Bei der klassischen Interpretation der ungebundenen Wechselwirkungen werden diese in drei Teile zerlegt, welche wir mit Überlapp-Wechselwirkung, Van der Waals-Wechselwirkung und Coulomb-Wechselwirkung bezeichnen. Hierbei können die Überlapp- und Van der Waal-Wechselwirkung nochmals separat von der Coulomb Wechselwirkung betrachtet werden, da diese unabhängig von der Ladung auftreten. Bei Betrachtung des Verlaufs der Wechselwirkungsenergie zweier neutraler, in ihrer Orientierung eingefrorener, Moleküle (Abbildung 3.8) zeigt sich einerseits bei geringen Abständen r eine stark abstoßende Wechselwirkung und andererseits bei großen Abständen eine anziehende Wechselwirkung.

Der abstoßende Anteil ist darauf zurückzuführen, dass sich bei geringen Abständen der Moleküle die Elektronenhüllen überlappen, aber aufgrund der Austauschwechselwirkung (Pauli-Prinzip) nicht durchdringen können. Zusätzlich zu der besagten Austauschwechselwirkung kommt noch die Abstoßung der positiv geladenen Kernladungen hinzu. Das in Abbildung 3.8 zu betrachtende Minimum der Potentiellen Energie bei mittleren Abständen markiert den Abstand bei dem sich Überlapp und van der Waals-Wechselwirkung ausgleichen. Der Bereich ab der Stelle des Minimums wird auch van der Waals-Bereich bezeichnet und ist durch eine anziehende Kraft zwischen den Molekülen charakterisiert. Diese anziehende Wechselwirkung kommt dadurch zustande, dass die Elektronen der Moleküle zu einem momentanen Dipolmoment führen, welches wiederum beim gegenüberliegenden Molekül ein

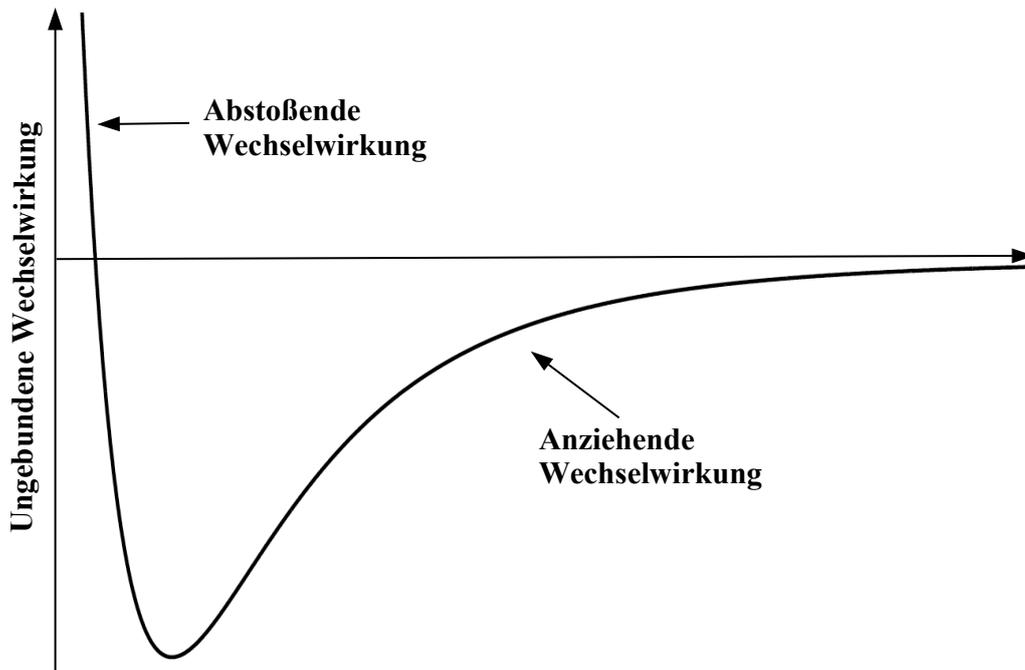


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung ungebundener Wechselwirkungen.

Dipolmoment induziert. Folglich ziehen sich diese beiden Dipolmomente an und es kommt zu einer anziehenden Wechselwirkung.

In vielen Fällen werden diese ungebundenen Wechselwirkungen mittels eines sogenannten Lennard-Jones Potentials modelliert, welches in Gleichung 3.4 zu finden ist.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.4)$$

An dieser Stelle sei auf eine ausführliche Herleitung des anziehenden Terms $-4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$ des Lennard-Jones Potentials in (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004, S. 115 ff) verwiesen. Für die Verwendung der 12ten Potenz bei der Modellierung des abstoßenden Teils des Lennard Jones Potentials gibt es hingegen keine physikalische Begründung (Hinchliffe, 2008, S. 29), vielmehr stammt die Wahl eines Vielfachen der 6ten Potenz des anziehenden Teils aus Zeiten, in denen die Rechenleistung von Computern deutlich langsamer war als heute und es sich aus Zeitgründen anbot, ein Vielfaches zu verwenden.

Die Parameter ϵ und σ des Lennard Jones Potentials sind materialabhängige Konstanten, welche mit Hilfe eines Kraftfeldes bestimmt werden müssen. Dafür wurde in dieser Arbeit das *IsoSil2015* Kraftfeld ausgehend von dem IsoSil Kraftfeld von (Hojdis, 2013) genauer parametrisiert und erweitert. Wie in (Hojdis, 2013) beschrieben ist die Grundlage des IsoSil Kraftfeldes das *Universal Force Field* (UFF), welches in (Rappe, Casewit und Colwell, 1992) beschrieben wird. Bevor im nächsten Abschnitt über gebundene Wechselwirkungen näher auf das IsoSil2015 Kraftfeld und die entsprechende Parametrisierung eingegangen wird, sei kurz darauf verwiesen, dass die Lennard Jones Parameter sich mittels

$$\epsilon_i = D_i \quad (3.5)$$

$$\sigma_i = \frac{x_i}{\sqrt[6]{2}} \quad (3.6)$$

bestimmen lassen, wobei D_i die Tiefe des Energieminimums und x_i den Gleichgewichtsabstand bezeichnen. Außerdem werden die üblichen Lorentz-Berthelot Kombinationsregeln zwischen Teilchen i und Teilchen j

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.7)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.8)$$

verwendet. Des Weiteren sind in Tabelle 3.2 die für diese Arbeit relevanten *Universal Force Field* Parameter zu finden.

Atomtyp	Abstand $x_i[\text{\AA}]$	Energy $D_i[\text{kcal/mol}]$	effektive Ladung Z_i^*
H	2.886	0.044	0.712
C	3.851	0.105	1.912
N	3.660	0.069	2.544
O	3.500	0.060	2.300
Si	4.295	0.402	2.323
S	4.035	0.274	2.703

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der für diese Arbeit relevanten Universal Forcefield Parameter

Gebundene Wechselwirkungen

Zu den gebundenen Wechselwirkungen gehören sowohl Bindungs- und Winkelvibrationen als auch Winkeltorsionen. Diese werden wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt mittels des *IsoSil2015* Kraftfeldes beschrieben. Das *IsoSil2015* Kraftfeld basiert zum einen auf den Lennard-Jones Parametern und Berechnungsregeln des UFF Kraftfeldes und zum anderen auf Quantenchemieberechnungen mit dem kommerziellen Quantenchemieprogramm *Spartan 08*.

Das Universal Forcefield liefert prinzipiell die Möglichkeit, jedes Element des Periodensystems zu modellieren. Somit ist es mit Hilfe des Universal Forcefields im Gegensatz zu vielen anderen Kraftfeldern, welche lediglich auf die Parametrisierung von organischen Substanzen ausgelegt sind, möglich, sowohl organische als auch anorganische Substanzen zu parametrisieren. Während der Forschungsarbeit stellte sich mit der Zeit heraus, dass das UFF Kraftfeld bei der Parametrisierung von Torsionswinkeln einige Schwächen aufweist. Diese Schwächen konnten mit einer vergleichenden Methode zwischen Simulationsergebnissen und Quantenchemieergebnissen behoben werden. Die genaue Funktionsweise dieses Verfahrens wird weiter unten beschrieben. Zunächst wird das Prozedere der Parametrisierung von Bindungen und Bindungswinkeln erläutert.

Sowohl die Bindungs- als auch die Winkelvibrationen werden jeweils mit einem harmonischen Potential der Form

$$U_{\text{Bindung}}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_{ij}^{\text{Bindung}}(r_{ij} - b_{ij}^0)^2 \quad (3.9)$$

$$U_{\text{Winkel}}(r_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{ijk}^{\text{Winkel}}(\Theta_{ijk} - \Theta_{ijk}^0)^2 \quad (3.10)$$

modelliert. Sowohl Gleichgewichtsabstände b_{ij}^0 zwischen zwei Atomen als auch Gleichgewichtswinkel Θ_{ijk}^0 zwischen drei Atomen werden mit dem Quantenchemieprogramm *Spartan 08* berechnet. Dafür werden die jeweiligen Atome erzeugt und mittels einer Energieminimierung die gesuchten Gleichgewichtsabstände bzw. Gleichgewichtswinkel berechnet.

Die entsprechenden Kraftkonstanten werden anschließend mit Hilfe des UFF Kraftfeldes bestimmt. Hierbei gilt für die Bindungskonstante zwischen Atom i und j:

$$k_{ij}^{Bindung} = 664.12 \frac{Z_i^* Z_j^*}{r_{ij}^3} \quad (3.11)$$

Für die Winkelkonstante zwischen Atom i, j und k gilt:

$$k_{ijk}^{Winkel} = \frac{664.12 Z_i^* Z_k^*}{r_{ik}^5} [3r_{ij} r_{jk} (1 - \cos^2(\Theta_0)) - r_{ik}^2 \cos(\Theta_0)] \quad (3.12)$$

Die Bedeutungen und Werte der verwendeten Konstanten sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen, welche ebenfalls in (Rappe, Casewit und Colwell, 1992) zu finden ist.

Wie bereits erwähnt, zeigte sich im Laufe dieser Arbeit, dass die Torsionsparameter des UFF Kraftfeldes, welche in der Arbeit von (Hojdis, 2013) verwendet wurden, Schwächen aufweisen. Diese werden darin deutlich, dass die modellierten Moleküle zu steif sind. Ein Blick auf das simulierte Rotationsspektrum von Butan (Abbildung 3.9) verdeutlicht die Ursache für dieses Verhalten. Hier ist zu erkennen, dass das mit den alten Parametern erhaltene Rotationsspektrum lediglich ein Minimum besitzt. Dies bedeutet, dass es in der Simulation nur eine energetisch günstige Konfiguration für das Butanmolekül gibt, was wiederum eine erhöhte Steifheit des Moleküls zur Folge hat.

Im Gegensatz dazu sind bei Betrachtung der mittels *Spartan* berechneten Quantenchemiedaten zwei weitere Nebenminima zu erkennen (Abbildung 3.9). Diese führen dazu, dass es zwei zusätzliche stabile Konfigurationen für das Butanmolekül gibt und es folglich beweglicher ist. Somit ist der Grund gefunden, weshalb die mit den alten Torsionsparametern simulierten Moleküle zu steif waren. Um eine bessere Parametrisierung der Torsion von Molekülen zu erhalten wurde ein Verfahren entwickelt, welches iterativ die Kraftfeldparameter der Torsionen an die mittels *Spartan* bestimmten Quantenchemiedaten anpasst.

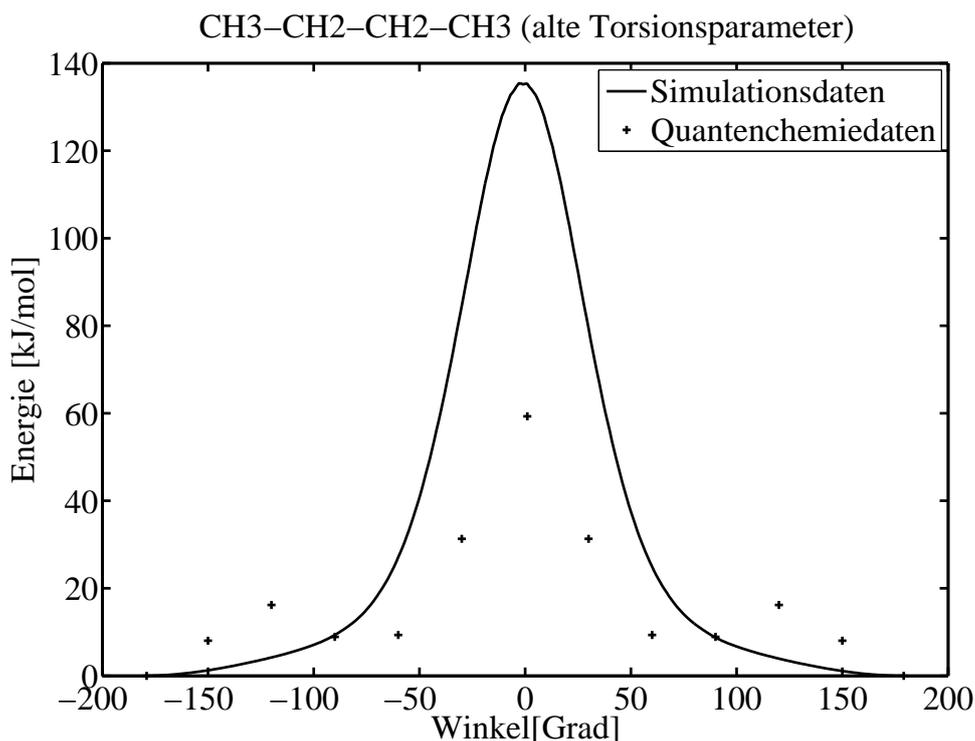


Abbildung 3.9: Vergleich des Energiespektrums von Butan zwischen Simulationsdaten mit alten Torsionsparametern und Quantenchemiedaten.

Hierfür müssen die Torsionsparameter zwischen vier Atomen jeweils für jede in der Simulation auftretende Atomkombination untersucht werden. Dies geschieht indem zunächst das Energiespektrum bei einer Torsion von -180° bis $+180^\circ$ des jeweiligen Torsionswinkels durch näherungsweise Lösen der Schrödingergleichung mittels *Spartan* bestimmt wird. Anschließend wird für jede Winkeleinstellung mittels *Gromacs* eine Simulation, bei welcher die vier Atome fixiert sind, mit einem Simulationsschritt durchgeführt und jeweils die Potentielle Energie aufgenommen (Abbildung 3.10).

Das so erhaltene Energiespektrum wird mit dem mittels Quantenchemie bestimmten Energiespektrum verglichen. Bei Nicht-Übereinstimmung der Energiespektren werden die Torsionsparameter des Kraftfeldes sukzessive angepasst, bis eine möglichst gute Übereinstimmung der Energiespektren vorliegt. Hierbei ist eine Übereinstimmung in den Randbereichen der Spektren ($\pm 180^\circ$ bis $\pm 100^\circ$) von großer Bedeutung, da in diesen die Nebenminima, welche für weitere energetisch günstige Konfigurationen des Moleküls verantwortlich sind, auftreten.

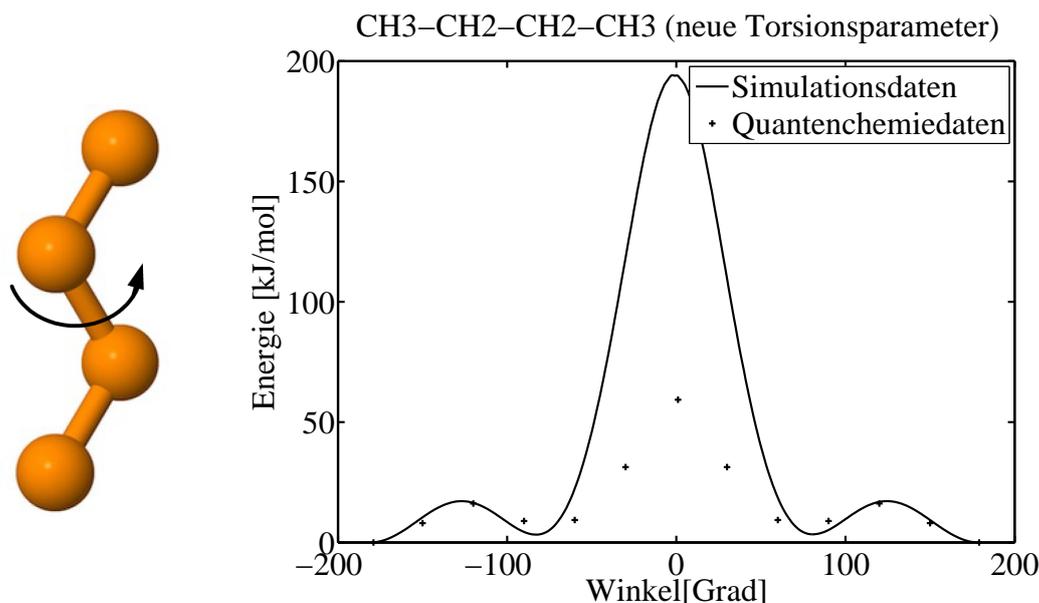


Abbildung 3.10: **Links:** Illustration von Butan mit Torsionswinkel.

Rechts: Vergleich des Energiespektrums von Butan zwischen Simulationsdaten mit neuen Torsionsparametern und Quantenchemiedaten.

Im Gegensatz dazu ist eine Übereinstimmung im Winkelbereich $0^\circ \pm 100^\circ$ nicht maßgeblich wichtig, da die dort auftretende Torsionsbarriere bei Simulationstemperaturen von ca. 300 K nicht überwunden werden kann, was folgende Rechnung für Butan zeigt:

$$\text{Torsionsbarriere: } E \approx 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \frac{50000}{N_A} J \approx 8.3 \cdot 10^{-20} J \quad (3.13)$$

$$\text{Torsionstemperatur: } T = \frac{8.3 \cdot 10^{-20}}{k_B} J \approx 6000 K \quad (3.14)$$

Des Weiteren zeigte sich bei der Untersuchung der Torsionsenergie, dass sich die Verwendung eines Ryckaert-Bellemans Potentials

$$U_{\text{torsion}}(\Theta_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\Theta_{ijkl} - 180))^n \quad (3.15)$$

am besten für die Parametrisierung der Torsionswinkel eignet. Eine ausführliche Tabelle mit allen Kraftfeldparametern des IsoSil2015 Kraftfeldes ist im Anhang in Tabelle 6.1 zu finden.

Coulomb-Wechselwirkung

Wie bereits weiter oben beschrieben gehört die Coulomb Wechselwirkung zu den ungebundenen Wechselwirkungen. Da in dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen polaren Silicaoberflächen untersucht wird, hat die Coulomb Wechselwirkung einen starken Einfluss auf die späteren Simulationsergebnisse und es wurde daher viel Zeit darauf verwendet, sie möglichst gut zu parametrisieren. Hierbei lässt sich die Coulomb-Wechselwirkung prinzipiell als

$$U_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.16)$$

angeben, wobei ϵ_0 und ϵ_r die Dielektrizitätszahlen des Vakuums bzw. des Mediums sind. Bei Betrachtung der obigen Gleichung fallen sofort zwei Dinge auf. Zum einen fällt die Coulomb Wechselwirkung mit r_{ij}^{-1} ab und gehört somit zu den langreichweitigen Wechselwirkungen. Dies hat zur Folge, dass bei der Einführung eines Abschneideradius r_{cut} , wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, der Wechselwirkungsanteil außerhalb von r_{cut} divergiert und somit gesondert behandelt werden muss. Bei den MD Simulationen wurde hierfür die *Particle Mesh Ewald* Methode verwendet, welche in (Darden, York und Pedersen, 1993) beschrieben wird. Zum anderen fällt auf, dass die Coulomb-Wechselwirkung von den einzelnen Partiaalladungen q_i der Atome abhängt. Für die Bestimmung dieser Partiaalladungen wurden zwei verschiedene Methoden verwendet, welche nun kurz erläutert werden.

Das **Electrostatic Potential Fitting** ist ein iteratives Verfahren, um die Ladungsverteilung eines Moleküls mittels Partiaalladungen zu approximieren. Ausgangspunkt hierfür ist das elektrostatische Potential ϵ_p , welches ein Maß für die benötigte Energie ist, eine Testladung p an den Ort \vec{r}_p im elektrischen Feld einer Ladung Q , welche sich am Ort \vec{r}_Q befindet, zu bewegen. Das elektrostatische Potential lässt sich somit schreiben als:

$$\epsilon_p = \frac{p \cdot Q}{|\vec{r}_p - \vec{r}_Q|} \quad (3.17)$$

Im Fall eines Moleküls, welches aus N Kernen mit den Ladungszahlen Z_A besteht, die sich an den Orten \vec{r}_A befinden, folgt mittels der Elektronenverteilung $\rho(\vec{r})$ des Moleküls für eine positive Testladung ($p=1$):

$$\epsilon_p = \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Z_A}{R_{AP}} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{r_p} d\vec{r} \quad (3.18)$$

Hierbei beschreibt R_{AP} den Abstand des entsprechenden Kernels zur Testladung p und r_p den Abstand der Elektronen zu p .

Ziel des *Electrostatic Potential Fittings* ist es, das elektrostatische Potential des Moleküls in Gleichung 3.18 zu approximieren, indem die Elektronenverteilung durch Partiaalladungen auf den Kernen ersetzt wird.

$$\epsilon_p^{\text{approx}} = \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Q_A}{R_{AP}} \quad (3.19)$$

Dafür wird zunächst das Molekül von einem Gitter umgeben. Ferner werden das elektrostatische Potential ϵ_p des Moleküls und einer Testladung p , welche auf dem Gitter verschoben wird, durch numerisches Lösen der Schrödingergleichung berechnet. Diese Berechnung ist sehr rechenaufwändig und daher auf wenige 50 bis 100 Atome beschränkt (Hehre, 2003). Für die numerische Berechnung bieten sich unterschiedliche Verfahren wie beispielsweise die Möller-Plesset-Störungstheorie, die Dichtefunktionaltheorie oder Hartree-Fock Methoden an. Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Methoden ist in (Hehre, 2003) zu finden. Durch Erfahrungswerte einfacher Systeme stellte sich heraus, dass sich im vorliegenden Fall die Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung am besten eignet. Im nächsten Schritt wird auf jedem Atom eine Partiaalladung platziert und das approximierte elektrostatische Potential ϵ_{approx} mit Hilfe der Testladung p bestimmt. Weicht ϵ_{approx} zu weit von ϵ_p ab, so werden im dritten Schritt die Partiaalladungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate so lange optimiert, bis die Abweichung im gewünschten Genauigkeitsbereich liegt. In Abbildung 3.11 werden die ersten beiden Schritte des *Electrostatic Potential Fittings* illustriert.

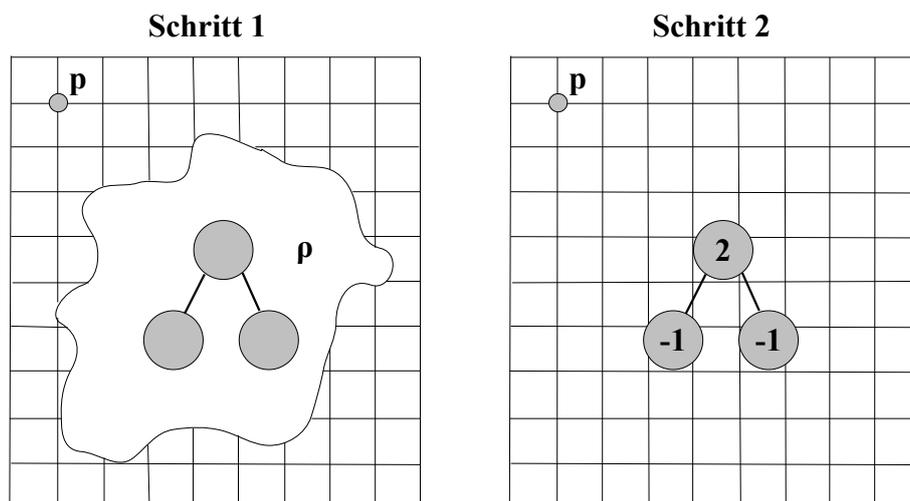


Abbildung 3.11: Illustration der ersten beiden Schritte des Electrostatic Potential Fittings. Im ersten Schritt wird das elektrostatische Potential ϵ_p eines Moleküls mit Elektronendichte ρ numerisch bestimmt. Anschließend wird die Elektronendichte durch Partialladungen, welche auf den Kernen sitzen ersetzt und das approximierte elektrostatische Potential ϵ_p^{approx} berechnet. Schritt zwei wird so lange wiederholt, bis ϵ_p^{approx} und ϵ_p mit der gewünschten Genauigkeit übereinstimmen.

Die **Charge Equilibration Methode** ist im Gegensatz zum *Electrostatic Potential Fitting* eine phänomenologische Methode, welche von (Rappe und Goddard, 1991) vorgeschlagen wurde und deren Grundidee darauf basiert, dass die Elektro negativität eines Atoms von seiner lokalen Umgebung abhängt. Die folgende kurze Zusammenfassung der *charge equilibration* Methode orientiert sich an (Hentschke, Aydtt und Fodi, 2004, S. 226 f.) und soll einen kompakten Überblick vermitteln. Bei weiteren Fragen sei auf (Rappe und Goddard, 1991) verwiesen.

Zur Bestimmung der Partialladungen der Atome eines Moleküls wird ein Potenzreihenansatz gewählt, bei dem die Energie E_i des Atoms i in Abhängigkeit der Ladung q_i geschrieben wird.

$$E_i(q) = E_{i0} + q_i \left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_{i0} + \frac{1}{2} q_i^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_{i0} + \dots \quad (3.20)$$

Betrachtet man nun die Fälle, dass eine Ladung der Atomhülle hinzugefügt ($q_i = +1$) bzw. entfernt ($q_i = -1$) wird und addiert bzw. subtrahiert die erhaltenen Gleichungen, so folgt für die Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_{i0} = \frac{1}{2} \underbrace{[E_i(+1) - E_{i0}]}_{IP_i} + \frac{1}{2} \underbrace{[-E_i(-1) + E_{i0}]}_{EA_i} \equiv \chi_i^0 \quad (3.21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2}\right)_{i0} = IP_i - EA_i \quad (3.22)$$

Hierbei sind IP_i das Ionisationspotential, EA_i die Elektronenaffinität und χ_i^0 die Elektronegativität von i . Wird davon ausgegangen, dass das Atom nur ein einziges Orbital besitzt, welches mit einem einzelnen Elektron besetzt ist, so lässt sich die physikalische Bedeutung von $IP_i - EA_i$ verdeutlichen. Handelt es sich um ein positives Ion, so ist das Orbital leer. Im Fall eines negatives Ions befinden sich hingegen zwei Elektronen im Orbital. Somit stellt die Differenz $IP_i - EA_i$ die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen innerhalb des Orbitals da (Selbstwechselwirkung). Diese Größe lässt sich mittels J_{ii}^0 beschreiben, wobei die Indizierung ii bedeutet, dass beide Orbitale auf dem gleichen Atom i zentriert sind. Somit folgt für die Energie E_i :

$$E_i(q) = E_{i0} + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} J_{ii}^0 q_i^2 \quad (3.23)$$

Betrachten wir nun ein System aus N Atomen mit den Ladungen q_1, \dots, q_N , so lässt sich die gesamte elektrostatische Energie $E(q_1, \dots, q_N)$ wie folgt schreiben.

$$E(q_1, \dots, q_N) = \sum_i \left(E_{i0} + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} J_{ii}^0 q_i^2 \right) + \sum_{i < j} q_i q_j J_{ij} \quad (3.24)$$

Dabei beschreibt J_{ij} die Wechselwirkung von Valenzorbitalen, welche auf den Atomen i und j im Abstand r_{ij} zentriert sind. Mittels des Grenzwertes $J_{ij} \rightarrow J_{ii}^0$ für $r_{ij} \rightarrow 0$ lässt sich die Gleichung 3.24 zu 3.25 vereinfachen.

$$E(q_1, \dots, q_N) = \sum_i (E_{i0} + \chi_i^0 q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j J_{ij} \quad (3.25)$$

Der bei der *charge equilibration* Methode entscheidende Schritt ist die Einführung eines chemischen Potentials μ_i der Ladungen.

$$\mu_i(q_1, \dots, q_N) = \frac{\partial E}{\partial q_i} = \chi_i^0 + \sum_j q_j J_{ij} \quad (i=1, \dots, N) \quad (3.26)$$

Im Falle des Ladungsgleichgewichts ($\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_N$), ergibt sich somit ein Gleichungssystem mit $N - 1$ Gleichungen und N unbekanntem Ladungen. Die für das Lösen des Systems nötige N-te Gleichung lässt sich dabei aus der Erhaltung der Gesamtladung $q = \sum_{i=1}^N q_i$ aufstellen. Mittels den in Tabelle 3.3 zu findenden Konstanten für die unterschiedlichen Atomtypen lassen sich somit die N Partialladungen der Atome bestimmen. An dieser Stelle sei für die Bestimmung von χ_A^0 bzw. J_{AA}^0 auf (Rappe und Goddard, 1991) verwiesen und für den Zusammenhang zwischen $J_{AA'}$ und R_A auf (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004, S.229 ff.).

Atomtyp	χ^0 [eV]	J^0 [eV]	\mathbf{R} []
O	8.741	13.364	0.669
H	4.528	13.8904	0.371
Si	4.168	6.974	1.176

Tabelle 3.3: Zusammenstellung der für diese Arbeit relevanten *charge equilibration* Parameter

Parametrisierung von Polyisopren

Den Hauptbestandteil der in dieser Arbeit simulierten Substanzen stellt Polyisopren dar. Daher wurde für die Parametrisierung von Polysiopren besonders viel Zeit aufgewendet und es wurden unterschiedliche Kraftfeldparameter getestet. Ausgangspunkt waren die bereits von (Hojdis, 2013) verwendeten Kraftfeldparameter. Bei diesen stellte sich allerdings heraus, dass sowohl die Dichte des damit erzeugten Polyisopren als auch das charakteristische Verhältnis nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmte.

Insbesondere zeigt sich dies beim Charakteristischen Verhältnis, welches um den Faktor 3 kleiner war, als der experimentelle Referenzwert aus (Mark, 1967). Um den Wert des charakteristischen Verhältnis zu vergrößern, wurden sukzessive die Winkel- und Torsionsparameter verändert. Da dies keine Verbesserung lieferte, wurden anschließend verschiedene Kraftfeldparameter aus der Literatur getestet. Hierbei wurden unter anderem die Torsionsparameter von (Sen u. a., 1999) und die Bindungs- und Winkelparameter von (Faller und Reith, 2003, S. 5407) untersucht. Allerdings lieferten diese auch nicht die gewünschten Resultate.

Im nächsten Schritt wurde die Parametrisierung von (Harmandaris und Doxastakis, 2002) implementiert. Diese führte zwar zu einer Vergrößerung des charakteristischen Verhältnis, jedoch konvergierte die Dichte der Isoprenflüssigkeit gegen Null, was bedeutete, dass die Kohäsion (anziehenden Kräfte) im System zu gering war. Daher wurden grundlegende Überlegungen über die Lennard-Jones-Parameter angestellt. Betrachtet man σ als Maß für den Atomradius, so verhält sich das Volumen eines sphärischen Atoms wie σ^3 . Außerdem besteht der anziehende Anteil des Lennard Jones Potentials aus $\epsilon\sigma^6$. Daraus resultiert:

$$\text{Kohäsion} \propto \epsilon\sigma^6 \quad (3.27)$$

$$\text{Dichte} \propto \sigma^{-3} \quad (3.28)$$

Möchte man die Dichte des Systems erhöhen, so muss der σ -Parameter verkleinert werden. Gleichzeitig muss aber auch der ϵ -Parameter vergrößert werden, damit die Kohäsion stärker wird. Verschiedene Tests an einer Isoprenflüssigkeit im NPT-Ensemble lieferten das Resultat, dass die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn alle σ -Parameter des Kraftfeldes aus (Harmandaris und Doxastakis, 2002) mit dem gleichen Faktor k_σ und alle ϵ -Parameter mit dem Faktor k_ϵ multipliziert werden, wobei für k_σ und k_ϵ gilt:

$$k_\sigma = 0.96 \quad (3.29)$$

$$k_\epsilon = 1.96 \quad (3.30)$$

Die finale Parametrisierung von Polyisopren ist in Tabelle 6.5 zu finden und die damit erzielten Resultate in den Abbildungen 3.14 und 3.16 in Kapitel 3.2. Die so erhaltene Parametrisierung von Polyisopren liefert somit in Kombination mit dem in Kapitel 3.5 entwickelten Polymerisationsalgorithmus sowohl die experimentellen Dichten von Isopren bzw. Polyisopren als auch den experimentellen Wert für das charakteristische Verhältnis von Polyisopren.

3.4 Simulationsmethoden

Das grundlegende Konzept der Molekulardynamik Simulation (MD) besteht im numerischen Lösen der Bewegungsgleichungen 3.31 eines Systems aus N Teilchen.

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (3.31)$$

Bei der Modellierung realer chemischer Systeme steht man schnell vor dem Problem, ein System der Größenordnung $N = 10^{23}$ auf dem Computer abzubilden. Um dieses Problem zu lösen, wurden in den vergangenen Jahrzehnten unterschiedliche Simulationsmethoden entwickelt. Es folgt ein kurzer Überblick über die für diese Arbeit wichtigsten Simulationsmethoden. Für einen detaillierteren Einblick sei erneut auf Literatur über Molekulardynamik Simulationen wie beispielsweise (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004), (Hinchliffe, 2008), (Allen und Tildesley, 1989) und das Handbuch von Gromacs (Spoel, Lindahl und Hess, 2010) verwiesen

MD-Integratoren

Das numerische Lösen der Bewegungsgleichungen erfolgt mit dem sogenannten Integrator, welcher als wichtige Eigenschaften haben sollte, dass er die Energie und den Impuls des Systems erhält und dabei stabil und vor allem recheneffizient ist. In der vorliegende Arbeit wurde der *Leap-Frog* Integrator benutzt, welcher eine Weiterentwicklung des *Verlet* Integrators darstellt.

Ausgangspunkt des Verlet Integrators stellt die „Vorwärts“ bzw. „Rückwärts“ Taylorentwicklung des Ortes nach der Zeit dar.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (3.32)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (3.33)$$

Hierbei bezeichnet $\vec{v}_i = d\vec{r}_i/dt$ die Geschwindigkeit und $\vec{a}_i = d^2\vec{r}_i/dt^2 = \vec{F}_i/m_i$ die Beschleunigung des i-ten Teilchens. Durch Addition der beiden Gleichungen erhält man anschließend den *Verlet* Integrator in folgender Form:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^4) \quad (3.34)$$

Mit Hilfe des *Verlet* Integrators lassen sich die neuen Orte der Teilchen mit dem Wissen über die Kräfte, die auf die Teilchen wirken, und die Ortskoordinaten zweier vergangener Konfigurationen, bestimmen. Ein Nachteil des *Verlet* Integrators ist allerdings, dass er noch keine Information über die Geschwindigkeiten der Teilchen liefert, welche beispielsweise für die Bestimmung der kinetischen Energie des Systems benötigt werden. Daher wird im nächsten Schritt eine „Vorwärts“ bzw. „Rückwärts“ Taylorentwicklung der Geschwindigkeiten berechnet.

$$\vec{v}_i(t \pm \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t) \pm \frac{\Delta t}{2} \vec{a}_i(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \frac{d^2\vec{v}_i}{dt^2} + O\left(\frac{\Delta t^3}{2}\right) \quad (3.35)$$

Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen und durch einsetzen von

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \vec{a}_i(t) \quad (3.36)$$

in Gleichung 3.32 ergeben sich folgende beiden Gleichungen für den *Leap-Frog* Integrator:

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \vec{a}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (3.37)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + O(\Delta t^3) \quad (3.38)$$

Beim *Leap-Frog* Integrator werden abwechselnd die Orte und Geschwindigkeiten in Abständen von $\Delta t/2$ berechnet. Bildlich gesprochen springen abwechselnd die Geschwindigkeiten zeitlich gesehen an den Positionen vorbei und mal die Positionen an den Geschwindigkeiten, daher auch der Name *Leap-Frog* Integrator. Durch die Wahl eines genügend kleinen Zeitschritts Δt kann der Fehler des zeitlichen Versatzes vernachlässigt werden.

Periodische Randbedingungen, Minimum-Image-Konvention und Abschneideradius

Nachdem erörtert wurde, wie mit Hilfe eines Integrators die Bewegungsgleichungen eines Teilchensystems gelöst werden können, stellt sich nun die Frage, wie ein reales System, welches aus ca. 10^{23} Teilchen besteht, auf einem Computer mit endlicher Rechenleistung modelliert werden kann. Heutige Rechencluster sind in der Lage, je nach Komplexität der zu simulierenden Systeme in etwa 10^6 bis 10^7 Teilchen zu simulieren. Um diese Diskrepanz der Teilchenanzahlen zu beheben hat sich die Methode der Periodischen Randbedingungen in Kombination mit der *Minimum-Image*-Konvention bewährt. Wie der Name beinhaltet, bedeutet die Methode der Periodische Randbedingungen, dass wenn ein Teilchen das Simulationsvolumen verlässt, ein Spiegelbild des Teilchens auf der gegenüber liegenden Seite das Simulationsvolumen betritt. Dies hat zur Folge, dass die Teilchendichte im Simulationsvolumen konstant bleibt und das System quasi unendlich ausgedehnt wird.

Um das unendliche System wieder auf ein endliches System zu begrenzen, muss zusätzlich zu den Periodischen Randbedingungen noch die *Minimum Image*-Konvention verwendet werden. Diese besagt, dass immer nur die nächstmögliche Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen oder ihren Bildern berechnet wird. Somit werden nur endlich viele Wechselwirkungen berücksichtigt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung dieser beiden Methoden ist, dass dadurch keine festen Wände der Simulationsbox benötigt werden und somit keine Randeffekte auftreten.

Als weitere Methode zur Reduzierung des Rechenaufwandes bietet sich die Einführung eines Abschneideradius r_{cut} an. Dieser besagt, dass Wechselwirkungen von Teilchen i mit weiteren Teilchen j nur dann berechnet werden, wenn sich diese innerhalb einer Kugel mit Radius r_{cut} um Teilchen i herum befinden. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass das jeweils verwendete Wechselwirkungspotential schnell genug mit zunehmenden Abstand gegen Null konvergiert. Anhand des ein-dimensionalen Lennard-Jones- und Coulomb-Potentials

$$\int_{r_{cut}}^{\infty} \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right) dr = \frac{1}{11r_{cut}^{11}} - \frac{1}{5r_{cut}^5} \quad (\text{Lennard-Jones}) \quad (3.39)$$

$$\int_{r_{cut}}^{\infty} \frac{1}{r} dr = \infty \quad (\text{Coulomb}) \quad (3.40)$$

lässt sich schnell verdeutlichen, dass die Einführung eines Abschneideradius für Lennard-Jones-Wechselwirkungen möglich ist. Im Fall von Coulomb Wechselwirkungen müssen hingegen weitere Methoden, wie beispielsweise die Ewaldsumimation (Ewald, 1921) bzw. *Particle Mesh Ewald* (Darden, York und Pedersen, 1993) verwendet werden. In Abbildung 3.12 ist das Zusammenspiel von Periodischen Randbedingungen, *Minimum Image Konvention* und Abschneideradius zu finden.

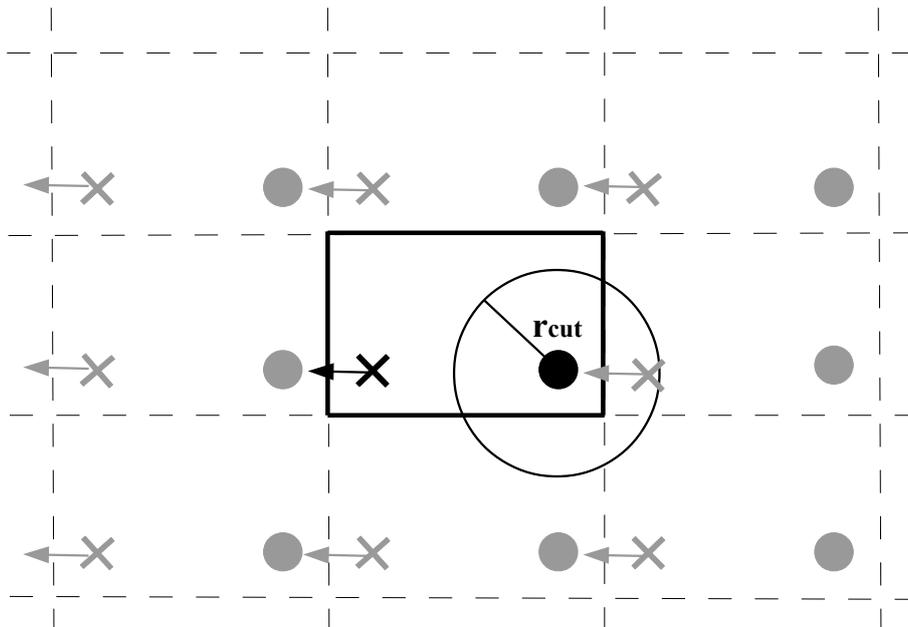


Abbildung 3.12: Illustration der Periodischen Randbedingungen, Minimum Image Konvention und Abschneideradius.

Dispersionskorrektur

Im vorangegangenen Abschnitt über Abschneideradien wurde gezeigt, dass im Fall von Lennard Jones Wechselwirkungen der Wechselwirkungsanteil außerhalb des Abschneideradius konstant ist. Die Berechnung dieses Anteils wird als Langreichweitenkorrektur bezeichnet und deren Herleitung im Folgenden analog zu (Hager und Hentschke, 2010, S.17 ff.) kurz skizziert.

Der Ausgangspunkt der Herleitung ist die Bestimmung der Potentiellen Energie pro Teilchen, welche sich bei Verwendung eines Abschneideradius aus einem Anteil innerhalb der Abschneidekugel und einem Anteil außerhalb dieser zusammensetzt.

$$\frac{\langle U \rangle}{N} = \frac{1}{N} \left\langle \underbrace{\sum_{i<j} u_{LJ}(r_{ij})}_{r_{ij} \leq r_{cut}} \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \underbrace{\sum_{i<j} u_{LJ}(r_{ij})}_{r_{ij} > r_{cut}} \right\rangle \quad (3.41)$$

Im Weiteren ist der Anteil außerhalb von r_{cut} von Interesse und wird genauer betrachtet. Dafür wird zunächst mittels der Paarkorrelationsfunktion $g_2(r_{ij})$, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass sich zwei Teilchen im Abstand r_{ij} zueinander befinden, der Erwartungswert der potentiellen Energie umgeschrieben.

$$\frac{1}{N} \left\langle \underbrace{\sum_{i<j} u_{LJ}(r_{ij})}_{r_{ij} > r_{cut}} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{r_{cut}}^{\infty} \frac{1}{N} \sum_{i<j} u_{LJ}(r_{ij}) g_2(r_{ij}) d^3 r_{ij} \quad (3.42)$$

Durch Ausnutzung, dass für große Abstände $g_2(r_{ij}) = 1$ gilt, u_{LJ} rotationssymmetrisch ist, die Anzahl an Wechselwirkungspaaren $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ beträgt und der Verwendung von Kugelkoordinaten folgt:

$$\frac{1}{N} \left\langle \underbrace{\sum_{i<j} u_{LJ}(r_{ij})}_{r_{ij} > r_{cut}} \right\rangle \approx \frac{4\pi}{2} \rho \int_{r_{cut}}^{\infty} u_{LJ}(r_{ij}) r_{ij}^2 dr_{ij} \approx -\frac{8\pi\rho\epsilon\sigma^6}{3} \frac{1}{r_{cut}^3} \quad (3.43)$$

Die Langreichweitenkorrektur für das Lennard Jones Potential ist somit eine Konstante, welche unter anderem sowohl die Dichte des Systems als auch den Abschneideradius beinhaltet. Als wichtige Grundannahme bei der obigen Herleitung ist zu

beachten, dass diese darauf beruht, dass es sich um ein homogenes System handelt. In Kapitel 4.1 wird sich zeigen, dass diese Grundannahme bei der Simulation von Silicaoberflächen nicht verwendet werden kann.

Temperatur- und Druckkontrolle

Temperatur und Druck gehören zu den wichtigen Größen, welche ein thermodynamisches System beschreiben. Die Verknüpfung zwischen den makroskopischen Größen Temperatur und Druck mit den molekularen Größen der Simulation erfolgt hierbei über den verallgemeinerten Gleichverteilungssatz.

$$\left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \delta_{jk} k_B T \quad (3.44)$$

Hierbei bezeichnet H die Hamiltonfunktion, x_j kann entweder für die Koordinaten q_j oder die Impulse p_j stehen, δ_{ij} ist das Kronecker-Delta, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Durch Ausnutzung der Hamiltonschen Gleichungen

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial p_i}{\partial t} \quad (3.46)$$

und einiger Umformungen, welche in (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004, S.40 ff.) zu finden sind, lassen sich folgende Ausdrücke für Temperatur und Druck bestimmen.

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \langle K \rangle \quad (3.47)$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \vec{r}_{ij} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad (3.48)$$

Hierbei ist

$$\langle K \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \right]_M \quad (3.49)$$

der Ensemble-Mittelwert der kinetischen Energie K .

Möchte man verschiedene thermodynamische Ensemble simulieren wie beispielsweise ein kanonisches Ensemble, in welchem Teilchenanzahl N , Volumen V und Temperatur T konstant sind (NVT-Ensemble) oder ein NPT-Ensemble mit konstantem Druck anstelle des Volumens, so müssen die entsprechenden Größen innerhalb der Simulation konstant gehalten werden. Für diesen Zweck werden Thermostate im Fall der Temperatur und Barostate im Fall des Drucks verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurden der Thermo- und Barostat nach Berendsen verwendet, deren Funktionsweise nun kurz skizziert wird.

Die **Temperaturkontrolle** erfolgt über die Skalierung der Geschwindigkeiten mit einem Faktor λ , sodass gilt:

$$\dot{\vec{r}}_i \rightarrow \lambda \dot{\vec{r}}_i \quad (3.50)$$

Dies wiederum führt zu einem zusätzlichen Beschleunigungsterm in den Bewegungsgleichungen, welcher wie ein Reibungsterm mit Reibungskoeffizient $\zeta = \frac{1-\lambda}{\Delta t}$ wirkt.

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i - \zeta \dot{\vec{r}}_i \quad (3.51)$$

Der Berendsen-Ansatz für die Temperaturkontrolle ist, dass das System einen linearen Wärmestrom J_Q mit seiner Umgebung austauscht, um die Solltemperatur T_B zu erreichen.

$$J_Q = \alpha_T (T_B - T) \quad (3.52)$$

Durch Ausnutzung von

$$\alpha_T = \frac{3}{2} N k_B T \frac{1}{\tau_t} \quad (3.53)$$

und

$$J_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta K}{\Delta t} = \frac{3}{2} N k_B T \frac{(\lambda^2 - 1)}{\Delta t} \quad (3.54)$$

folgt für den Skalierungsfaktor λ :

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_B}{T} - 1 \right)} \approx 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left(\frac{T_B}{T} - 1 \right) \quad (3.55)$$

und somit für den Reibungskoeffizienten ζ :

$$\zeta \approx \frac{1}{2\tau_T} \left(1 - \frac{T_B}{T} \right) \quad (3.56)$$

Abschließend ist zum Berendsen-Thermostat zu sagen, dass er sich mit der Relaxationszeit τ_T exponentiell der Solltemperatur T_B annähert, wobei T_0 die ursprüngliche Ausgangstemperatur ist.

$$T = T_B - (T_B - T_0) \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \quad (3.57)$$

Die **Druckkontrolle** lässt sich prinzipiell analog zur Temperaturkontrolle implementieren. Allerdings werden im Fall des Drucks nicht die Geschwindigkeiten mit einem Faktor skaliert, sondern die Kantenlängen des Simulationsvolumens,

$$L \rightarrow \mu L \quad (3.58)$$

wobei $V = L^3$ gilt. Zusätzlich dazu muss beachtet werden, dass die Teilchenkoordinaten mit demselben Faktor μ wie das Simulationsvolumen skaliert werden, damit die Teilchenanzahl konstant bleibt. Hierdurch werden die Bewegungsgleichungen durch einen weiteren Reibungsterm mit Reibungskoeffizient η erweitert.

$$\dot{\vec{v}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i - (\zeta + \eta) \vec{v}_i \quad (3.59)$$

Berendsens-Ansatz für die Druckkontrolle sieht nun einen linearen Volumenstrom J_V vor, welcher proportional zur Differenz des Solldrucks P_B und dem momentanen Druck P ist. Erneut kommt es hierbei zu einer exponentiellen Anpassung des Drucks mit der Relaxationszeit τ_P ,

$$P = P_B - (P_B - P_0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_P} \right] \quad (3.60)$$

wobei P_0 der ursprüngliche Druck ist.

Constraints

Sogenannte Constraints (engl. für Zwangsbedingungen) werden im Rahmen von MD Simulationen verwendet, um die Bindungsabstände zwischen Atomen konstant zu halten. Dadurch werden die jeweiligen Atome als starre Körper betrachtet. Dies wiederum hat den Vorteil, dass bei der Verwendung von Constraints keine hochfrequenten Bindungsschwingungen auftreten und somit der Zeitschritt Δt des verwendeten Integrators zum Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen größer gewählt werden kann. In der vorliegenden Arbeit beschleunigt die Verwendung von Constraints die Simulationszeit in etwa um den Faktor 2, was bei Simulationszeiten von Monaten durchaus einen Einfluss hat. Dennoch musste bei der Verwendung des Kraftmessers im Fall der G3-Grenzfläche auf die Verwendung von Constraints verzichtet werden, da der Kraftmesser, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, ebenfalls mittels eines gebundenen Federpotentials mit dem Silicapartikel wechselwirkt und die jeweilige Ausdehnung des Kraftmesser gemessen wird. Ein Constraint-Algorithmus würde diese Ausdehnung allerdings konstant halten. Für die Implementierung von Constraints stehen in der Simulationssoftware Gromacs unterschiedliche Algorithmen zur Verfügung, welche in (Spoel, Lindahl und Hess, 2010) beschrieben werden. Bei allen Simulationen, in welchen Constraints verwendet wurden, kam in dieser Arbeit der LINCS Algorithmus zum Einsatz, welcher in (Hess, Bekker und Berendsen, 1997) zu finden ist.

Wände und 2D-Randbedingungen

Möchte man die Periodischen Randbedingungen während einer Simulation einschränken, so bietet sich die Verwendung von Wänden an. Im Fall der G1- und G2-Grenzfläche in Kapitel 4.1 sollen beispielsweise lediglich in X- und Y-Richtung Periodische Randbedingungen verwendet werden. Daher muss das Simulationsvolumen in Z-Richtung durch Wände eingeschränkt werden. Dies hat unter anderem zur Folge, dass die Ewaldsummation zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen ausschließlich über die X- und die Y- Richtung läuft. Innerhalb der Simulationssoftware *Gromacs* stehen erneut mehrere Varianten für die Parametrisierung von Wänden zur Verfügung. Da sich aber die Silicaoberflächen bei den Simulationen der

G1- und G2- Grenzfläche immer vor den Wänden befinden, haben die unterschiedlichen Varianten und Wechselwirkungspotentiale der Wände keinen Einfluss auf die Simulationsresultate.

Steepest-Descend

Mittels der *Steepest-Descend*-Methode lässt sich eine lokale Energieminimierung des Simulationssystems durchführen. Hierbei gehört die *Steepest-Descend*-Methode laut (Spoel, Lindahl und Hess, 2010) zwar nicht zu den schnellsten Methoden, wird aufgrund ihrer Stabilität allerdings häufig verwendet. Wie der Name *Steepest-Descend* (engl. für steilste Abnahme) bereits suggeriert, werden bei dieser Methode die Teilchen mit einer festen Schrittweite in Richtung des negativen Gradienten des Potentials verschoben. Anschließend wird die neue potentielle Energie des Systems berechnet. Ist diese kleiner als vor dem Schritt, so wird die Schrittweite um einen Faktor 1.2 vergrößert. Trifft dies nicht zu, so wird die Schrittweite um den Faktor 0.8 verkleinert. Dieses Prozedere wird entweder nach einer vorgegebenen Anzahl an Schritten oder nach der Unterschreitung eines minimalen Kraftwertes abgebrochen. Generell bietet sich die Verwendung der *Steepest-Descend*-Methode vor der eigentlichen MD Simulation an, um sicherzustellen, dass sich keine Teilchen zu nah zueinander befinden, was aufgrund der starken abstoßenden Wechselwirkung zu extremen Teilchengeschwindigkeiten führen würde.

3.5 Polymerisations-Algorithmus

Die „Konstruktion“ von realistischen amorphen Polymersystemen aus langen atomistischen Ketten in Computersimulationen ist noch immer Bestandteil aktueller Forschung. Der intuitivste Gedanke, die Ketten einzeln zu erzeugen und anschließend alle zusammen in eine Simulationsbox zu geben und equilibrieren zu lassen, ist aus zwei Gründen bei langen Polymerketten unpraktikabel. Der erste Grund ist, dass das Simulationsvolumen zur Erzeugung der richtigen Polymerdichte im System stark komprimiert werden müsste, bis die einzelnen freien Volumenbereiche in der Simulationsbox verschwunden sind. Dies führt dann allerdings zu langen Equilibra-tionszeiten, welche den zeitlichen Rahmen einer MD Simulation übersteigen. Der

zweite Grund ist, dass diese Methode zumeist nur für die Erzeugung kurzer Polymerketten verwendet werden kann, welche nicht verschlauft sind und somit nicht zu dem gewünschten Polymernetzwerk führen.

Eine weitere Methode für die Erzeugung von langen Polymerketten wird in (Carbone, Karimi-Varzaneh und Müller-Plathe, 2010) beschrieben und basiert darauf, die Ketten zunächst jeweils mittels eines Randomwalks gleichzeitig in der Simulationsbox zu erzeugen. Anschließend werden die einzelnen Segmente der Randomwalks durch die jeweiligen Monomereinheiten ersetzt und das gesamte System equilibriert. Nachteilig an dieser Methode ist, dass der chemische Aufbau der Monomere während der Polymerisation nicht berücksichtigt wird und somit während der Polymerisation nicht zwischen verschiedenen Monomertypen unterschieden wird. Ein weiterer Nachteil sind die langen Relaxationszeiten des Polymersystems, welche länger als 200 nsec sind.

Um die erwähnten Probleme zu lösen, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Polymerisationsalgorithmus verwendet, welcher der realen Polymerisation nachempfunden ist. Dieser basiert auf der Veröffentlichung von (Perez, Lame und Leonforte, 2008), war ursprünglich für *coarse-grained* Modelle gedacht und trägt den Namen *radical like polymerisation*. Der Ausgangspunkt dieses Algorithmus ist, wie in Abbildung 3.13 zu sehen, eine Flüssigkeit aus Monomeren, welche mittels einer NPT-Simulation equilibriert wird. Anschließend werden zufällig Monomere als Radikale ausgewählt, welche im Folgenden Fängermonomere genannt werden. Die gewählte Anzahl an Fängermonomeren entspricht der späteren Anzahl an Polymerketten.

Danach beginnt die Polymerisation indem in einem Radius von 1.5 nm um das jeweilige Fängermonomer nach weiteren freien Monomeren gesucht wird. Befinden sich freie Monomere in der besagten Kugel mit Radius 1.5 nm, so wird eine Bindung zwischen dem Fängermonomer und dem nächsten freien Monomer erzeugt. Damit sich das System erneut equilibrieren kann, werden im nächsten Schritt sowohl eine Energieminimierung mittels *Steepest Descent* als auch ein MD-Run mit einer Länge von 1 psec durchgeführt. Die besagte Equilibrierung ist hierbei sehr wichtig, damit

die Polymere ohne Bias wachsen können und realistische Konfigurationen erzeugt werden.

Im nächsten Schritt übernimmt, das zuletzt eingefangene Monomer die Rolle des Fängermonomers und es wird erneut in einem Radius von 1.5 nm nach freien Monomeren gesucht. Zusätzlich wird nach jedem 20. Einfangschritt ein längerer Equilibrierungslauf mit einer Dauer von 10 psec durchgeführt, um die Ketten besser zu equilibrieren und die freien Monomere zu durchmischen. Dies ist nötig, da mit länger werdenden Ketten immer weniger freie Monomere zum Einfangen verfügbar sind und die Effizienz des Algorithmus somit nachlässt. Dieses Prozedere wird solange wiederholt, bis die Polymerketten die gewünschte Längenverteilung aufweisen. Hierbei ist es theoretisch möglich, jede beliebige Längenverteilung zu erzeugen. Um den Einfluss der Längenverteilung auf die späteren Simulationsergebnisse zu eliminieren, wurden in dieser Arbeit allerdings ausschließlich monodisperse Polymere erzeugt.

Die Erfahrung zeigte, dass es, wie bereits in (Perez, Lame und Leonforte, 2008) beschrieben, am effektivsten ist, wenn die Anzahl an freien Monomeren $N_{Monomere}$ zu Beginn der Simulation größer ist als die tatsächlich benötigte Anzahl an Monomeren. Geht man von M Polymerketten aus, welche jeweils aus N Monomeren bestehen, so bietet sich folgendes Verhältnis an:

$$\frac{N \times M}{N_{Monomere}} \approx 0.85 \quad (3.61)$$

Die genaue Parametrisierung von Polyisopren ist in Kapitel 3.3 zu finden. Nachdem diese durchgeführt wurde, war es möglich, die *Radical-Like-Polymerisation* anzuwenden und zu optimieren. Dies geschah an einem monodispersen Testsystem mit $M = 99$ Polymerketten und jeweils $N = 90$ Monomeren pro Kette. In Abbildung 3.14 sind die einzelnen Stufen der Polymerisation, welche vollständig im NPT-Ensemble stattfinden, aufgetragen.

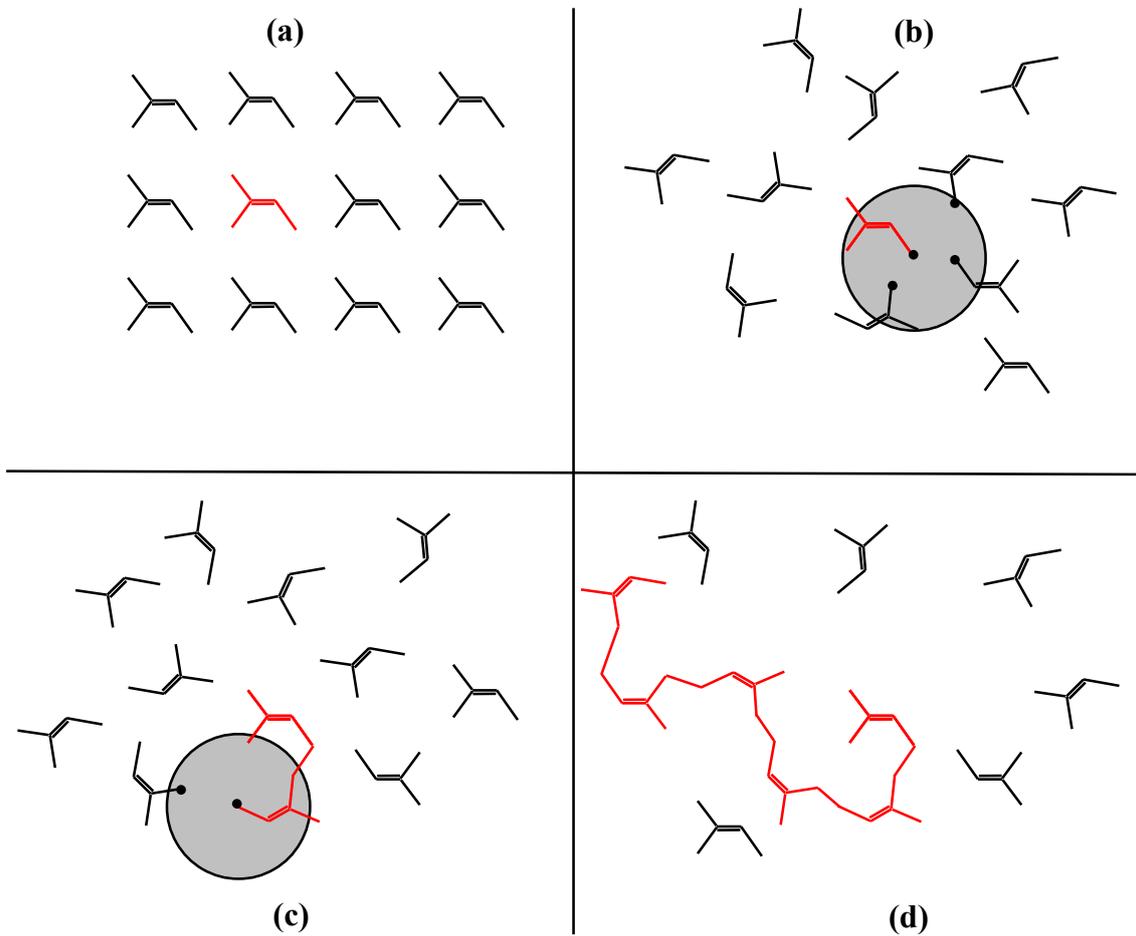


Abbildung 3.13: Illustration der Radical-Like-Polymerisation ähnlich wie in (Hojdis, 2013). (a) Die unverketteten Monomere werden auf ein Gitter platziert und zufällig Fängermonomere definiert (rot gefärbt). (b) Die Fängermonomere suchen in ihrer Umgebung (grauer Kreis) nach freien Monomeren. (c) Es wird gegebenenfalls eine Bindung zum nächsten Monomer erzeugt, welches als neues Fängermonomer definiert wird. (d) Der Vorgang beginnt von vorne und es entstehen somit immer längere Ketten.

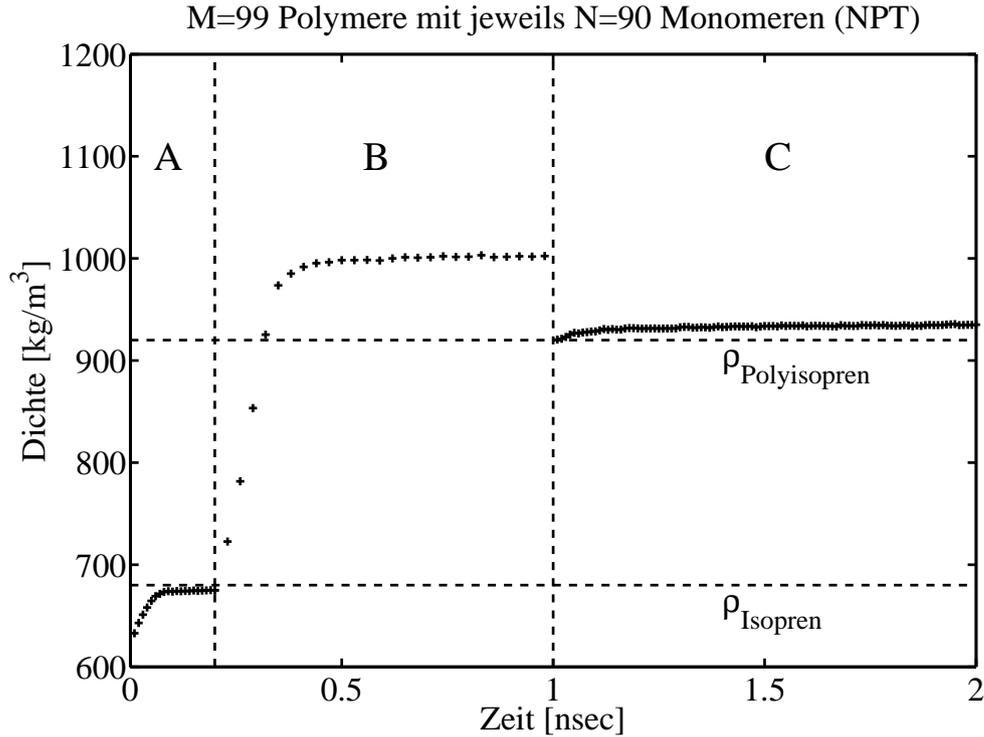


Abbildung 3.14: Dichte in Abhängigkeit von der Zeit für die drei Stufen der im Text beschriebenen Polymerisation

In **Stufe A** wird die Monomerflüssigkeit erzeugt, 99 Fängermonomere zufällig bestimmt und anschließend das System equilibriert, bis die Dichte der experimentellen Dichte von Isopren ($\rho_{Isopren} = 680 \frac{kg}{m^3}$) entspricht.

Anschließend beginnt in **Stufe B** die Polymerisation, indem die Fängermonomere beginnen, freie Monomere einzufangen. Hierbei kommt es zu einem starken Anstieg der Dichte im Simulationssystem, da sich bei jeder gemachten Bindung das benötigte Volumen bei konstanter Masse verringert. Am Ende der Polymerisationsphase besteht das System zum einen aus der gewünschten Anzahl an Polymeren mit der gewählten Länge und zum anderen befinden sich noch zusätzlich freie Monomere im System.

Diese freien Monomere werden in der **Stufe C** herausgelöscht, so dass sich nur noch die Polymerketten im System befinden. Hierbei kommt es zu einem Abfall der Dichte, welche nach der Equilibrationsphase in etwa der experimentellen Dich-

te von Polyisopren ($\rho_{Polyisopren} = 920 \frac{kg}{m^3}$) entspricht. Dass die in Kapitel 3.3 bestimmten Kraftfeldparameter für Polyisopren in Kombination mit dem entwickelten Polymerisations-Algorithmus sowohl die richtige Dichte von Isopren als auch von Polyisopren liefern, ist keinesfalls selbstverständlich und liefert einen weiteren Beleg dafür, dass die Polymerisation in der MD Simulation funktioniert hat.

Um die Effizienz des Algorithmus zu untersuchen, wird oben in Abbildung 3.15 die mittlere Kettenlänge aller Polymerketten gegen die Anzahl an gemachten Einfangschritte aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass die Polymerketten aufgrund des gewählten Verhältnisses der Monomere beim Start der MD Simulation (siehe Gleichung 3.61) und des großen Einfangradius von 1.5 nm mit einer Einfangrate von 100% wachsen, was zu den besagten kurzen Simulationszeiten führt.

Darüber hinaus wurde zusätzlich die Polymerdichte des Systems für längere Zeiten beobachtet. Dafür wurde das polymerisierte Testsystem weitere 100 nsec im NPT Ensemble simuliert und die Dichte als Funktion der Zeit aufgetragen. Unten in Abbildung 3.15 sind die entsprechenden Simulationsergebnisse zu sehen und es zeigt sich, dass sich die in der Simulation erhaltende Dichte in einem Fehlerbereich von $\pm 5\%$ der experimentellen Dichte befindet.

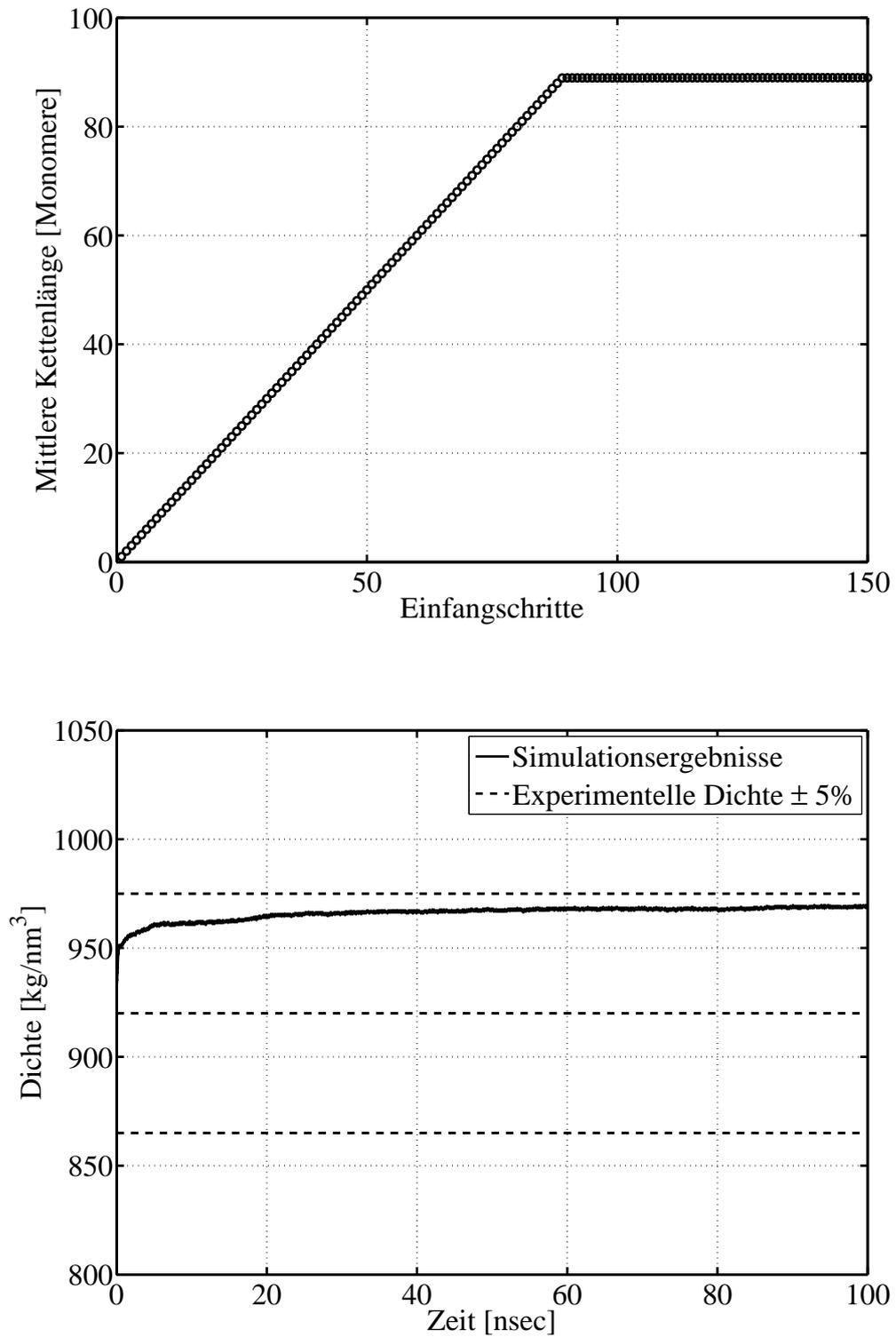


Abbildung 3.15: **Oben:** Mittlere Kettenlänge als Funktion der Einfangschritte.
Unten: Dichte des polymerisierten Testsystems als Funktion der Zeit.

Strukturanalyse der Polymere

Bisher wurde gezeigt, dass der entwickelte Algorithmus in der Lage ist, ein Polymer-system aus 99 Polymerketten mit einer jeweiligen Länge von 90 Monomeren innerhalb von ca. 2 nsec zu erzeugen. Hierbei stellt sich sowohl vor der Polymerisation die experimentelle Dichte der Isoprenflüssigkeit ein als auch nach der Polymerisation die experimentelle Dichte von Polyisopren. Im nächsten Schritt wurde die Struktur der erzeugten Polymere untersucht. Hierfür wurde das charakteristische Verhältnis c_n , welches ein Maß für die lokale Steifigkeit und damit für die Geknültheit der Polymere ist, bestimmt.

Die Definition des charakteristischen Verhältnisses lautet:

$$c_n = \frac{\langle R_n^2 \rangle}{\langle b \rangle^2 n} \quad (3.62)$$

Hierbei ist $\langle R_n^2 \rangle$ der mittlere End-zu-End Abstand, $\langle b \rangle = 0.151$ nm die mittlere Bindungslänge zwischen den Atomen und n die Anzahl an Atomen entlang des sogenannten *Rückgrats* der Polymerketten. Im Fall von Polyisopren bedeutet dies, dass alle Atome bis auf die CH_3 Seitengruppen der Monomere gezählt werden. In Abbildung 3.16 sind die erhaltenen Ergebnisse zu finden. Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass der Algorithmus monodisperse Polymerketten erzeugen kann, deren charakteristisches Verhältnis mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Man beachte, dass die Gleichung 3.62 einen Flory-Exponenten $\nu = 0.5$ voraussetzt. In Lösungsmitteln gilt fast immer $\nu \simeq 0.63$. In Schmelzen dagegen führt ein subtiler Abschirmungseffekt auf den Wert $\nu = 0.5$, den man eigentlich nur für Phantomketten nicht aber reale Ketten erwartet. Die Tatsache, dass auch dies vom Algorithmus richtig erfasst wird, ist eine weitere Bestätigung für diese Konstruktion von Polymerketten.

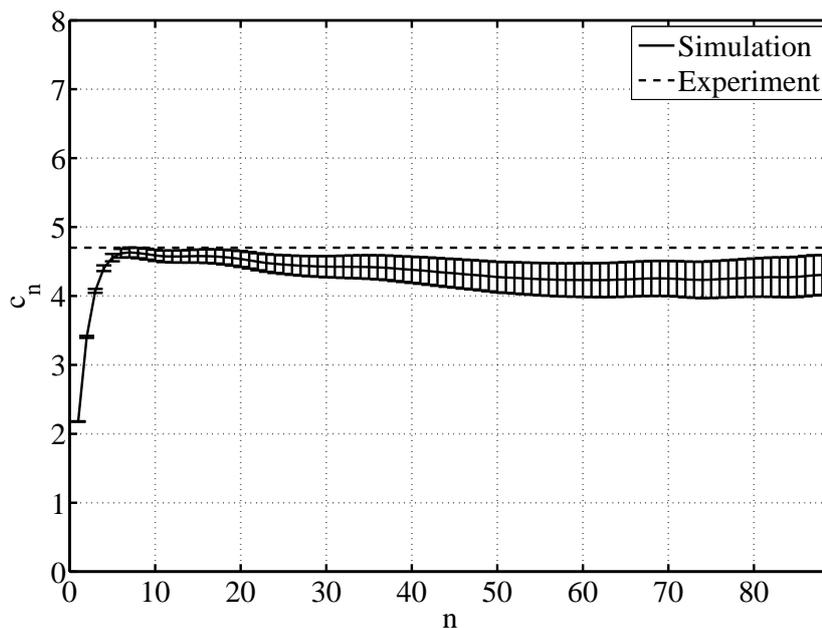


Abbildung 3.16: Strukturanalyse der erzeugten cis-1,4 Polyisoprenketten und Vergleich des in der Simulation berechneten charakteristischen Verhältnisses mit dem experimentellen Wert von $c_n^{exp.} = 4.7$ aus (Mark, 1967).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der entwickelte Algorithmus in der Lage ist, Polymersysteme innerhalb von ca. 2 nsec zu erzeugen. Hierbei stimmen sowohl die Dichten als auch die Struktur der Polymere mit experimentellen Daten überein. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die Dichteabweichung, die hier in der Langzeitsimulation beobachtet wurde, durch eine geringfügige Anpassung der Parameter gegebenenfalls beseitigt werden kann.

Polymerisation um Silicapartikel herum

In Kapitel 4.3 wird der beschriebene Polymerisationsalgorithmus dafür verwendet, ein Polymersystem zu erzeugen, in welches zwei Silicapartikel eingebettet sind. Zu diesem Zweck findet die Polymerisation um die beiden Silicapartikel herum statt. Bei dieser Konfiguration kam es allerdings zu der Problematik, dass der in Kapitel 3.4 eingeführte Barostat nicht in der Lage war, mit den fixierten Silicapartikeln umzugehen. Dies hatte zur Folge, dass es zu einem negativen Druck im Simulations-

system kam, der Barostat daher das Volumen vergrößerte und die Dichte im System gegen Null ging. Zunächst wurde versucht, dieses Problem zu lösen, indem ein NVT-Ensemble verwendet wurde. Bei der Fixierung des Volumens während der Polymerisation kommt es allerdings zu Hohlräumen im Simulationsvolumen, da bei jeder erzeugten Bindung ein weiteres Teilvolumen frei wird, welches im NVT-Ensemble nicht komprimiert wird, da das Gesamtvolumen konstant bleibt.

Aus diesem Grund wurde der Polymerisationsalgorithmus erweitert, indem das Simulationsvolumen während der NVT Simulation nach jeder gemachten Bindung, um einen Faktor α verringert wurde. Der Wert von α lässt sich wiederum durch eine Polymerisation ohne Silicapartikel im NPT-Ensemble bestimmen, bei welcher die Dichte gegen die Anzahl an geknüpften Bindungen aufgetragen wird. Die Steigung des Graphen in Abbildung 3.17 wurde mittels eines Geradenfits bestimmt und liefert eine Polymerisationsrate von $k = 0.0379 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ Bindungen}}$.

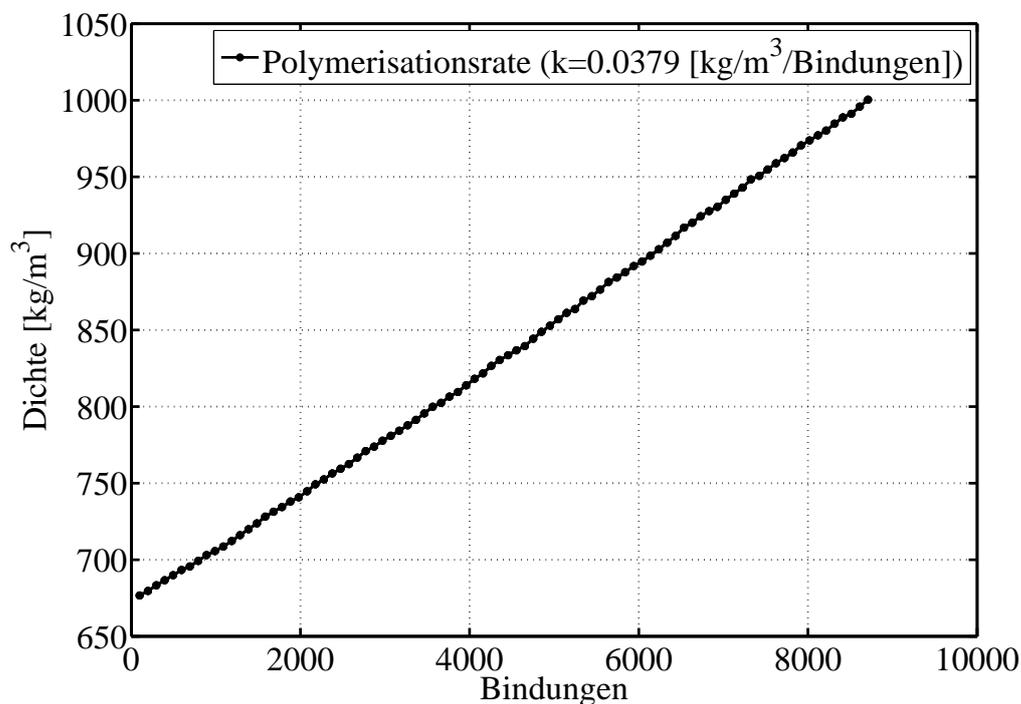


Abbildung 3.17: Dichte in Abhängigkeit der gemachten Bindungen während einer Polymerisation im NPT-Ensemble. Die Steigung des Graphen liefert die Polymerisationsrate k .

Mittels der Polymerisationsrate k , der Anzahl an erstellten Bindungen N , der Dichte ρ_{alt} vor dem Polymerisationsschritt, der Dichte ρ_{neu} nach dem Polymerisationsschritt, der Gesamtmasse M und dem Volumen V vor dem Polymerisationsschritt lassen sich die folgenden zwei Gleichungen aufstellen

$$\rho_{neu} = \frac{M}{V\alpha} = \frac{\rho_{alt}}{\alpha} \quad (3.63)$$

$$\rho_{neu} = \rho_{alt} + k \cdot N \quad (3.64)$$

deren Lösung eine Gleichung für α liefert:

$$\alpha = \frac{\rho_{alt}}{\rho_{alt} + k \cdot N} \quad (3.65)$$

Nun ist es möglich die Polymerisation im NVT-Ensemble durchzuführen und das Volumen jeweils manuell um den entsprechenden Faktor α zu verringern. Dies hat den Vorteil, dass der Algorithmus nun ein Polymersystem mit einer homogenen Dichte und ohne Hohlräume erzeugt.

3.6 Potentialkurven

Mit dem Begriff der Potentialkurve wird zumeist die Auftragung der Potentiellen Energie zweier Teilchen in Abhängigkeit ihres Abstandes bezeichnet. Dieses Konzept wird hier auf zwei unendlich ausgedehnte, sich gegenüberstehende planare Silicaoberflächen übertragen. Hierbei wird die potentielle Energie des Systems in Abhängigkeit des Abstandes der Silicaoberflächen aufgetragen und ausgewertet. Als Maß für die Dicke der Silicaoberfläche wird ein Wert von 1.075 nm verwendet. Des Weiteren bezeichnen wir die zu den Oberflächen senkrechte Richtung mit Z-Richtung und der sich ergebene Abstand zwischen den Oberflächen wird in Z-Richtung gemessen.

Während der Simulation wird nun der Abstand zwischen den beiden Silicaoberflächen sukzessive verringert und jeweils die potentielle Energie bei gegebenem Oberflächenabstand berechnet. Dabei wird bei jedem Abstand zunächst eine Energieminimierung mittels der *Steepest-Descend*-Methode durchgeführt, um *Close-Contacts*

zu beheben, welche zu falschen Energiewerten führen würden. Anschließend wird ein Simulationslauf mit 10^4 Zeitschritten und einer Schrittweite von 0.001 Picosekunden durchgeführt, während dessen der Mittelwert der potentiellen Energie bestimmt wird. Nach Vollendung des Simulationslauf werden die beiden Silicaoberflächen aufeinander zu bewegt, wobei beachtet werden muss, dass die Schrittweite, mit der die Oberflächen verschoben werden, bei großen Abständen (> 1.5 nm) größer (ca. 0.5 nm) und bei kleinen Abständen (< 1.5 nm) kleiner (ca. 0.01 nm) sein sollte. Ansonsten könnte es dazu kommen, dass Atome ineinander geschoben werden, was wiederum zu beliebig großen Energien führen würde.

Ein typischer Verlauf der potentiellen Energie ist oben in Abbildung 3.18 zu finden. Hierbei wird deutlich, dass sich die potentielle Energie hauptsächlich aus Lennard-Jones und Coulomb-Energie zusammensetzt. Ebenfalls zeigt sich, dass sich die Form des auftretenden Minimums je nach Verhältnis zwischen Lennard-Jones und Coulomb-Energie verändert. Das Zusammenspiel dieser beiden Energien wird später für die Form der Potentialverläufe verantwortlich sein.

Um sich auf die Wechselwirkungen zwischen den beiden Silicaoberflächen zu konzentrieren, werden in dieser Arbeit ähnlich wie in (Hojdis, 2013) die Potentialkurven nach folgendem Schema vertikal verschoben. Zunächst wird in dem linearen Bereich der Potentialkurve, sprich bei großen Oberflächenabständen, ein linearer Fit hineingelegt. Anschließend wird einer der Werte des linearen Bereiches in die lineare Fitfunktion eingesetzt und der somit erhaltene Wert stellt dann den Energiewert E_0 dar, um welchen die Potentialkurve verschoben werden muss, damit die Potentielle Energie bei großen Abständen Null ist. Außerdem wird in die Umgebung des Minimums ein quadratischer Fit hineingelegt, welcher eine bessere Lokalisierung des Minimums ermöglicht. Das beschriebene Prozedere ist unten in Abbildung 3.18 visualisiert.

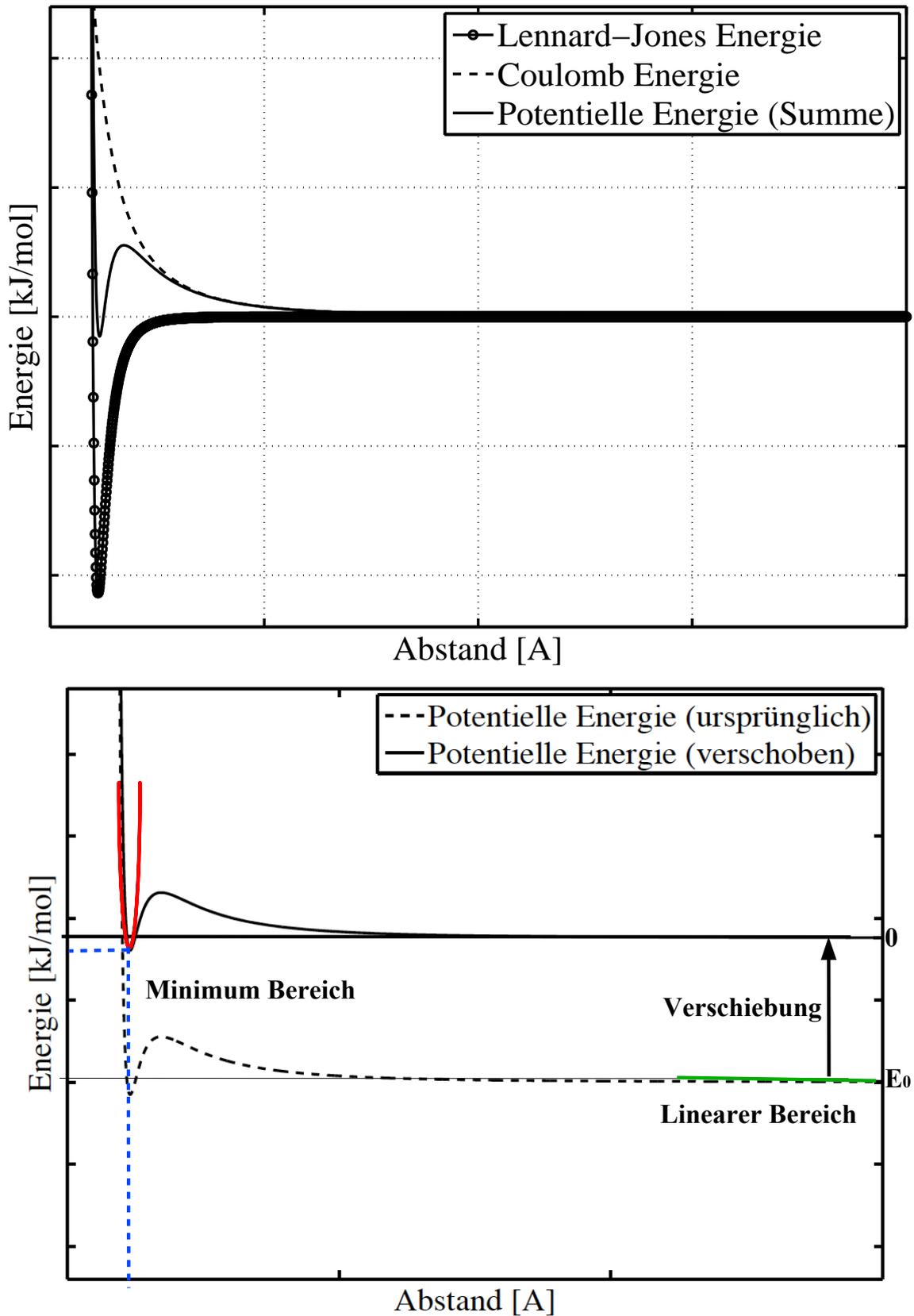


Abbildung 3.18: **Oben:** Typischer Verlauf der Potentiellen Energie, welche sich als Summe aus Lennard-Jones und Coulomb Energie zusammensetzt. **Unten:** Visualisierung des Prozederes bei der Verschiebung von Potentialkurven. Zusätzlich sind in grün der lineare Fit bei großen Abständen und in rot der quadratische Fit im Minimumsbereich eingetragen.

Um eine bessere Statistik zu erhalten, werden die beiden Oberflächen insgesamt 10 mal aufeinander zu bewegt und jeweils eine Potentialkurve aufgenommen. Die 10 Potentialkurven werden dann, wie bereits beschrieben, verschoben und übereinander gelegt. Die Mittelung dieser 10 Potentialkurven wird anschließend aufgetragen und stellt die erhaltene Potentialkurve dar.

3.7 Kraftkurven

Als Kraftkurve wird in dieser Arbeit die Auftragung der Kraft gegen den Abstand zweier Silicaoberflächen bzw. Silicapartikel bezeichnet. Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, lassen sich mit Hilfe der auf molekularer Ebene simulierten Kraftkurven und der Verwendung des *Jump-In-Jump-Out*-Modelles die makroskopischen Größen Speicher- und Verlustmodul bestimmen. Um die Kraftkurven mittels MD Simulationen zu berechnen, wurden zwei unterschiedliche Methoden entwickelt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

Kraftkurve als negative Ableitung der Freien Energie

Im Fall der reinen Silica-Silica Grenzfläche (G1) und der Silica-Silan-Silica Grenzfläche (G2) wird die Kraft indirekt aus der negativen Ableitung der potentiellen Energie bestimmt. Die Begründung hierfür liefert die Betrachtung der Freien Energie F des Systems, welche wie folgt definiert ist.

$$F = E - TS \quad (3.66)$$

$$= K + U - TS \quad (3.67)$$

Hierbei bezeichnet E die innere Energie des Systems, welche sich wiederum als Summe der kinetischen Energie K und der potentiellen Energie U schreiben lässt, T die Temperatur und S die Entropie. Da im Fall der G1- und G2-Grenzflächen kurze Moleküle simuliert werden und die Temperatur konstant gehalten wird, kann der Einfluss der Entropie während der Simulation vernachlässigt werden. Dies ist möglich, weil bei der anschließenden Anwendung des *Jump-In-Jump-Out*-Modelles der

Entropieanteil des Polymers über den Kontinuums-Ansatz für die Modellierung des Polymers berücksichtigt wird. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die kinetische Energie unabhängig vom Abstand der Silicaoberflächen ist und daher ebenfalls vernachlässigt werden kann. Somit folgt für die Kraftkurve

$$\text{Kraft}(d) \approx -\frac{\partial}{\partial d}U(d) \quad (3.68)$$

wobei die eindimensionale Schreibweise der Ableitung gewählt wurde, da die Kraftkurve nur in eine Raumrichtung betrachtet wird.

Kraftmesser

Im Gegensatz zum Fall der G1- und G2- Grenzflächen gestaltet sich die Bestimmung der Kraftkurve im Fall der Silica-Silan-Polymer-Silan-Silica Grenzfläche (G3) deutlich komplizierter, da der Entropiebeitrag des Polymers während der MD Simulation explizit zu berücksichtigen ist. Dies hat zur Folge, dass es nicht mehr möglich ist, die Kraft allein aus der potentiellen Energie zu bestimmen. Daher wurde zunächst der Versuch unternommen, die Entropie des simulierten Systems aus der Winkelverteilung der Polymere zu bestimmen. Dies erwies sich allerdings nicht als zielführend, da die Winkelverteilungen im Rahmen der Streuung identisch waren, weshalb nach einer Alternative zur Kraftbestimmung gesucht wurde.

Hierfür wurde eine Methode entwickelt, welche in der Lage ist, die Kraftkurve direkt zu bestimmen, ohne den indirekten Weg über die Freie Energie gehen zu müssen. In Analogie zum mechanischen Kraftmesser, welcher mit Hilfe einer Feder die Gravitationskraft messen kann, wurde ein virtuelles Teilchen in die Simulation eingefügt, das ebenfalls mittels eines Federpotentials mit einem der beiden Silicapartikel wechselwirkt. Virtueller bedeutet im vorliegenden Fall, dass es keine weiteren Wechselwirkungen zwischen dem eingefügten Teilchen, im Weiteren Kraftmesser genannt, und anderen Teilchen in der Simulation gibt.

Bevor auf die genaue Implementierung des Kraftmessers im Fall der G3-Grenzfläche eingegangen wird, werden im Folgenden zwei analytische Beispiele vorgestellt, welche die Funktionsweise des Kraftmessers verdeutlichen.

Beispiel 1:

In diesem Beispiel soll mittels der in Abbildung 3.19 dargelegten Anordnung die Lennard-Jones Kraft zwischen zwei Atomen bestimmt werden.

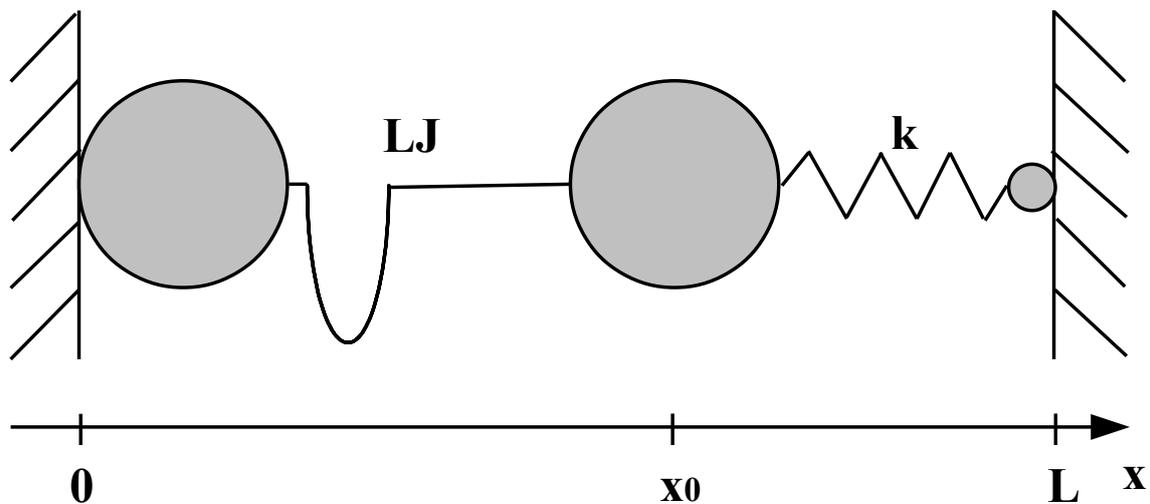


Abbildung 3.19: Anordnung der Atome und des Kraftmessers, um die Lennard-Jones Kraftkurve zwischen zwei Atomen zu bestimmen.

Als Kraftmesser wird hierbei ein Federpotential zwischen dem rechten Atom und einem weiteren *virtuellen* Atom verwendet. Virtueller bedeutet hier, dass dieses Atom neben dem Federpotential mit dem rechten Atom keine weiteren Wechselwirkungen mit den beiden anderen Atomen besitzt. Außerdem sind sowohl das linke Atom als auch der Kraftmesser fixiert, sodass sich lediglich das rechte Atom frei bewegen kann. Dies hat zur Folge, dass sich das rechte Atom so bewegt, dass es zu einem Kräftegleichgewicht zwischen Lennard-Jones Kraft und dem Kraftmesser kommt. Hierbei wird die Gleichgewichtsposition des rechten Atoms mit x_0 bezeichnet und der Abstand zwischen dem linken Atom und dem Kraftmesser mit L .

Mittels des Gleichgewichtsabstandes x_0 , der Federkonstante k und der Gleichgewichtslänge L_0 des Kraftmessers, lässt sich unmittelbar die Kraft des Kraftmessers bestimmen.

$$F_{Kraftmesser} = -k((L - x_0) - (L - L_0)) \quad (3.69)$$

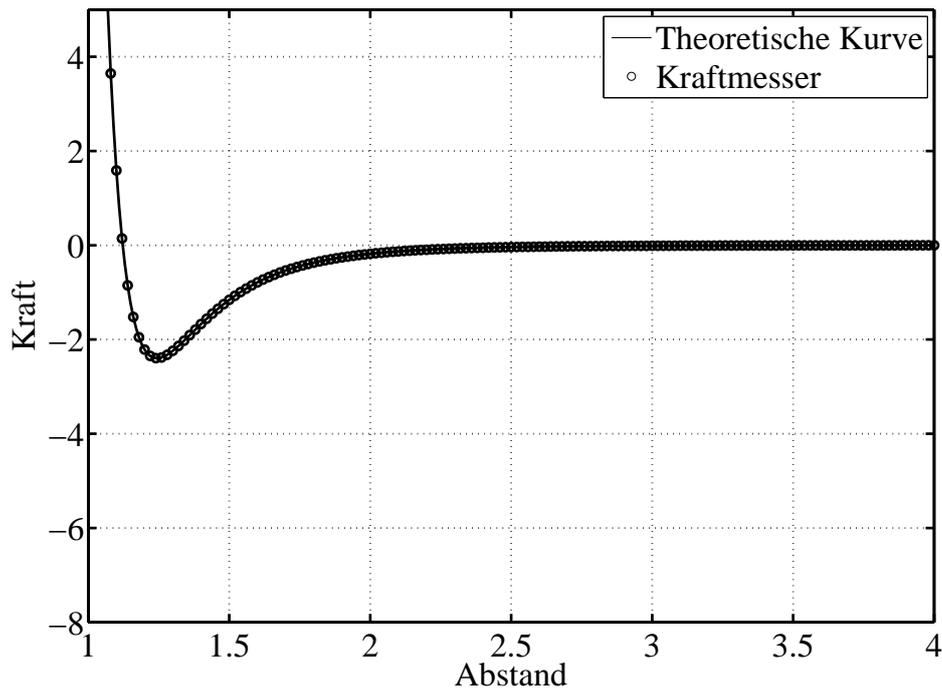


Abbildung 3.20: Vergleich der theoretischen Lennard-Jones Kraftkurve zwischen zwei Atomen mit $\epsilon = \sigma = 1$ und den mittels des Kraftmessers gemessenen Werten (Beispiel 1).

Aufgrund des Kräftegleichgewichts

$$F_{LJ} = -F_{Kraftmesser} \quad (3.70)$$

ist somit auch die Lennard-Jones Kraft zwischen den beiden Atomen bestimmt. Durch Variation von L kommt es schließlich zu immer neuen Gleichgewichtsabständen x_0 . Trägt man die entsprechenden Lennard-Jones Kräfte gegen die Gleichgewichtsabstände auf, so resultiert die Kraftkurve zwischen den beiden Atomen.

Analytisch bedeutet dies, dass die Nullstellen von

$$F(x) = \frac{48}{x^{13}} - \frac{24}{x^7} + k(L - x) \quad (3.71)$$

für verschiedene L bestimmt werden müssen. Hierbei wurden für die Lennard-Jones Parameter $\sigma = \epsilon = 1$ und für den Gleichgewichtsabstand des Kraftmessers $L_0 = L$ gewählt. In Abbildung 3.20 sind sowohl die theoretische Lennard-Jones Kraftkurve der zwei Atome als auch die mittels des Kraftmessers erhaltenen Resultate zu finden.

Beispiel 2:

Analog zum vorherigen Beispiel 1 soll nun die Kraftkurve zwischen zwei Atomen bestimmt werden, welche zum einen aus der Lennard-Jones Kraft mit $\epsilon = \sigma = 1$ besteht und zum anderen aus einer Federkraft mit Federkonstante $k_{Feder} = 2$, für deren Gleichgewichtsabstand $L_0^{Feder} = 0$ gilt. Die zugehörige Anordnung ist in Abbildung 3.21 zu finden.

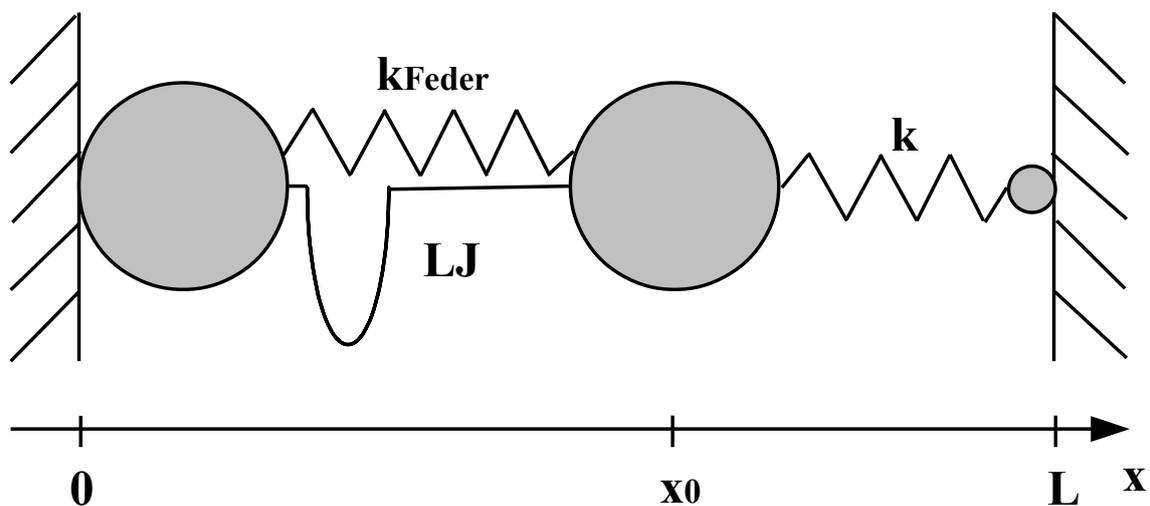


Abbildung 3.21: Anordnung der Atome und des Kraftmessers, um die Kraftkurve, bestehend aus der Lennard-Jones Kraft und einer Federkraft, zwischen zwei Atomen zu bestimmen.

Analytisch betrachtet müssen dann die Nullstellen von

$$F(x) = \frac{48}{x^{13}} - \frac{24}{x^7} - K_{Feder}x + k(L - x) \quad (3.72)$$

für verschiedene L bestimmt werden. Die erhaltenen Resultate und die theoretischen Werte sind in Abbildung 3.22 zu finden. Hierbei zeigt sich, dass der Kraftmesser in beiden Beispielen in der Lage ist, die jeweilige Kraftkurve zu bestimmen. Er liefert somit die Möglichkeit die Kraft zwischen zwei Atomen direkt zu bestimmen und nicht über den indirekten Weg mittels der Ableitung der Freien Energie.

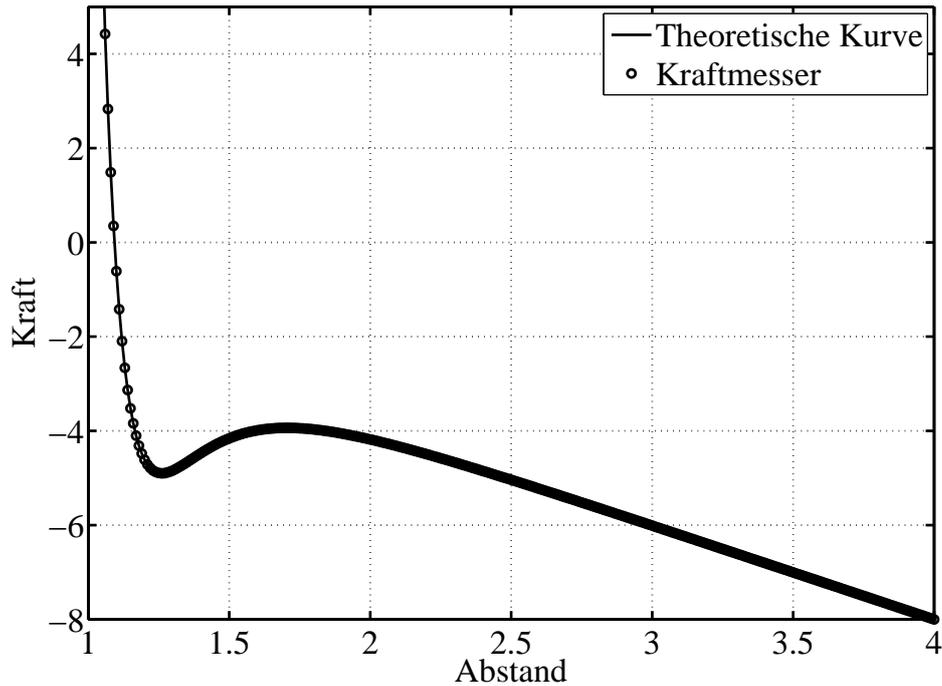


Abbildung 3.22: Vergleich der theoretischen Kraftkurve zwischen zwei Atomen bestehend aus einer Lennard-Jones Kraft mit $\epsilon = \sigma = 1$ und einer zusätzlichen Federkraft mit $k_{Feder} = 2$ und den mittels des Kraftmessers gemessenen Werten (Beispiel 2).

Wie anhand der beiden vorangegangenen Beispiele gezeigt, stellt der Kraftmesser eine Methode dar, die Kraft zwischen zwei Atomen direkt zu messen. Auf die Situation der G3-Grenzfläche übertragen funktioniert die Implementierung des Kraftmessers, wie in Abbildung 3.23 illustriert. Zunächst wird der linke Silicapartikel räumlich fixiert. Im nächsten Schritt wird ein virtuelles Teilchen dem Simulationsvolumen hinzugefügt, welches die Rolle des Kraftmessers übernimmt. Die einzige Wechselwirkung des Kraftmessers wird über ein Federpotential zwischen dem Kraftmesser und dem rechten Silicapartikel modelliert. Dabei kann sich der rechte Silicapartikel in horizontaler Richtung frei bewegen.

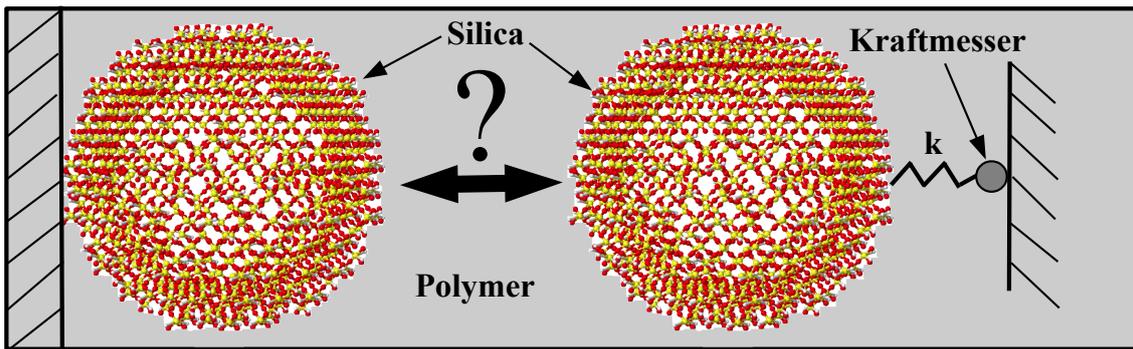


Abbildung 3.23: Anordnung des Kraftmessers im Fall der G3-Grenzfläche.

Die anschließende MD Simulation wird solange durchgeführt, bis der rechte Silica-partikel seinen Gleichgewichtsabstand zwischen linkem Silicapartikel und Kraftmesser eingenommen hat. Mittels des so erhaltenen Abstandes zwischen dem rechten Silicapartikel und dem Kraftmesser sowie der Federkonstante des Kraftmessers lässt sich anschließend die Kraft des Kraftmessers berechnen, welche aufgrund des Kräftegleichgewichtes gleich der Kraft zwischen den beiden Silicapartikeln ist. Es sei angemerkt, dass bei der Kraftübertragung auf das zweite Teilchen durch den Kraftmesser die hinter dem Teilchen befindliche Polymermatrix gegebenenfalls komprimiert wird. In der Realität gibt es natürlich die Möglichkeit die Kraft über die Matrix selbst zu übertragen. Das ist hier noch nicht berücksichtigt.

Eine Schwierigkeit bei der Verwendung des Kraftmessers besteht darin, dass die Federkonstante des Kraftmessers weder zu stark sein darf, da der rechte Silicapartikel ansonsten am Kraftmesser haftet, noch zu schwach, weil die Dehnung des Kraftmessers in diesem Fall zu groß sein müsste, um den Silicapartikel zu bewegen. Eine Vielzahl an Tests hat ergeben, dass ein Wert von

$$k = 5000000 \frac{kJ}{mol \cdot nm^2} \quad (3.73)$$

am besten geeignet ist. Des Weiteren wird bei der Verwendung des Kraftmessers davon ausgegangen, dass das System durchgehend im Gleichgewicht bleibt. Dies bedeutet, dass der Kraftmesser bei der Aufnahme einer Kraftkurve nur mit einer geringen Schrittweite Δs bewegt werden kann und die Simulationszeit t nach jeder

Verschiebung groß genug sein muss. Im Rahmen dieser Arbeit wurden entsprechend folgende Werte verwendet:

$$\Delta s = 0.001nm \quad t = 20psec \quad (3.74)$$

3.8 Umrechnung von planarer auf sphärische Geometrie

In Kapitel 4.1.1 werden die Potential- und Kraftkurven zwischen zwei unendlich großen planaren Silicaoberflächen vermessen. Hierbei werden die finalen Resultate pro nm^2 normiert und die erhaltene Kraftdichte mit $f(d)$ bezeichnet. Um die Ergebnisse auf kugelförmige Silicapartikel zu übertragen, werden die in Abbildung 3.24 zu findenden Geometrieüberlegungen ausgenutzt. Die Kraft zwischen den beiden kugelförmigen Silicapartikeln F_{kk} lässt sich mittels Integration der aus den planaren Simulationen erhaltenen Kraftdichte $f(d)$ wie folgt bestimmen:

$$F_{kk} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(\Theta) \sin(\Theta) R^2 f(d) d\Theta \quad (3.75)$$

$$= 2\pi R \int_0^R \cos(\Theta) f(2h + d_0) dh \quad (3.76)$$

$$= \pi R \int_{d_0}^{2R+d_0} \cos(\Theta) f(d) dd \quad (3.77)$$

$$\approx \pi R \int_{d_0}^1 f(d) dd \quad (3.78)$$

Bei der Integration der Kraftdichte zeigt sich, dass die Partikelgröße ab $R \geq 1nm$ nicht in die Berechnung von F_{kk} mit eingeht, da die Kraftdichte ab ca. $d \geq 1nm$ Null wird. Dies führt zu kleinen Θ -Werten, welche wiederum dazu führen, dass $\cos(\Theta) = 1$ approximiert werden kann.

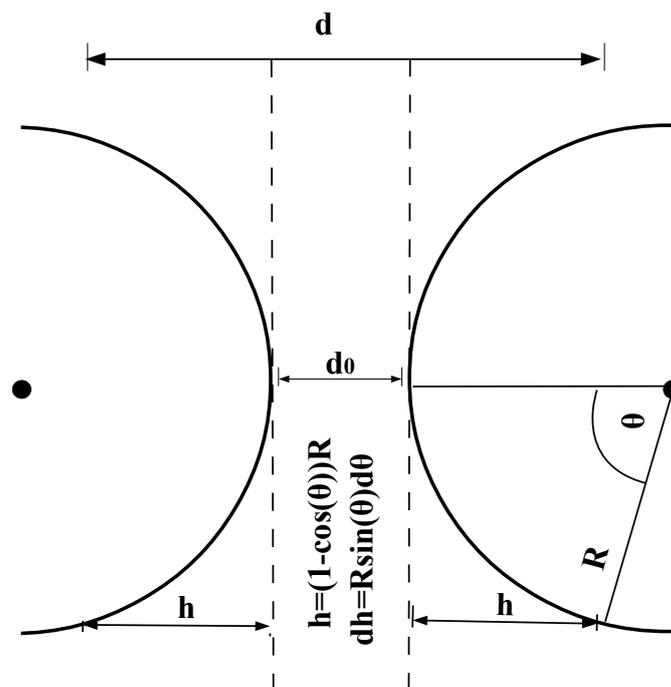


Abbildung 3.24: Geometrie für die Umrechnung der Simulationsergebnisse der planaren Silicaoberflächen auf sphärische Silicapartikel.

3.9 Fehlerbetrachtung

Bei der Fehlerbetrachtung der Simulationsergebnisse muss zwischen verschiedenen Arten von Fehlern unterschieden werden. Zunächst einmal liegt es in der Natur der Sache, dass jede Modellierung fehlerbehaftet ist, da sie immer eine vereinfachte Darstellung der Realität liefert. Beispielsweise ist im Rahmen des molekularen Modellierens die Bestimmung der Ladungsverteilung (siehe Kapitel 3.3) des Systems von großer Bedeutung, da diese auf die Simulationsergebnisse erheblichen Einfluss hat. Dies gilt ebenso für die Parametrisierung des verwendeten Kraftfeldes (siehe Kapitel 3.3). Diese Art von Fehlern werden als systematische Fehler bezeichnet.

Darüber hinaus ist die MD Simulation an sich fehlerbehaftet, da es sich um ein numerisches Verfahren zur Lösung von Bewegungsgleichungen handelt. Im Fall des *Leapfrog* Integrators (siehe Kapitel 3.4) werden beispielsweise Terme der Ordnung Δt^3 vernachlässigt. Dieser Fehler lässt sich folglich durch eine Verringerung des Zeitschrittes Δt minimieren. Zusätzlich stellt die Bestimmung einer Observablen A mittels MD Simulation immer die Mittelung über eine gewisse Anzahl M an

unkorrelierten Messungen dar, deren Standardfehler sich wie folgt berechnen lässt

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{A_i}{M} \quad (3.79)$$

$$\text{Standardfehler}_{\text{Messung}} = \frac{\sigma_A}{\sqrt{M}} = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=1}^M (A_i - \langle A \rangle)^2} \quad (3.80)$$

Dies zeigt, dass sich der Standardfehler einer einzelnen Observablen durch die Erhöhung der Anzahl unkorrelierter Messungen verringern lässt.

Hinzu kommt schließlich die statistische Schwankung, welche sich bei der Messung an unterschiedlichen Systemkonfigurationen ergibt. Besonders deutlich wird dies im Fall der G2-Grenzfläche in Kapitel 4.2, da dort die planaren Silicaoberflächen jeweils zufällig mit Silanen besetzt werden. Hierbei kommt es zu deutlichen Unterschieden in der potentiellen Energie, abhängig davon, ob zwei Silane nah beieinander stehen oder weiter voneinander entfernt sind. Dieser Fehler lässt sich erneut über den Standardfehler ausdrücken, wobei diesmal N die Anzahl an erzeugten Systemkonfigurationen ist.

$$\text{Standardfehler}_{\text{Konf.}} = \frac{\sigma_A}{\sqrt{N}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{j=1}^N (\langle A \rangle_j - \langle \langle A \rangle \rangle)^2} \quad (3.81)$$

Da in allen Simulationen

$$M \gg N \quad (3.82)$$

gilt, wurde sich bei der Fehlerbetrachtung ausschließlich auf die Berücksichtigung von Standardfehler_{Konf.} beschränkt.

3.10 Experimentelle Details

Alle experimentellen Messungen wurden von Mitarbeitern der Firma Continental Reifen Deutschland GmbH in Hannover durchgeführt. Für die dynamisch-mechanische Analyse wurde hierfür ein RPA 2000 der Firma Alpha-Technologies verwendet. Des Weiteren wurde für jede Silansorte und Silankonzentration das selbe Rezept benutzt,

Material	Menge [phr]
Naturkautschuk	20
Styrol-Butadien-Kautschuk (25% Styrol, 50% Vinyl)	80
Silica	95
Mineralöl	35
Alterungsschutzmittel	4
Zinkoxid	2.5
Stearinsäure	2.5
Silan	X

Tabelle 3.4: Rezept für die Gummimischung der experimentellen RPA Daten. Das X bedeutet, dass die Silankonzentration variabel ist.

dessen Bestandteile in Tabelle 3.4 zu finden sind.

Als Gummi kam eine Mischung aus Naturkautschuk und Styrol-Butadienkautschuk mit einem Anteil von 25% Styrol und 50% Vinyl zum Einsatz. Das benutzte Silica hatte eine spezifische CTAB (Cethyltrimethylammoniumbromid) Oberfläche von ca. $160m^2/g$ und die spezifische BET Oberfläche betrug ca. $175m^2/g$. Da der Fokus der Untersuchung auf der Silica-Silica Wechselwirkung lag, wurden keine Vulkanisationschemikalien verwendet und die Messung fand bei einer Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur statt.

Der Mischvorgang wurde mit einem Mischaggregat von Werner und Pfleiderer Typ GK 1,5 E mit einem Flettner-Doppelrotor durchgeführt. Der Mischvorgang erfolgt zunächst für sieben Minuten bei einer Temperatur von 150°C , damit es zu der chemischen Reaktion zwischen Silica und Silan kam. Anschließend wurden die RPA Messungen mit der oben beschriebenen Apparatur durchgeführt. Hierbei wurden alle Proben mit einem vollen Amplitudendurchlauf von 0.1% bis 100% Ausdehnung bei einer Temperatur von 70°C und einer Frequenz von 1Hz konditioniert. Anschließend wurden die untersuchten experimentellen Daten im zweiten Amplituden-Durchlauf aufgenommen.

4.1 Silica-Silica Grenzfläche

Das Verständnis der Silica-Silica Grenzfläche (G1-Grenzfläche) ist von Bedeutung für die Industrie, da diese Grenzfläche, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, einen wichtigen Einfluss auf den *Payne*-Effekt hat. Dem vorherrschenden Modell nach ist der *Payne*-Effekt auf das Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes zurückzuführen (z.B. (Heinrich und Klüppel, 2002)). Die hierfür benötigte Kraft ist folglich direkt abhängig von der entsprechenden Wechselwirkungsstärke zwischen den Füllstoffen. Daher wurde in diesem Teil der Arbeit zunächst die Kraft zwischen zwei planaren, unendlich ausgedehnten Silicaoberflächen untersucht und anschließend der Fall von zwei sphärischen Silicapartikeln betrachtet.

4.1.1 Planare Silicaoberflächen

Eine Illustration der untersuchten unendlich ausgedehnten planaren Silicaoberflächen ist in Abbildung 4.1 zu finden. Die Modellierung der Silicaoberflächen basiert auf dem β – *Cristobalit* und ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Darüber hinaus wurde die Potentialkurve mit der in Kapitel 3.6 beschriebenen Methode zwischen den beiden Silicaoberflächen aufgenommen.

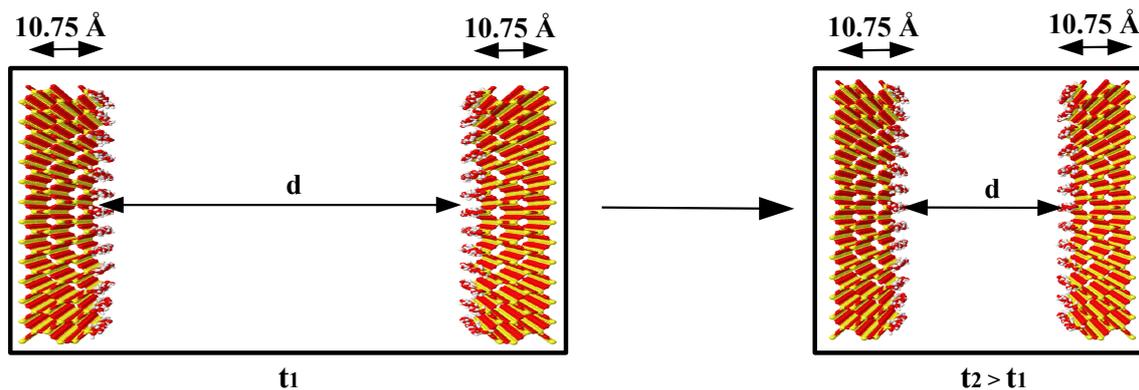


Abbildung 4.1: Illustration zweier planarer, unendlich ausgedehnter Silicaoberflächen, deren Abstand d mit der Zeit variiert wird. Während der Variation des Abstandes d wird die jeweilige potentielle Energie gemessen und anschließend als Potentialkurve aufgetragen.

Für eine Konsistenzprüfung wird zunächst eine Simulation mit den in (Hojdis, 2013) beschriebenen Parametern durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung 4.2 zu finden. Hierbei zeigt sich, dass die Simulationsergebnisse von (Hojdis, 2013) reproduziert werden können. Allerdings wirft die Abbildung 4.2 zwei Fragen auf. Die erste Frage ist, warum bei großen Abständen ($> 1.5 \text{ nm}$) der Verlauf der potentiellen Energie nicht horizontal ist, sondern eine Steigung aufweist. Es wäre zu erwarten, dass bei großen Abständen die Wechselwirkungen zwischen den Platten sehr schwach sind und somit die potentielle Energie Null ist. Als zweite Frage stellt sich, warum die potentielle Energie im Bereich ab 0.5 nm nicht glatt verläuft, sondern eine Wellenstruktur aufweist. Die Ursachen für beide Effekte werden nun genauer untersucht und behoben.

Zunächst wird oben in Abbildung 4.3 die potentielle Energie als Summe ihrer wichtigsten Komponenten dargestellt. Hierzu gehören die Beiträge der Coulomb-, Lennard-Jones, Winkel-, Torsion- und Dispersionskorrektur-Energie. Es wird deutlich, dass die Ursache für die nicht Null werdenden Wechselwirkungen bei großen Abständen in einer der besagten Energien zu finden ist. Bei anschließender separater Betrachtung der Dispersionskorrektur Energie unten in Abbildung 4.3 zeigt sich, dass diese die Ursache für die nicht Null werdende potentielle Energie bei großen Abständen ist.

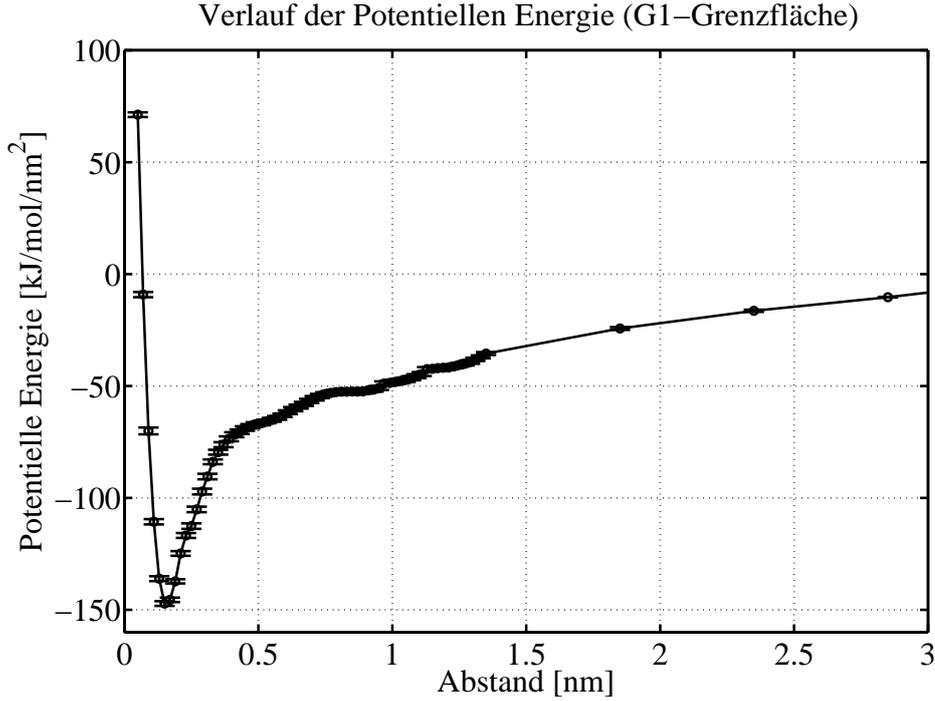


Abbildung 4.2: Reproduktion des in (Hojdis, 2013) beschriebenen Verlaufs der potentiellen Energie der G1-Grenzfläche in Abhängigkeit des Abstandes zwischen zwei Silicaoberflächen.

Der Grund für das hervorgerufene Artefakt ist in der Formel für die Dispersionskorrektur Energie,

$$V_{Disp.kor.} = -\frac{8}{3}\pi\rho\epsilon\sigma^6 \frac{1}{r_{cut}^3} \quad (4.1)$$

zu finden, deren entsprechende Herleitung in Kapitel 3.4 beschrieben wird. Wie in Gleichung 4.1 zu sehen, geht bei der Berechnung der Dispersionskorrektur unter anderem die Dichte ρ des Systems ein. Allerdings hängt ρ wiederum von dem Volumen ($\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L_x \cdot L_y \cdot L_z}$) der Simulationsbox ab und verringert sich mit abnehmendem Abstand der Silicaoberflächen. Daher kommt es zu dem in Abbildung 4.2 beobachteten $-\frac{1}{L_z}$ Abfall der Dispersionskorrektur Energie. Außerdem wird bei der Herleitung obiger Formel in (Hentschke, Aydt und Fodi, 2004, S. 263) eine homogene Umgebung der Abschneidekugel angenommen, welche aufgrund der beiden Silicaoberflächen nicht gegeben ist.

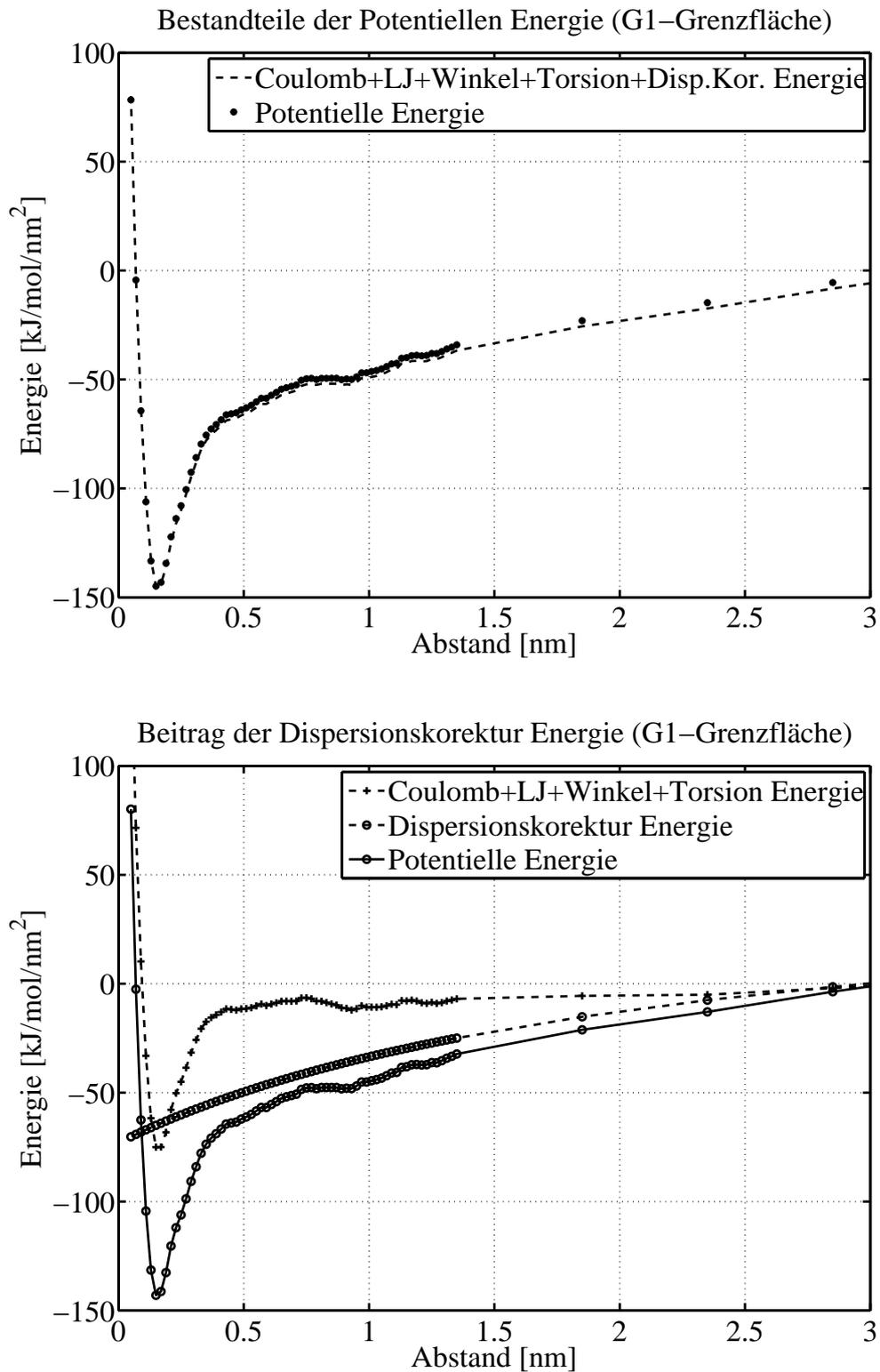


Abbildung 4.3: **Oben:** Zerlegung der potentiellen Energie in ihre Hauptbestandteile.
Unten: Beitrag der Dispersionkorrektur zur potentiellen Energie.

Unten in Abbildung 4.3 ist ebenfalls zu erkennen, dass das zweite Artefakt, welches die Wellenstruktur im Bereich ab 0.5 nm verursacht, von der Coulomb und oder Lennard-Jones Energie abhängt. Eine genauere Betrachtung zeigt hierbei, dass dieses Artefakt aufgrund eines zu gering gewählten Abschneideradius zustande kommt (Abbildung 4.4).

In Tabelle 4.1 sind sowohl die alten als auch die neuen Abschneidewerte zu finden, welche von nun an in dieser Arbeit verwendet werden. Schließlich wurde die in Kapitel 3.3 beschriebene Parametrisierung des Kraftfeldes durchgeführt. Unter Berücksichtigung dieser Verbesserungen ergibt sich für die G1-Grenzfläche der oben in Abbildung 4.5 aufgetragene Verlauf der potentiellen Energie. Dieser ist durch zwei Merkmale charakterisiert. Zum einen geht die potentielle Energie, wie bereits erwartet, bei großen Abständen der Silicaoberflächen gegen Null. Zum anderen bildet sich bei kleinen Abständen ein ausgeprägtes Minimum. Hierbei ist die Stelle des Minimums ein Indikator für den Gleichgewichtsabstand der Silicapartikel. Außerdem ist die Stärke des Silica-Silica Kontaktes proportional zu der Minimumstiefe und antiproportional zur Minimumsbreite. Mit anderen Worten, je steiler die Steigung am Rand des Minimums ist, desto mehr Kraft muss aufgebracht werden, um den Silicakontakt aufzubrechen.

Simulationsparameter	Alt	Neu
rlist	0.9 nm	1.3 nm
coulombtype	PME	PME
rcoulomb-switch	0 nm	0 nm
rcoulomb	0.9 nm	1.3 nm
vdw-type	Cut-off	shift
rvdw-switch	0 nm	1.1 nm
rvdw	0.9 nm	1.2 nm

Tabelle 4.1: Alte und neue Abschneidewerte für die Wechselwirkungsberechnung.

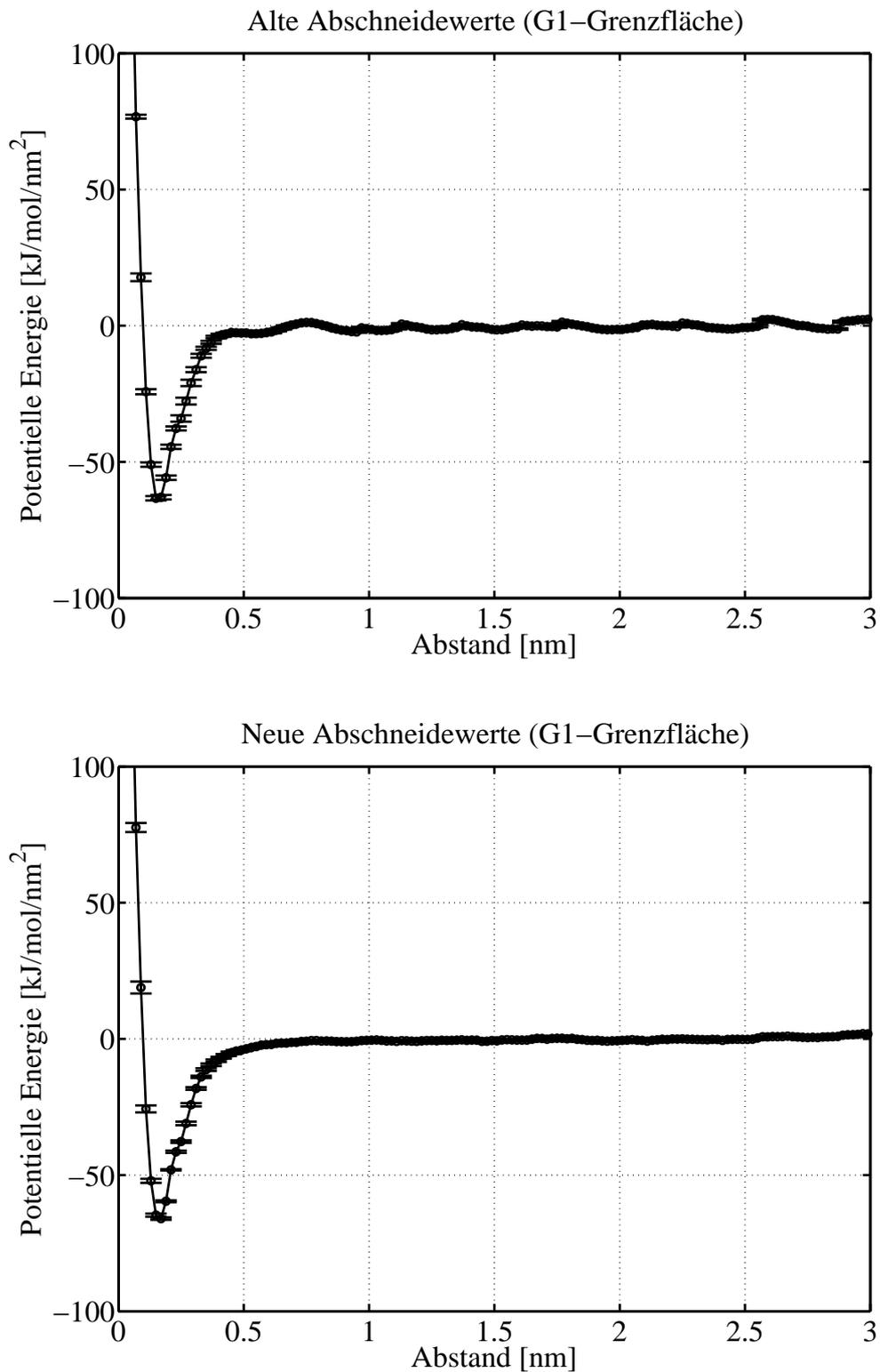


Abbildung 4.4: **Oben:** Verlauf der potentiellen Energie mit alten Abschneidewerten. **Unten:** Verlauf der potentiellen Energie mit neuen Abschneidewerten.

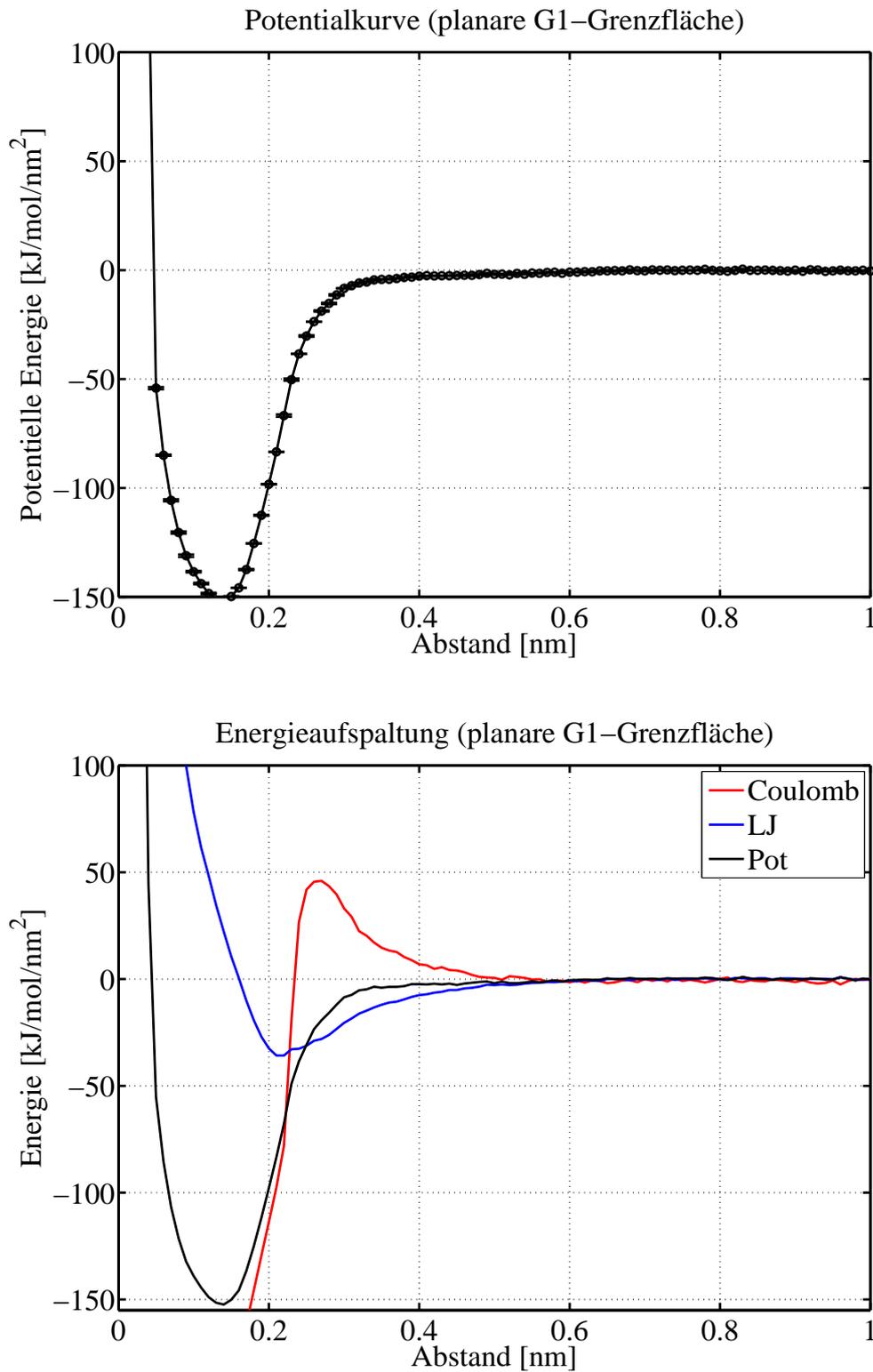


Abbildung 4.5: **Oben:** Endgültiger Verlauf der potentiellen Energie im Falle der planaren G1-Grenzfläche.

Unten: Aufteilung der potentiellen Energie in Lennard-Jones- und Coulomb-Energie.

Bisher wurde gezeigt, dass sich die Potentialkurve als Summe aus Lennard-Jones und Coulomb-Wechselwirkung zusammensetzt. Für ein detaillierteres Verständnis wurden daher unten in Abbildung 4.5 die entsprechenden Wechselwirkungen getrennt voneinander aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass die Coulomb Energie den größten Einfluss auf die Tiefe des Minimums der potentiellen Energie und somit auch auf die benötigte Kraft, den Silica-Silica Kontakt aufzubrechen, hat. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, wie wichtig es ist, die Partialladungen der Atome möglichst genau zu parametrisieren.

Ferner kommt es bei der Coulomb-Energie zu einem Maximum, welches sich mittels der Betrachtung eines sich verringernden Abstandes verstehen lässt. Zunächst ist bei großen Abständen die Coulomb-Wechselwirkung geringer. Kommen sich die Silicaoberflächen nun näher, so wird zunächst die Wechselwirkung zwischen den jeweiligen positiv geladenen Wasserstoffatomen der Oberflächen stärker, da diese die oberste Schicht der Silicaoberflächen darstellen. Da die Ladungen auf beiden Silicaoberflächen identisch sind, kommt es somit zunächst zu einer Abstoßung, welche einer Erhöhung der Coulomb-Energie entspricht. Werden die Silicaoberflächen noch weiter aufeinander zu bewegt, so verstärkt sich die Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Sauerstoffatomen der einen Oberfläche und den positiv geladenen Wasserstoffatomen der anderen Oberfläche und es kommt zu einer Anziehung, welche einem Abfall der Coulomb-Energie entspricht.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde lediglich die Potentialkurve zwischen den beiden Silicaoberflächen betrachtet. Dabei wurde die Tiefe und Breite des auftretenden Minimums als Maß für die benötigte Kraft, den Silica-Silica Kontakt aufzubrechen, interpretiert. Um mittels einer MD Simulation eine Kraftkurve zwischen den beiden Silicaoberflächen zu erhalten, wurden in Kapitel 3.7 zwei Methoden zur Kraftbestimmung diskutiert. Zunächst befassen wir uns nun mit der ersten Methode, welche darauf basiert, die Kraft aus der negativen Ableitung der Freien Energie zu erhalten. Hierfür wird im Fall der G1-Grenzfläche angenommen, dass sowohl entropische als auch kinetische Anteile der Freien Energie als konstant betrachtet werden können und somit ausschließlich der Anteil der potentiellen Energie berücksichtigt werden

muss. In Abbildung 4.6 ist die erhaltene Kraftkurve zwischen den beiden planaren Silicaoberflächen zu finden.

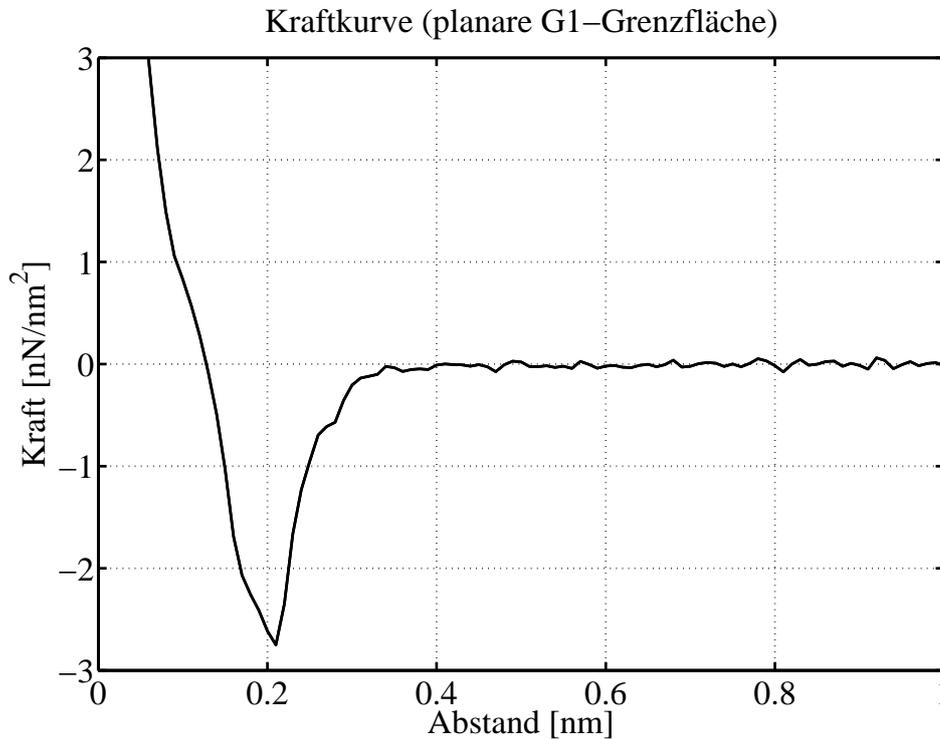


Abbildung 4.6: Kraftkurve als negative Ableitung der Potentialkurve für zwei planare, unendlich ausgedehnte Silicaoberflächen .

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben markiert die Nullstelle der Kraftkurve den Gleichgewichtsabstand zwischen den beiden planaren Silicaoberflächen, bei welchem sich die auf die Oberflächen wirkenden Kräfte neutralisieren. Darüber hinaus lässt sich die maximale Kraft zwischen den beiden Silicaoberflächen an der Tiefe des Minimums der Kraftkurve ablesen. Schließlich lässt sich mit dem in Kapitel 2.6 beschriebenen *Jump-In-Jump-Out*-Modell die Tiefe des Minimums in direkten Bezug zum makroskopischen Speichermodul μ' setzen. Hierauf wird besonders in Abschnitt 4.2 über die Silica-Silan-Silica Grenzfläche eingegangen.

4.1.2 Sphärische Silicapartikel

Die nächste Fragestellung ist nun, wie sich die Kraftkurve ändert, wenn man von planaren Silicaoberflächen zu sphärischen Silicapartikeln übergeht. Dafür wurden die MD Simulationen weiter verfeinert, indem die planaren Silicaoberflächen durch sphärische Silicapartikel ersetzt wurden, deren Erzeugung und Parametrisierung in Kapitel 3.2 beschrieben ist. In Abbildung 4.7 ist zur Illustration die neue Simulationstopologie skizziert.

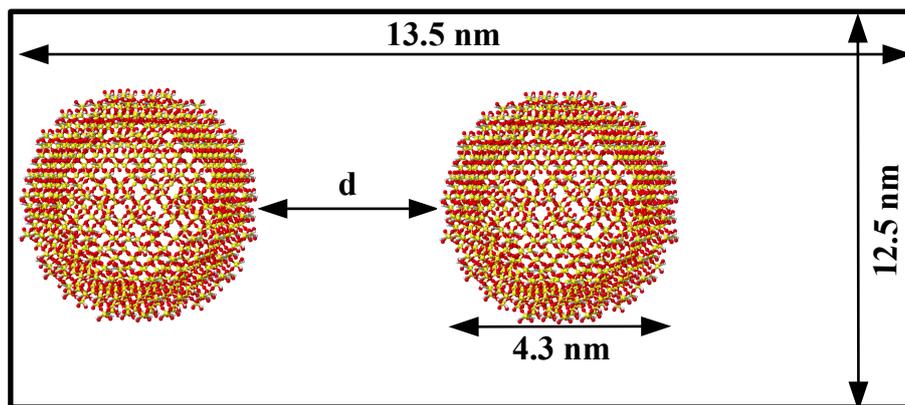


Abbildung 4.7: Illustration zweier sphärischer Silicapartikel mit einem jeweiligen Durchmesser von 4.3 nm, deren Abstand mit der Zeit variiert wird. Während der beschriebenen Verschiebung wird die Potentialkurve zwischen den beiden Silicapartikeln aufgenommen.

In Abbildung 4.8 sind die Potential- und Kraftkurve aufgetragen, die mit den in Kapitel 3.6 und 3.7 beschriebenen Methoden aufgenommen wurden. Hieran zeigt sich, dass auch im Fall sphärischer Silicapartikel glatte Kurven mittels der MD Simulation aufgenommen werden können, deren prinzipieller Verlauf der Situation planarer Silicaoberflächen entspricht. Allerdings sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass im Fall der Silicapartikel die absolute Kraft aufgetragen wurde und im Fall der planaren Silicaoberflächen die Kraft pro nm^2 .

Wie bereits beschrieben gibt das Minimum der Kraftkurve an, welche Kraft aufgebracht werden muss, um einen Silica-Silica Kontakt aufzubrechen. Da die wichtigste Einflussgröße hierfür die Coulomb Energie (siehe Abbildung 4.5 unten) ist, wird an dieser Stelle erneut deutlich, wie wichtig die Parametrisierung der Partialladungen ist. Um den Einfluss der Partialladungen auf die spätere Kraftkurve zu untersuchen, sind in Abbildung 4.9 sowohl die Potentialkurven als auch Kraftkurven für

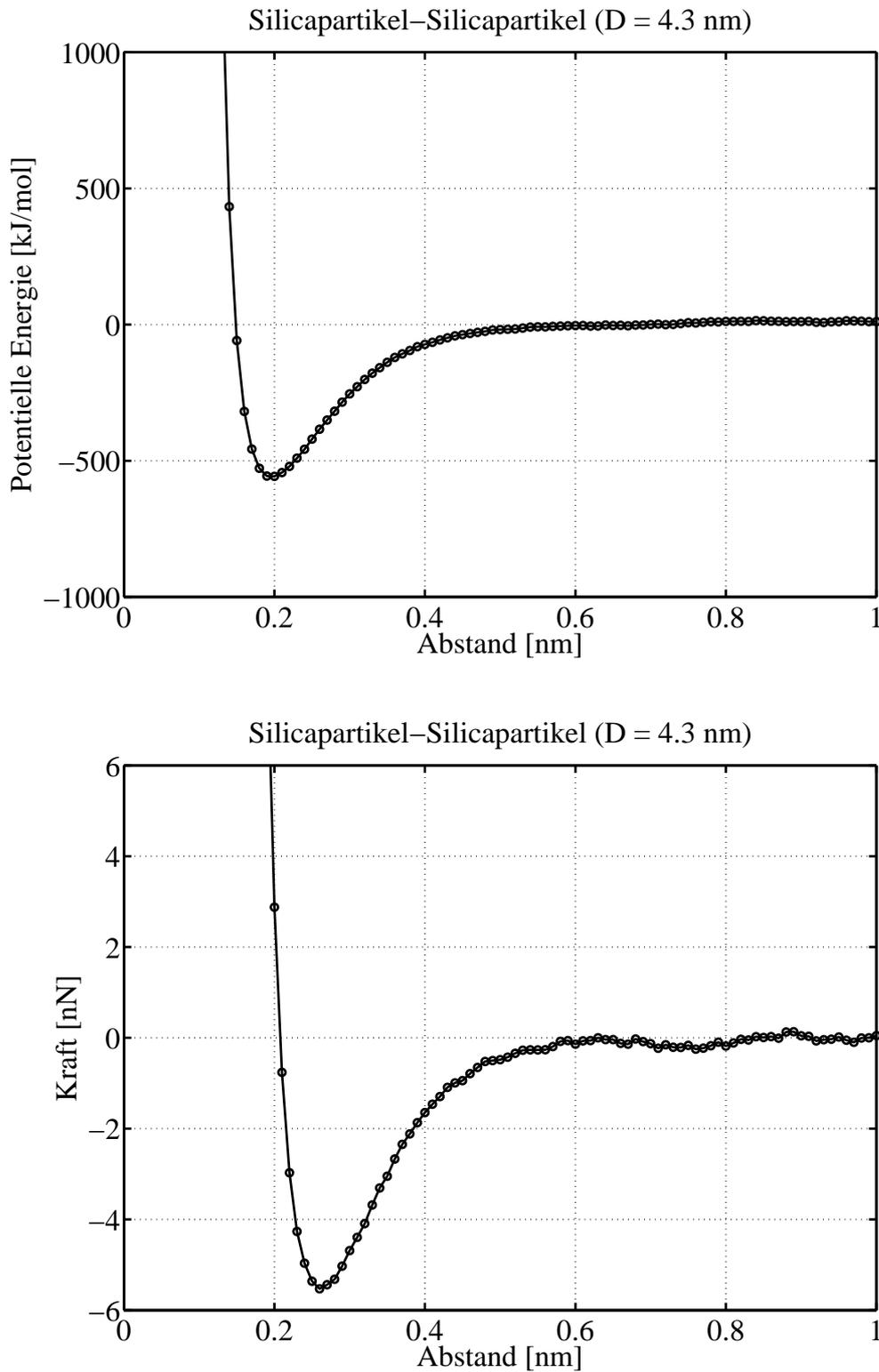


Abbildung 4.8: **Oben:** Potentialkurve für zwei sphärische Silicapartikel mit einem Durchmesser von 4.3 nm.

Unten: Kraftkurve für zwei sphärische Silicapartikel mit einem Durchmesser von 4.3 nm.

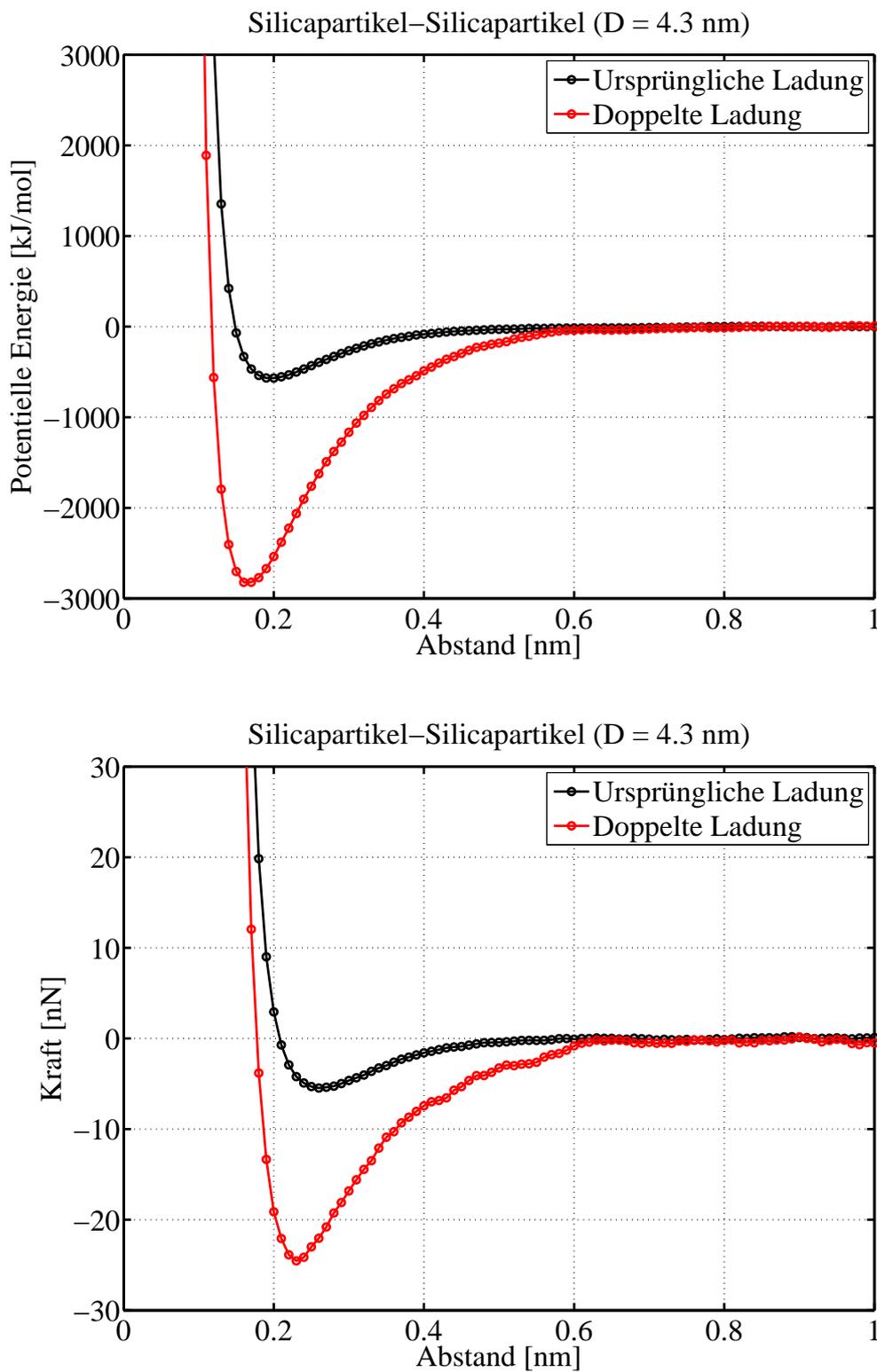


Abbildung 4.9: **Oben:** Potentialkurve für zwei sphärische Silicapartikel mit unterschiedlichem Ladungsfaktor.

Unten: Kraftkurve für zwei sphärische Silicapartikel mit unterschiedlichem Ladungsfaktor.

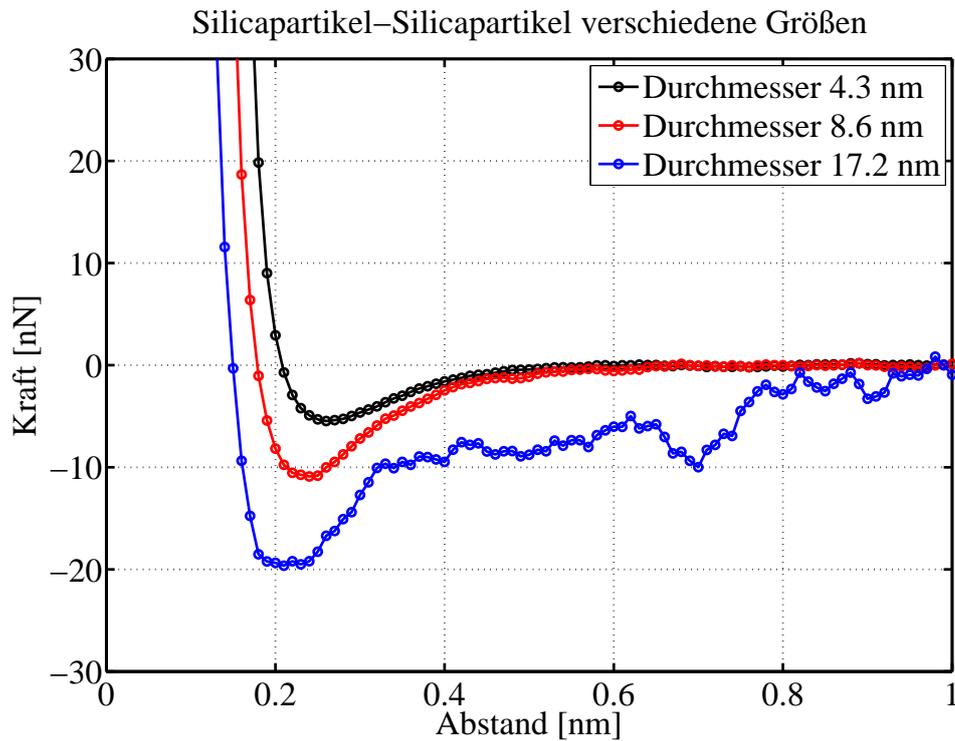
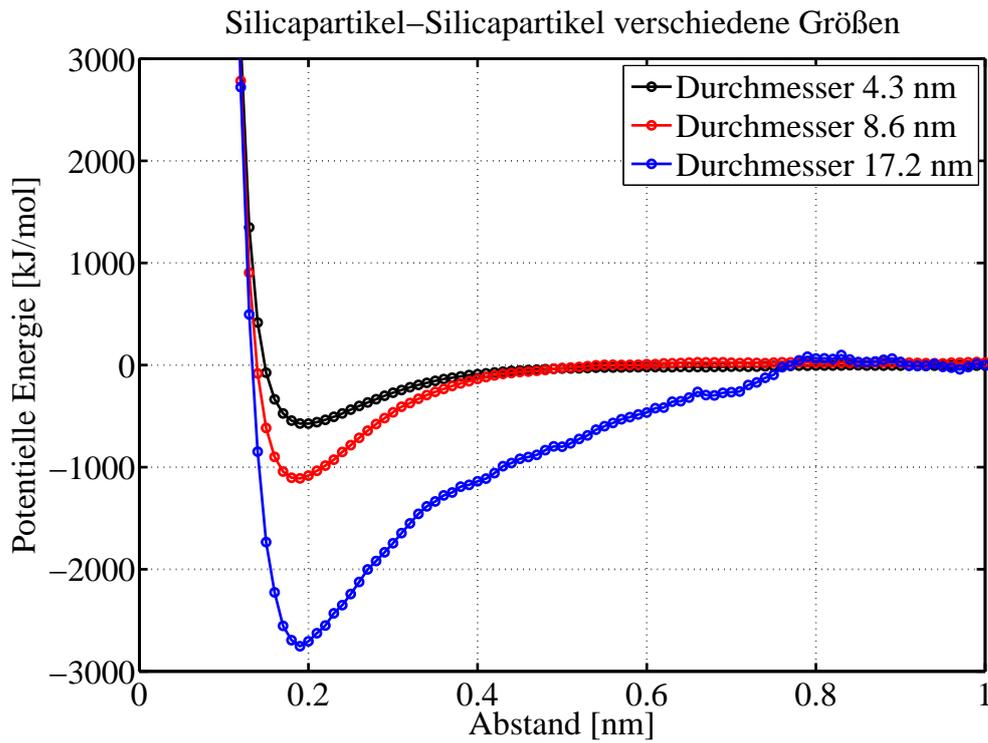


Abbildung 4.10: **Oben:** Potentialkurve für zwei sphärische Silicapartikel mit unterschiedlichen Durchmesser.

Unten: Kraftkurve für zwei sphärische Silicapartikel mit unterschiedlichen Durchmesser.

verschiedene Ladungsfaktoren aufgetragen. Ladungsfaktor bedeutet hierbei, dass die in Kapitel 3.3 bestimmten Partiaalladungen jeweils mit der gleichen Zahl multipliziert wurden und somit das gesamte System weiterhin ungeladen bleibt. In Abbildung 4.9 zeigt sich, dass eine Verdopplung der Ladung eine deutliche Vertiefung des Kraftminimums hervorruft, was einer Verstärkung des Silica-Silica Kontakts entspricht. Somit ist es möglich, die Stärke des Silica-Silica Kontaktes zu parametrisieren.

Darüber hinaus ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Kraftkurve von Interesse, da in der Industrie unterschiedlich große Silicapartikel verwendet werden. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode unterschiedlich große Silicapartikel erzeugt und anschließend erneut mittels MD Simulationen die Potential- und Kraftkurven bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit steigendem Partikeldurchmesser sowohl das Minimum der Potential- als auch der Kraftkurve ausgeprägter wird. Die Partikelgröße hat somit einen direkten Einfluss auf die notwendige Kraft einen Kontakt aufzubrechen.

Dies lässt sich damit erklären, dass eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers zu einer Steigerung der Atomanzahl und somit zu einer Erhöhung der Wechselwirkungszentren führt. Im Grenzwert für unendlich große Silicapartikel sollte theoretisch das Ergebnis der unendlich ausgedehnten planaren Silicaoberflächen erhalten werden. Ermessen lässt sich dies, indem die Wechselwirkungsoberfläche der Silicapartikel abgeschätzt wird und die Ergebnisse auf diese normiert werden. Die Annahme hierfür ist, dass die Wechselwirkungsoberfläche eine Kugelkalotte mit Höhe h ist, wobei h in diesem Fall die Breite des Minimums der potentiellen Energie sei (Abbildung 4.11). Als Wechselwirkungsoberfläche der Silicapartikel ergibt sich damit:

$$A_{\text{Wechselwirkung}} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h \quad (4.2)$$

In Abbildung 4.12 sind die auf die jeweilige Wechselwirkungsoberfläche normierten Simulationsergebnisse und die Resultate der planaren Silicaoberflächen zu finden. Bei Betrachtung von Abbildung 4.12 wird sehr gut deutlich, dass der Einfluss der Silicagröße durch die Normierung heraus gerechnet werden kann.

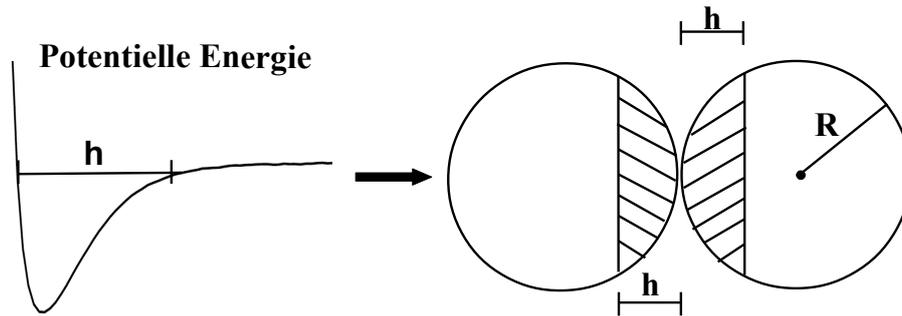


Abbildung 4.11: Zusammenhang zwischen Minimumbreite der potentiellen Energie und angenommener Wechselwirkungsfläche der Silicapartikel.

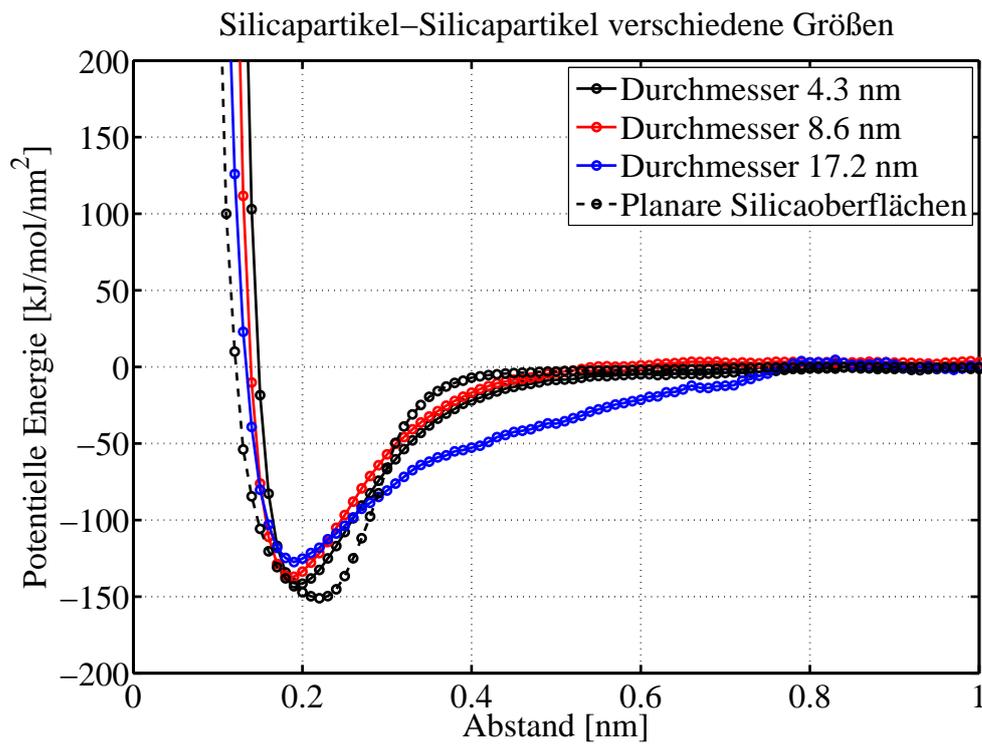


Abbildung 4.12: Auf die Wechselwirkungsfläche normierte Potentialkurven für unterschiedliche Partikelgrößen und die planaren, unendlich ausgedehnten Silicaoberflächen.

Außerdem ist zu erkennen, dass die Resultate bis auf eine horizontale Verschiebung ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der planaren Silicaoberflächen sind. Die besagte Verschiebung der potentiellen Energie im Fall der planaren Silicaoberflächen ist vermutlich damit zu erklären, dass es hierbei wie oben bereits beschrieben schwierig ist, den genauen Abstand der Oberflächen zu bestimmen. Außerdem rührt der lineare Anstieg im Fall des größten Silicapartikels wahrscheinlich daher, dass die Simulationszeit in diesem Fall aufgrund der Größe der Partikel auf Kosten der Genauigkeit herunter gesetzt werden musste. Das Skalierungsverhalten in Abbildung 4.12 belegt somit, dass es möglich ist, sowohl die Simulationsergebnisse von kleinen Silicapartikeln auf größere zu übertragen als auch die Ergebnisse der planaren Silicaoberflächen auf sphärische Partikel umzurechnen, wie es in Kapitel 4.2 gemacht wird.

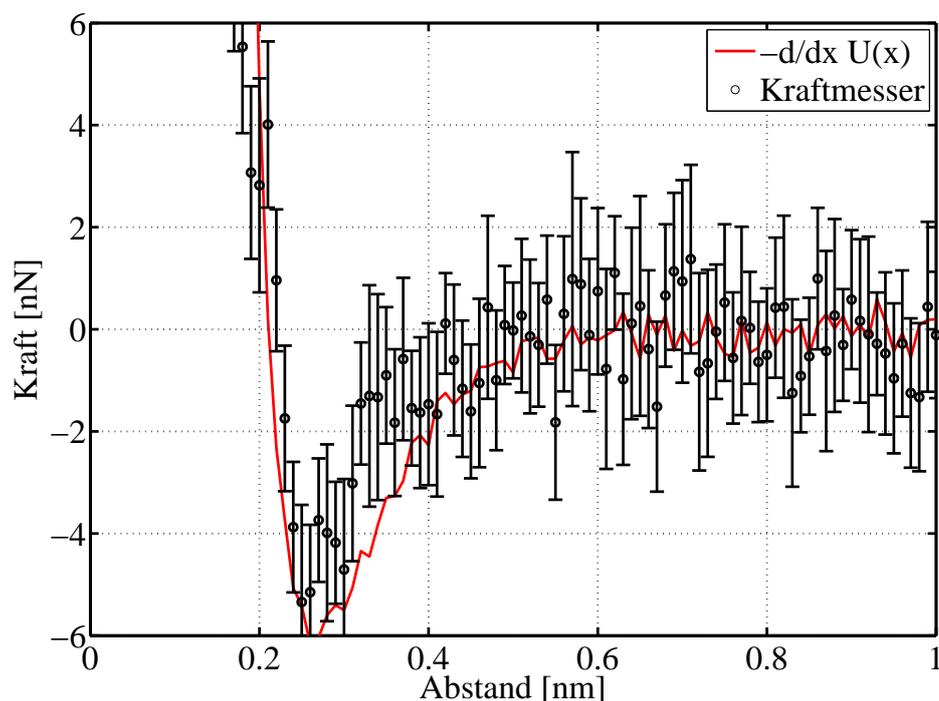


Abbildung 4.13: Vergleich der in Kapitel 3.7 eingeführten Methoden zur Messung der Kraft für den Fall zweier sphärischer Silicapartikel mit einem Durchmesser von 4.3 nm. Die Fehlerbalken für den Kraftmesser ergeben sich durch die Standardabweichung der Mittelung der Daten mit einer Binbreite von 0.1 nm

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird sich zeigen, dass die bisherige Methode die Kraftkurve aus der negativen Ableitung der potentiellen Energie zu berechnen, nicht in der Lage ist, entropische Kräfte zu berücksichtigen. Daher wurde der im zweiten Teil von Kapitel 3.7 beschriebene Kraftmesser entwickelt, dessen Funktionsweise nun für den Fall des Silica-Silica Kontaktes überprüft wird. Der Silica-Silica Kontakt bietet sich hierfür an, da keine langen Moleküle vorhanden sind und somit entropische Effekte vernachlässigt werden können. Beide Methoden zur Kraftmessung sollten somit ähnliche Ergebnisse liefern. In Abbildung 4.13 sind die erhaltenen Ergebnisse für beide Methoden aufgetragen. Hierbei ergeben sich die Fehlerbalken für den Kraftmesser über die Standardabweichung der Mittelung der Daten mit einer Binbreite von 0.1 nm.

Es wird deutlich, dass der Kraftmesser in der Lage ist, die gleichen Ergebnisse wie die vorher verwendete Methode zur Kraftbestimmung zu liefern. Daher wird der Kraftmesser im weiteren Verlauf immer dann verwendet, wenn entropische Kräfte nicht vernachlässigt werden können, wie beispielsweise bei der Simulation langer Polymerketten.

4.2 Silica-Silan-Silica Grenzfläche

Nachdem im vorherigen Kapitel der nackte Silica-Silica Kontakt (G1-Grenzfläche) untersucht wurde, beschäftigt sich dieses Kapitel mit dem Silica-Silan-Silica Kontakt (G2-Grenzfläche). Die Gründe für die Verwendung von Silanen in mit Silica gefüllten Elastomeren werden in Kapitel 2.3 beschrieben. Zusammenfassend ist zu sagen, dass Silane zwei Aufgaben erfüllen. Die erste Aufgabe der Silane ist es, die Silicapartikel voneinander abzuschirmen (Hydrophobisierung) und somit für eine bessere Dispersion der Silicapartikel im Elastomer zu sorgen. Des Weiteren erfüllen bestimmte Sorten von Silanen als zweite Aufgabe, die unorganischen Silicapartikel mit dem organischen Polymer zu verbinden (Plueddemann, 1982, S. 1). Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings ausschließlich der erste Aspekt der Hydrophobisierung untersucht.

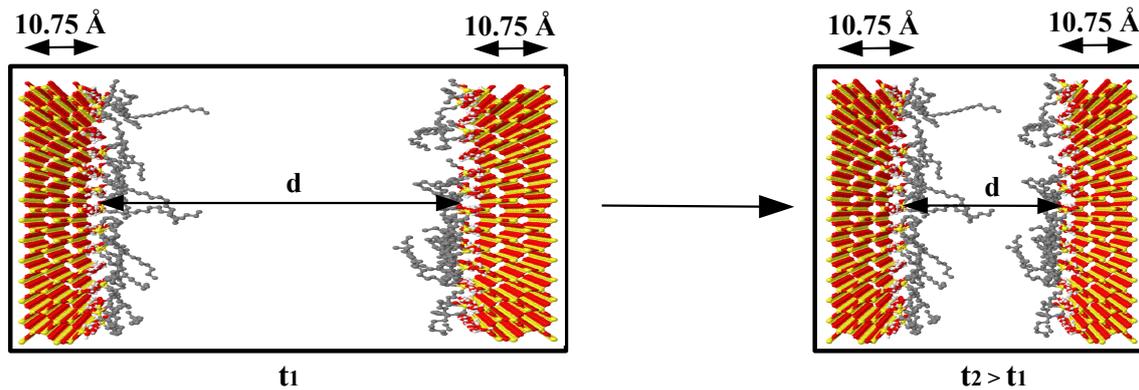


Abbildung 4.14: Illustration zweier unendlich ausgedehnter planarer Silicaoberflächen mit zufällig eingepflanzten Silanen. Erneut wird der Abstand d mit der Zeit variiert. Während der Variation des Abstandes d wird die jeweilige potentielle Energie gemessen und anschließend als Potentialkurve aufgetragen.

Für die MD Simulationen werden die planaren, unendlich ausgedehnten Silicaoberflächen aus dem vorherigen Kapitel verwendet, welche mit unterschiedlichen Silanen und Silankonzentrationen nach dem Anbindungsmodell von (Deschler, Kleinschmit und Panster, 1986) besetzt werden (Abbildung 4.14). Anschließend werden erneut die Potential- und Kraftkurven mittels MD Simulationen aufgenommen, wobei das besondere Augenmerk auf der Form und Lage des auftretenden Minimums der potentiellen Energie in Abhängigkeit von der Silansorte und der Silcakonzentration liegt. Dieses Minimum ist ein Indikator dafür, dass die beiden Silicaoberflächen einen bestimmten Abstand zueinander bevorzugen und dort im Gleichgewicht sind. Wie stabil dieses Gleichgewicht ist, hängt wie bereits im vorherigen Kapitel von der Tiefe und der Breite des Minimums ab. Je schmaler und je tiefer das Minimum ist, desto stärker ist die Kraft, welche aufgebracht werden muss, um den Silica-Silica Kontakt aufzubrechen.

Aufgrund der Vielzahl an untersuchten Silansorten wird das Prozedere im Folgenden anhand eines Alkylsilans mit einem Spacer aus 8 Kohlenstoffatomen (AS08) detailliert beschrieben und die Ergebnisse der anderen Silane am Ende zusammengefasst. In Abbildung 4.15 ist eine Konzentrationsstudie des AS08 zu finden, wobei die jeweiligen Konzentrationen um 0.5 nm auf der Abszisse verschoben sind. Dies hat den Vorteil, dass in einer Grafik mehrere Konzentrationen aufgetragen werden können. Hierbei zeigt sich, dass die Tiefe des Minimums mit zunehmender Silankon-

zentration verringert wird, bis es ab einer Konzentration von ca. $0.052 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ nahezu verschwunden ist. Dies spricht dafür, dass die hinzugefügten Silane zu einer Abschirmung der Silicaoberflächen führen. Je mehr Silane also vorhanden sind, desto größer ist auch der Abschirmungseffekt und desto leichter lässt sich der Silica-Silica Kontakt aufbrechen.

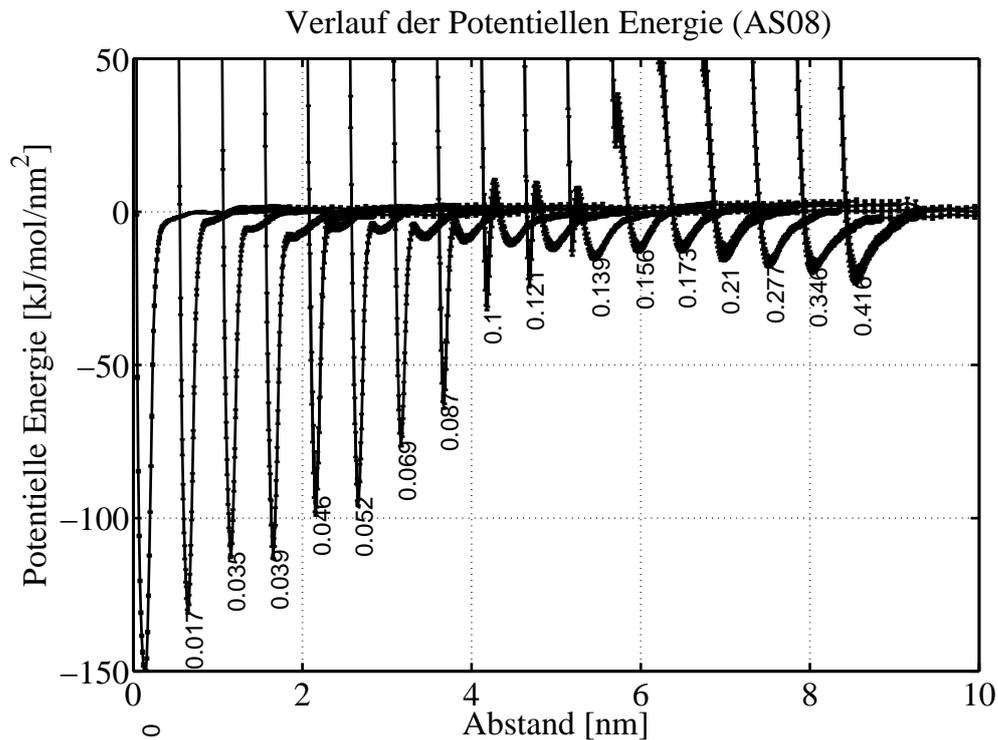


Abbildung 4.15: Verlauf der potentiellen Energie des AS08 in Abhängigkeit des Abstandes und der Silankonzentration.

Vergleicht man allerdings die erhaltenen Resultate mit denen von (Hojdis, 2013), so fällt auf, dass die Hydrophobisierung bei (Hojdis, 2013) erst bei einer größeren Konzentration von ca. $0.2 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ auftritt. Dies ist zum einen auf den Effekt der Langreichweitenkorrektur zurückzuführen, welche im vorherigen Kapitel über die G1-Grenzfläche diskutiert wurde, und zum anderen auf die unterschiedlichen Kraftfeldparameter. Um die Genauigkeit des Kraftfeldes weiter zu verbessern, werden die Kraftfeldparameter im nächsten Abschnitt detailliert analysiert.

4.2.1 Parametrisierung der Wechselwirkung

Ein ausführlicher Vergleich der unterschiedlichen Kraftfeldparameterwerte hat gezeigt, dass der Verlauf der potentiellen Energie eine hohe Abhängigkeit von den Lennard-Jones Parametern der Wasserstoffatome der OH-Gruppen aufweist. Insbesondere ist der σ Parameter der Wasserstoffatome ausschlaggebend für die benötigte Silankonzentration, um das Minimum abzuschirmen. In Abbildung 4.16 sind die Verläufe der potentiellen Energie bei einer konstanten Silankonzentration von $0.087 \frac{\text{Silane}}{\text{nm}^2}$ und variablem σ_H dargestellt.

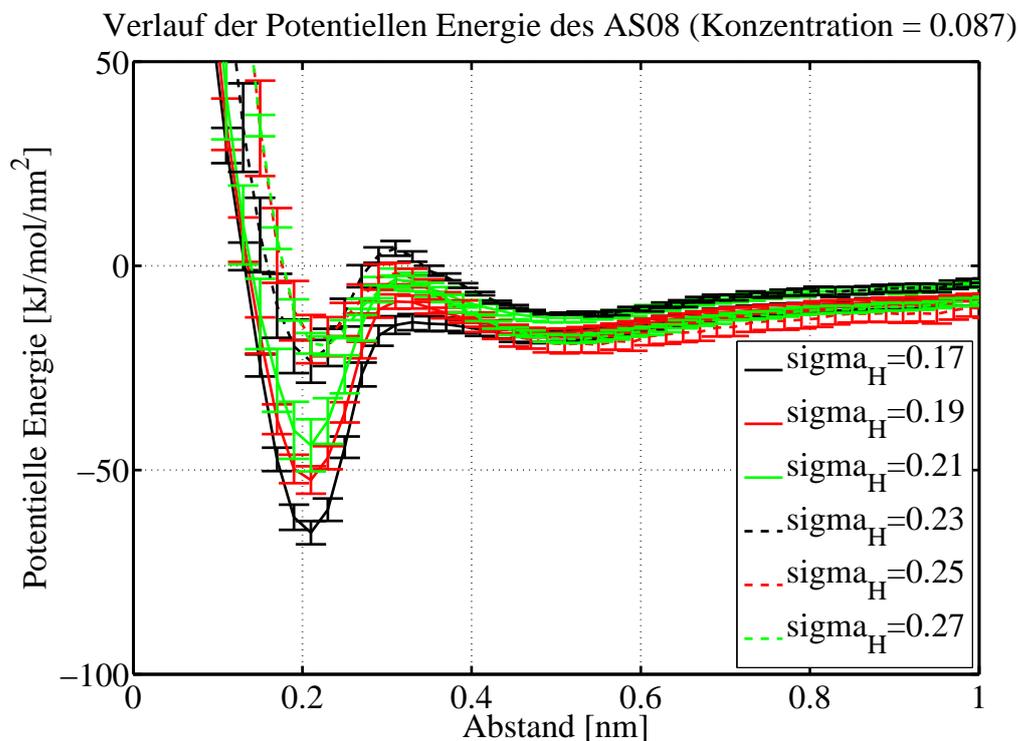


Abbildung 4.16: Verlauf der potentiellen Energie des AS08 bei einer Konzentration von 0.087 in Abhängigkeit von σ_H .

Aufgrund dieser beschriebenen Abhängigkeit wird der σ_H Parameter der Wasserstoffatome nun möglichst präzise bestimmt. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass die Wechselwirkung zwischen den OH-Gruppen und den Kohlenstoffatomen der Silane ausschlaggebend für die Abschirmung der Silicaoberflächen ist. Diese Annahme liegt darin begründet, dass die Abhängigkeit von σ_H erst bei der Verwendung von Silanen beobachtet wird und bei der G1-Grenzfläche nicht zu erkennen war.

Da die verwendeten Silane wiederum hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen bestehen, kommt somit lediglich die besagte Wechselwirkung zwischen den OH-Gruppen und den Kohlenstoffatomen der Silane in Frage.

Zur Bestimmung von σ_H bietet sich ein Testsystem an, welches auf der einen Seite aus einem Teil der Silicaoberfläche besteht und auf der anderen Seite aus Kohlenstoffatomen. Die einfachste Möglichkeit, dies zu realisieren wird in Abbildung 4.17 veranschaulicht. Hier wurde ein gesättigtes Siliziumatom, an welchem sich zwei OH-Gruppen befinden, als Ausschnitt der Silicaoberfläche verwendet und Methan als Kohlenstoffrepräsentant. Ziel ist nun die Bestimmung einer Potentialkurve dieser beiden Moleküle in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Silizium- und Kohlenstoffatom.

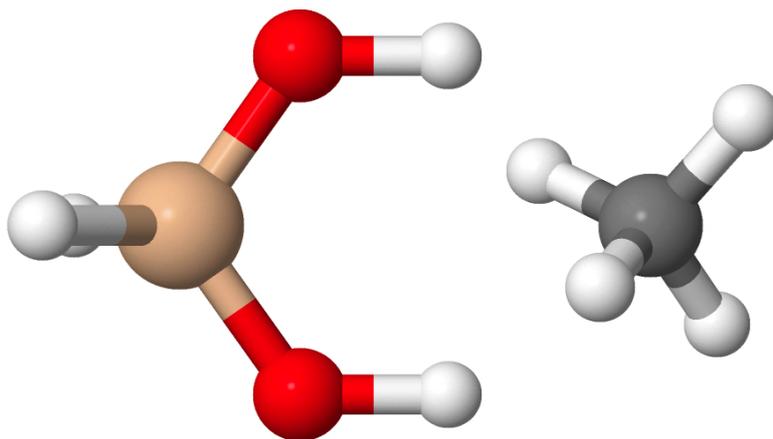


Abbildung 4.17: Testsystem zur Bestimmung von σ_H . Links ist ein Teil der Silicaoberfläche zu sehen, welche aus einem gesättigtem Siliziumatom mit zwei OH-Gruppen besteht und rechts ein Methanmolekül (Konfiguration 2).

Bei der Berechnung dieser Potentialkurve werden, ähnlich wie im Fall der Torsionen in Kapitel 3.3, einerseits quantenchemische Berechnungen mittels Spartan durchgeführt und andererseits Molekulardynamik Simulationen mittels *Gromacs*, welche auf phänomenologischen Kraftfeldern beruhen. Grundlage der quantenchemischen Berechnungen stellt erneut die Moller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung dar, welche in Kapitel 3.3 erläutert wird.

Bei der Molekulardynamik Simulation mittels *Gromacs* werden alle Atome eingefroren und für jeden Abstand zwischen Silizium- und Kohlenstoffatom wird eine Simulation mit einem Simulationsschritt zur Bestimmung der potentiellen Energie durchgeführt.

Da dem verwendeten Kraftfeld namens *IsoSil2015* ein *united atom* Modell zugrunde liegt, werden alle, sich an Kohlenstoffatomen befindenden Wasserstoffatome, nicht explizit generiert, sondern die Parameter der Kohlenstoffatome dementsprechend angepasst. Dies hat zur Folge, dass die verschiedenen Wasserstoffkonfigurationen des Methanmoleküls nicht berücksichtigt werden müssen. Anders ist dies im Fall der quantenchemischen Berechnungen, deren Ergebnisse von den Wasserstoffkonfigurationen abhängen. Um dies zu berücksichtigen, wurden 10 zufällige Wasserstoffkonfigurationen des Methanmoleküls erzeugt, deren Koordinaten in Tabelle 4.2 zu finden sind.

Silica	X	Y	Z
Si	-3.500	0.000	0.000
O1	-2.605	1.266	0.000
H1	-1.505	1.266	0.000
O2	-2.605	1.266	0.000
H2	-1.505	-1.266	0.000
H3	-4.395	0.000	1.266
H4	-4.395	0.000	-1.266
Methan	X	Y	Z
C	0.000	0.000	0.000
H5	0.000	0.000	-1.090
H6	1.028	0.000	0.363
H7	-0.514	-0.890	0.363
H8	-0.514	0.890	0.363

Konfiguration	α [°]	β [°]	γ [°]
1	0.000	0.000	0.000
2	77.001	171.085	312.090
3	79.469	129.603	266.253
4	87.892	284.072	116.769
5	92.934	154.928	15.871
6	77.001	158.709	221.276
7	154.183	87.433	50.592
8	202.655	67.724	195.550
9	226.376	139.401	116.769
10	315.356	239.267	114.190

Tabelle 4.2: **Links:** Ausgangskordinaten der beiden Moleküle.

Rechts: Eulerwinkel der jeweiligen Methan Konfigurationen.

Die zufälligen Orientierungen der Wasserstoffatome wurden hierbei mittels X-Konvention der Eulerwinkel generiert.

$$M = \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & \sin(\alpha)\cos(\gamma) + \cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & \sin(\beta)\sin(\gamma) \\ -\cos(\alpha)\sin(\gamma) - \sin(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) & -\sin(\alpha)\sin(\gamma) + \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) & \sin(\beta)\cos(\gamma) \\ \sin(\alpha)\sin(\beta) & -\cos(\alpha)\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

Dabei sind $\alpha, \beta, \gamma \in [0, 360]$ die entsprechenden Eulerwinkel und M die sich ergebende Drehmatrix. Anschließend werden für alle zehn Konfigurationen Potentialkurven aufgenommen und deren Mittelwert und Fehler bestimmt. In Abbildung 4.18 ist der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Quantenchemie und der Molekulardynamik Simulationen zu finden.

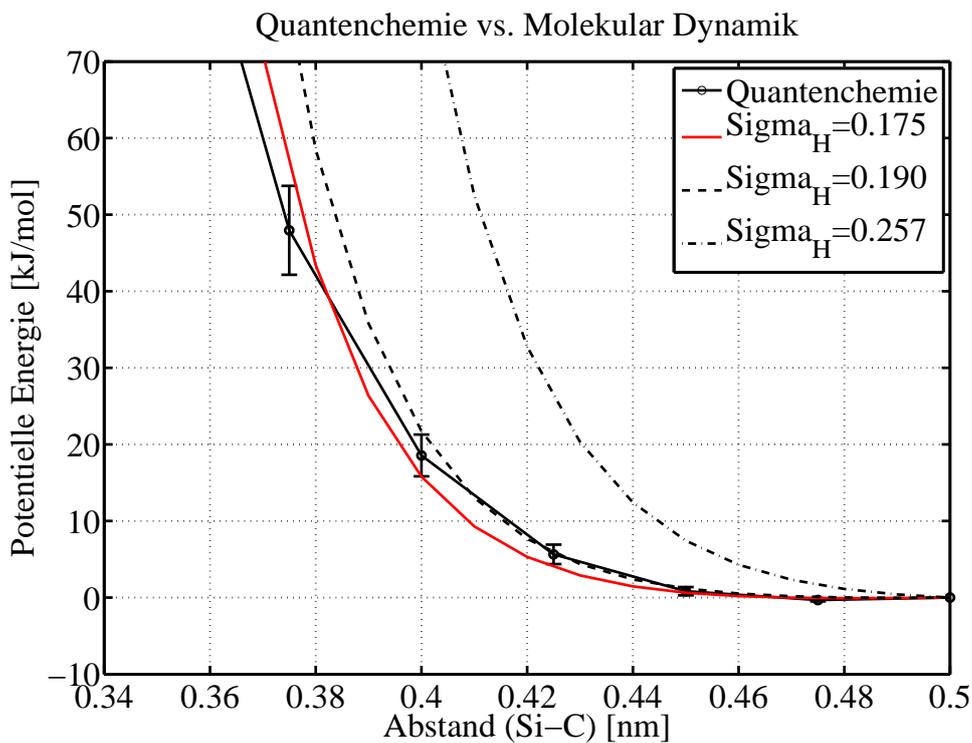


Abbildung 4.18: Vergleich der Ergebnisse der Quantenchemie und der Molekulardynamik Simulationen.

Hierbei zeigt sich, dass der mittels (Rappe, Casewit und Colwell, 1992) bestimmte Wert $\sigma_H^{UFF} = 0.257nm$ in unserem Fall für die Parametrisierung der Wasserstoffatome nicht gut geeignet ist, da er deutlich von den Ergebnissen der Quantenchemie abweicht. Als geeignetester Wert erweist sich $\sigma_H = 0.175nm$, der bei Energien bis ca. $E = 20k_B T \approx 50 \frac{kJ}{mol}$ zu einer bestmöglichen Übereinstimmung von Quantenchemie und Molekulardynamik führt.

Nach der beschriebenen Verbesserung der Parameter der Silicaoberflächen wurden Konzentrationsstudien für zehn unterschiedliche Silane durchgeführt, deren Strukturformeln im Anhang in Kapitel 6.2 zu finden sind. In Abbildung 4.19 sind beispielhaft die Ergebnisse für zwei Alkylsilane AS03 und AS08 aufgetragen. Es können zwei maßgebliche Effekte beobachtet werden.

Der für unsere Untersuchung wichtigste Effekt ist, dass sich die Tiefe des auftretenden Minimums der potentiellen Energie mit zunehmender Silankonzentration verringert. Des Weiteren verschiebt sich bei besagter Zunahme der Silankonzentration die Lage des Minimums hin zu größeren Abständen der Silicaoberflächen. Diese beiden Effekte sind erneut mit dem Abschirmungseffekt der Silane zu erklären. Es wird angenommen, dass jedes Silan ein gewisses Gebiet der Silicaoberfläche bedecken kann. Eine Zunahme der Silankonzentration führt somit dazu, dass ein immer größer werdender Bereich der Silicaoberflächen besetzt wird, bis die beiden Silicaoberflächen vollkommen voneinander abgeschirmt sind. Des Weiteren zeigt sich, dass die Hydrophobisierung unter der Verwendung von längeren Silanen bei kleineren Konzentrationen auftritt als im Fall von kürzeren Silanen. Dies ist ebenfalls mit der vorherigen Argumentation konsistent, da ein längeres Silan mehr Fläche bedeckt als ein kürzeres.

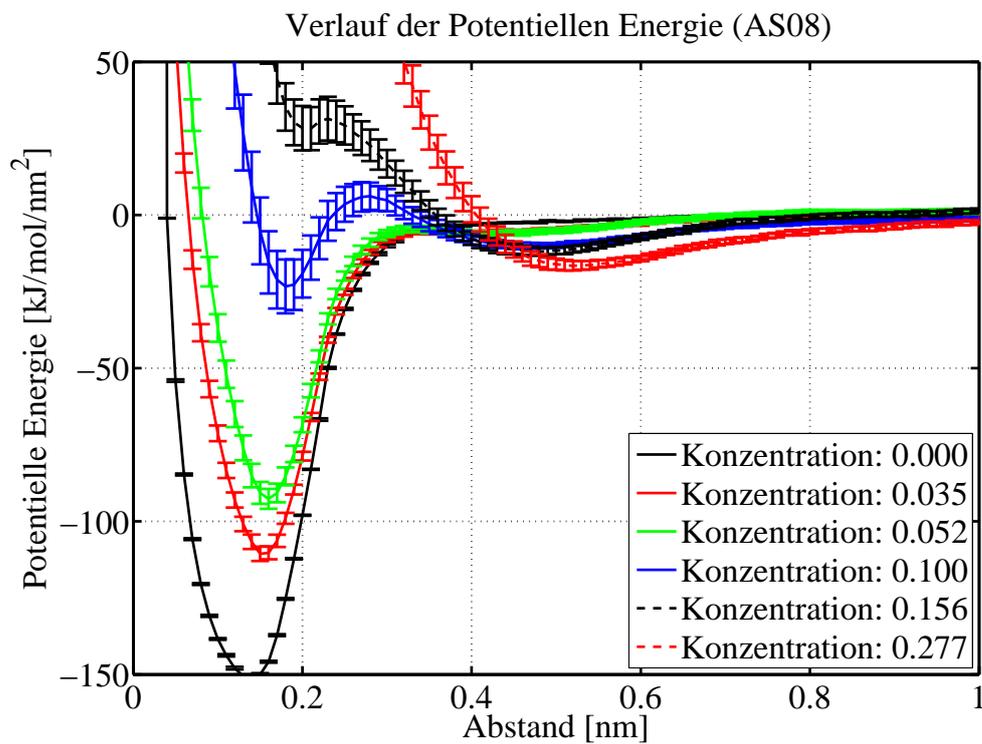
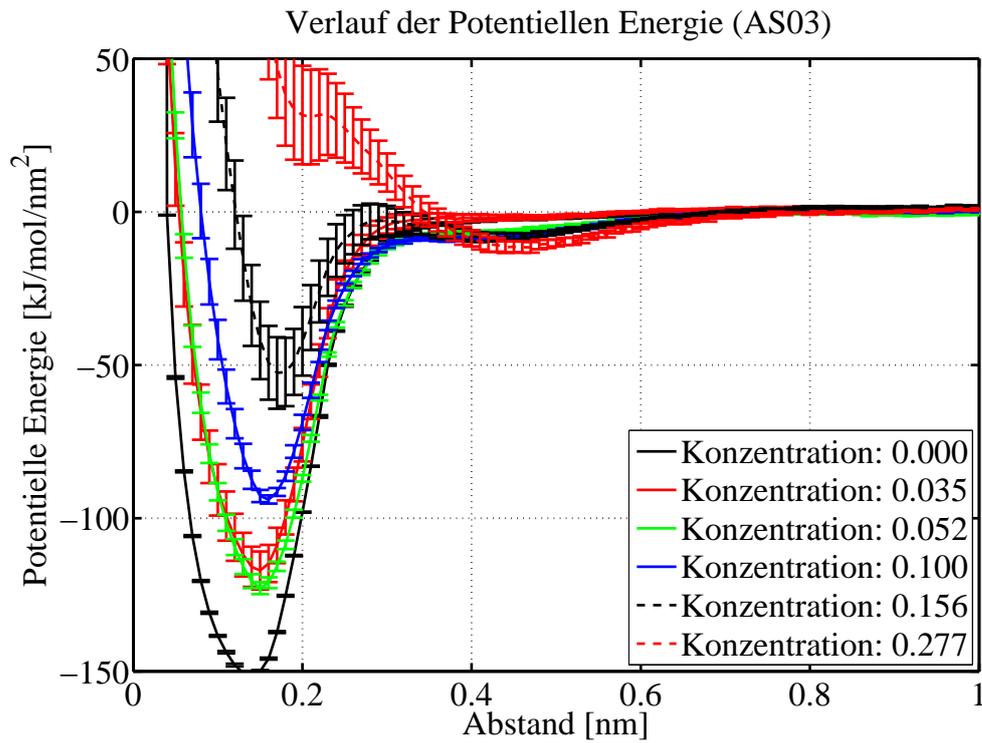


Abbildung 4.19: **Oben:** Verlauf der potentiellen Energie bei sechs ausgewählten Konzentrationen für das AS03.

Unten: Verlauf der potentiellen Energie bei sechs ausgewählten Konzentrationen für das AS08.

4.2.2 Einfluss der Silanverteilung und Temperatur

Im nächsten Abschnitt wird sowohl der Einfluss der Silanverteilung als auch der der Temperatur auf die Simulationsergebnisse untersucht. Hinsichtlich der Silanverteilung ist von Interesse, ob die Hydrophobisierung erst bei höheren Konzentrationen auftritt, wenn die einzelnen Silane in Clustern auf der Silicaoberfläche angeordnet werden und sich dadurch gegenseitig in ihrer Beweglichkeit einschränken (Abbildung 4.20).

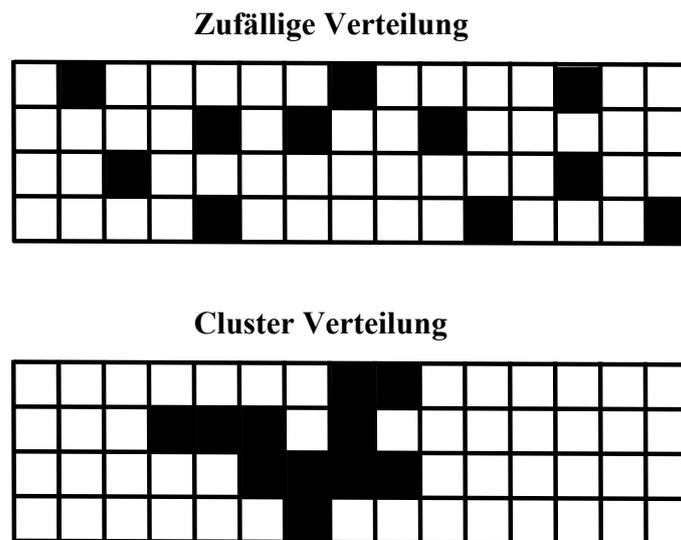


Abbildung 4.20: Illustration einer zufälligen Silanverteilung und einer Cluster Verteilung.

Dafür wurden für jede Silankonzentration zehn Simulationen mit einer jeweils zufälligen Silanverteilung durchgeführt und zehn Simulationen, bei denen die Silane in einem Cluster auf der Silicaoberfläche angeordnet waren. Hierbei wurde die Clustierung realisiert, indem jedes neue Silan zufällig als Nachbar eines bestehenden Silans eingepflanzt wurde. In Abbildung 4.21 sind die entsprechenden Simulationsergebnisse für zwei Alkylsilane (AS03 und AS16) zu finden. Die untersuchte Größe stellte die maximale Kraft zwischen den beiden Silicapartikeln dar. Bei Betrachtung von Abbildung 4.21 wird deutlich, dass die Verteilung der Silane im Rahmen der Fehler keinen Einfluss auf die späteren Simulationsergebnisse hat.

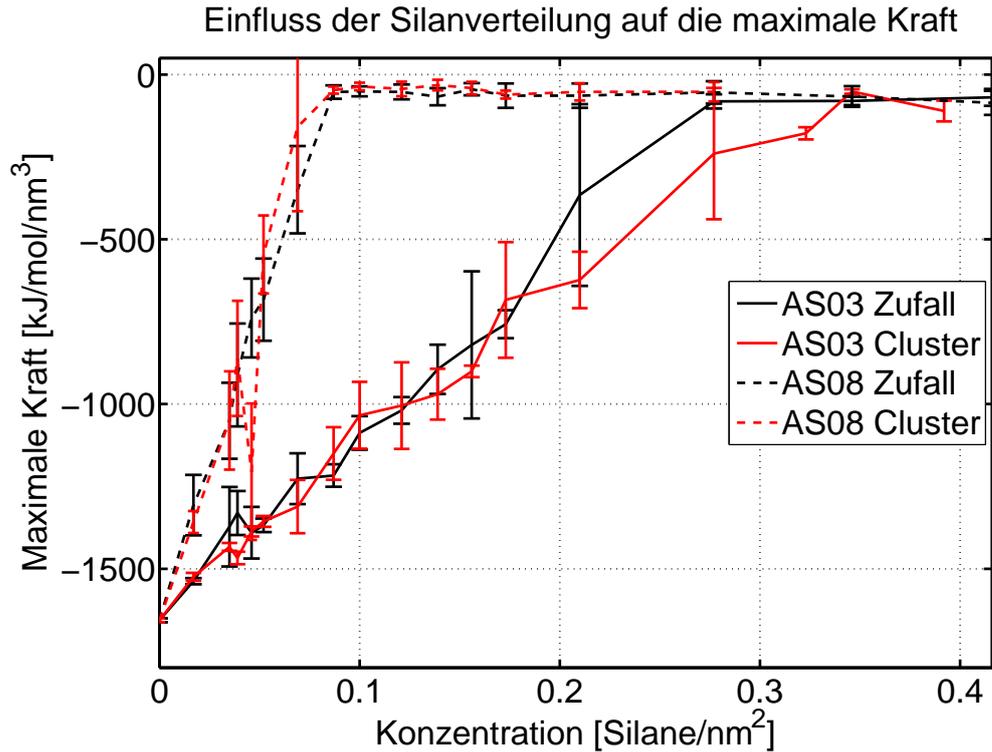


Abbildung 4.21: Simulationsergebnisse für jeweils 10 Simulationen mit zufälliger bzw. geclusterten Silanverteilung.

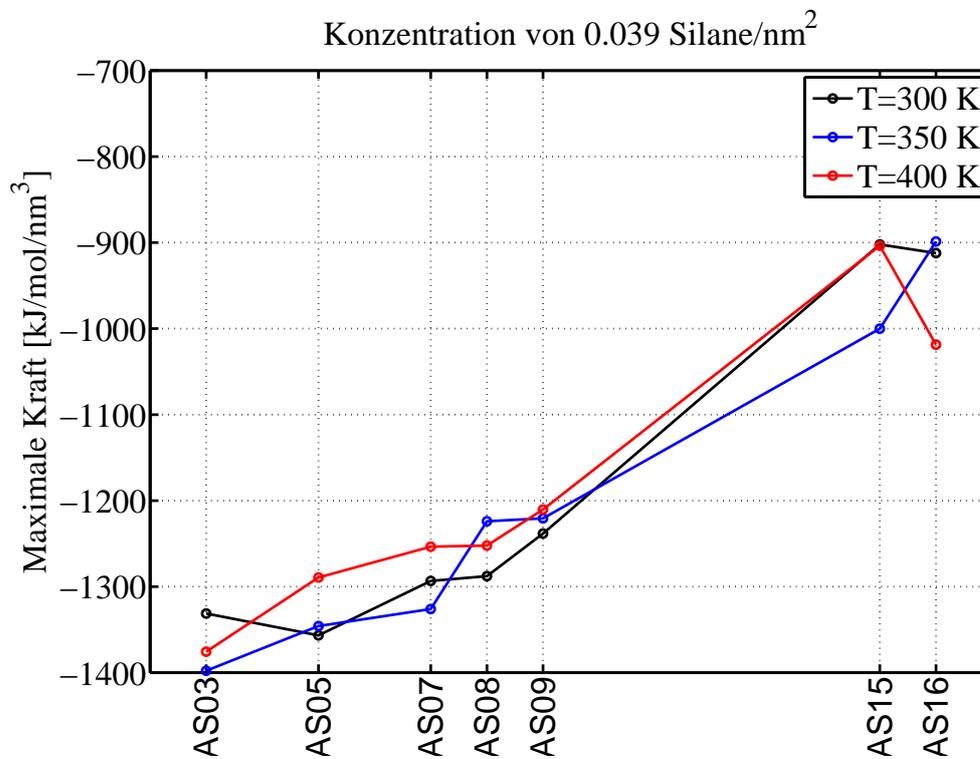


Abbildung 4.22: Maximale Kraft verschiedener Alkylsilane bei einer Konzentration von 0.039 *Silane/nm²* und drei unterschiedlichen Temperaturen.

Anschließend wurde der Einfluss der Temperatur auf die Simulationsergebnisse untersucht. Dafür wurde bei einer konstanten Konzentration von $0.039 \text{ Silane}/\text{nm}^2$ für verschiedene Alkylsilane die maximale Kraft bei drei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Die entsprechenden Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.22 zu finden. Es zeigt sich, dass die Variation der Temperatur ebenfalls keinen Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat. Im weiteren Verlauf der Arbeit stellt sich heraus, dass die Temperatur bei der Simulation von langen Polymerketten eine wichtige Rolle spielt und einen Beitrag über die entropische Kraft zur gesamten Kraft zwischen den Silicaoberflächen liefert. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 4.3 genauer eingegangen. Hier wird aber zunächst angenommen, dass die Längen der verwendeten Silane zu kurz für entropische Effekte sind. Zusammenfassend ist somit zu sagen, dass die Hydrophobisierung in den Simulationen lediglich von der Silankonzentration abhängt und nicht von der Silanverteilung oder der Temperatur.

4.2.3 Hydrophobisierung

Im nächsten Schritt werden wie im Fall der G1-Grenzfläche die Potentialkurven in Kraftkurven umgerechnet. Der zugehörige Zusammenhang zwischen Potentialkurve und Kraftkurve ist in Abbildung 4.23 illustriert. Wie erwartet hat die Kraftkurve ihr Minimum an der Stelle, an welcher der Wendepunkt der Potentialkurve ist. Als maximale Kraft wird im Weiteren die Minimumstiefe der Kraftkurve bezeichnet. Diese gibt an, welche Kraft aufgebracht werden muss, um den Kontakt zwischen Silica und Silica aufzubrechen. Wird nun die maximale Kraft gegen die jeweilige Silankonzentration aufgetragen, so lässt sich mit Hilfe zweier Geradenfits die Hydrophobisierungskonzentration bestimmen. In Abbildung 4.24 ist die Bestimmung der Hydrophobisierungskonzentration im Fall des AS08 Silans aufgetragen. Das am Beispiel des AS08 beschriebene Prozedere zur Bestimmung der jeweiligen Hydrophobisierungskonzentration wurde auf jedes der im Anhang 6.2 aufgeführten Silane angewendet. Außerdem sind in Abbildung 4.25 die daraus resultierenden Ergebnisse für die Alkylsilane dargestellt.

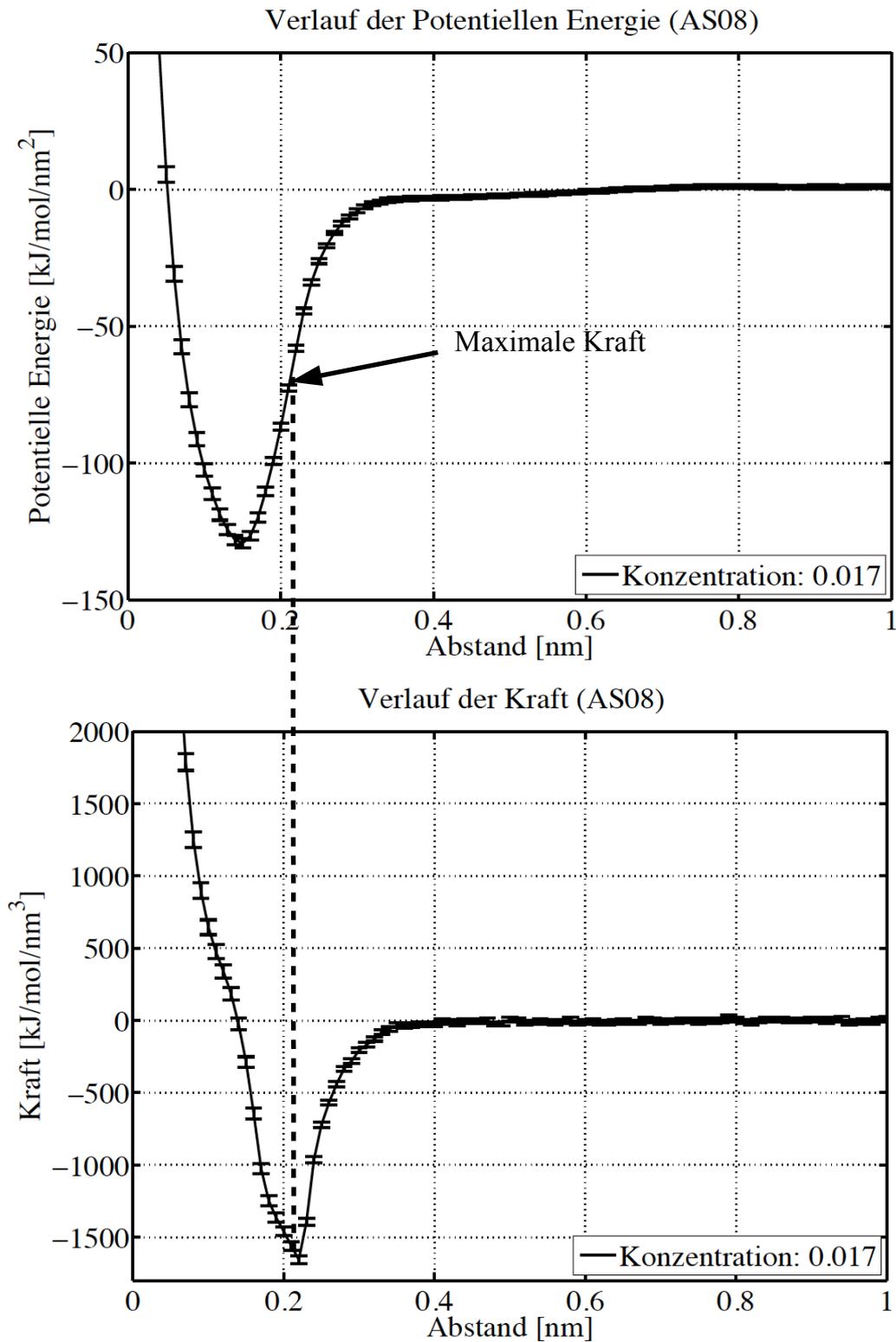


Abbildung 4.23: Maximale Kraft des AS08 bei einer Konzentration von 0.017 *Silane/nm²*.

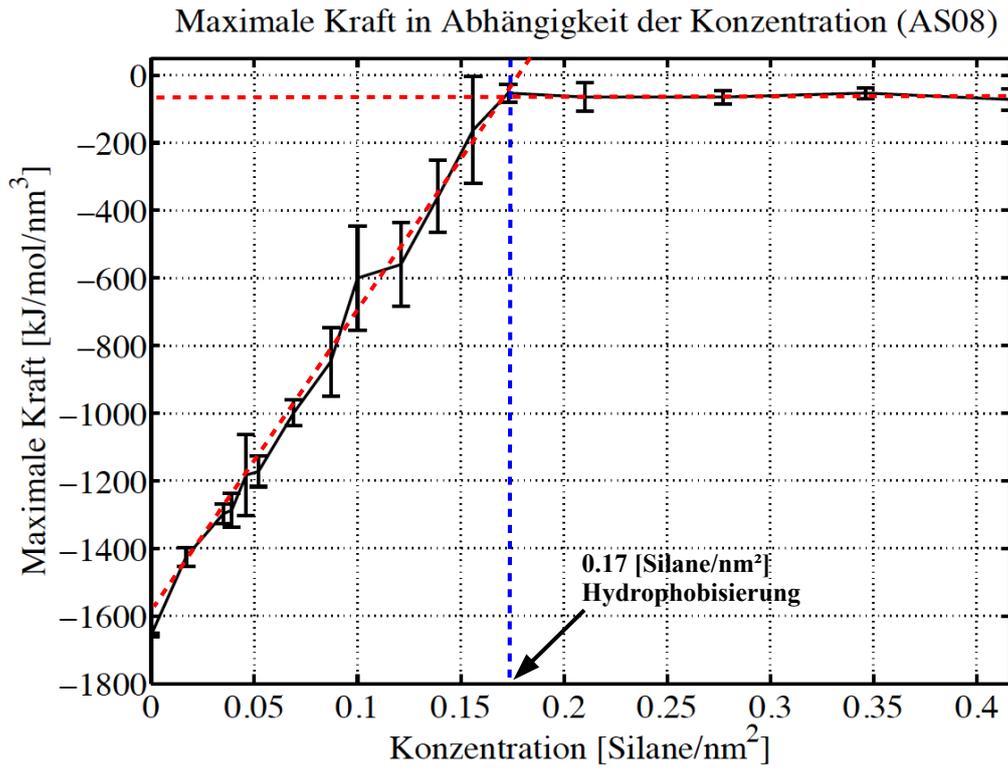


Abbildung 4.24: Bestimmung der Hydrophobisierungskonzentration des AS08.

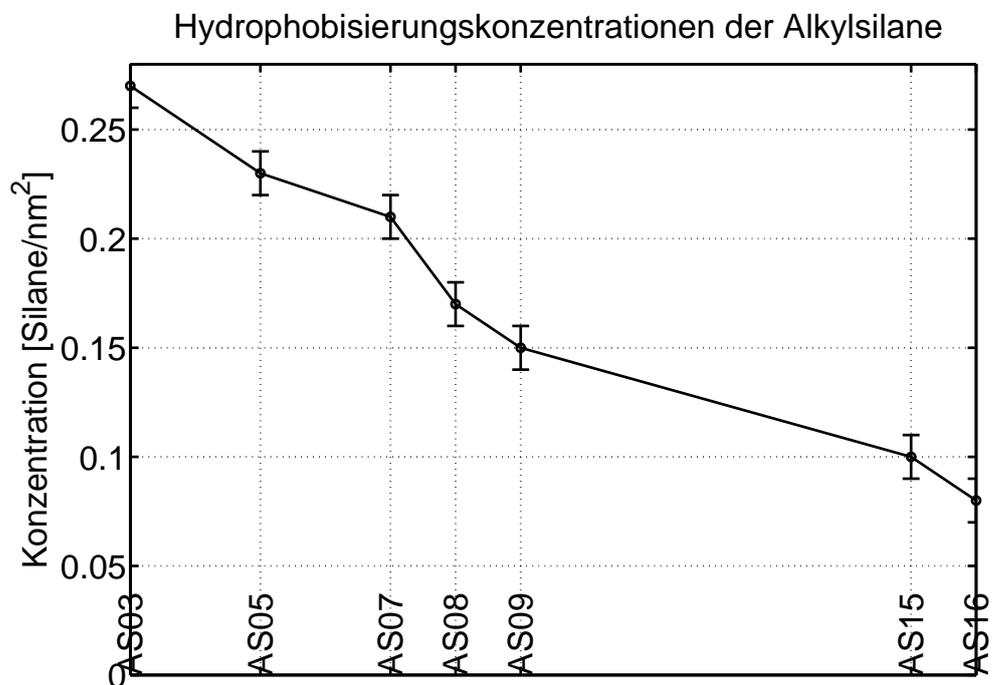


Abbildung 4.25: Zusammenfassung der Hydrophobisierungskonzentrationen der untersuchten Alkylsilane.

Bei der Betrachtung der Hydrophobisierungskonzentrationen wird die Annahme bestätigt, dass die Abschirmung der Silane von der Länge bzw. von der Atomanzahl der Silane abhängt. Dies wird am deutlichsten, wenn lediglich die Alkylsilane betrachtet werden, deren einziger Unterschied in der verschiedenen Anzahl an Kohlenstoffatomen besteht (siehe Abbildung 4.25). Um den Zusammenhang zwischen Atomanzahl bzw. Silanlänge und Hydrophobisierungskonzentration zu beschreiben, wird im nächsten Abschnitt das Inkrementenmodell vorgestellt.

4.2.4 Inkrementenmodell

Das Inkrementenmodell verallgemeinert die Beobachtung, dass die Hydrophobisierung bei umso kleineren Silankonzentrationen erreicht wird, je länger die verwendeten Silane sind. Dem liegt die Idee zugrunde, jegliche chemische Struktur der Silane zu vernachlässigen und davon auszugehen, dass jedes Atom des Silans eine gewisse Größe besitzt und somit eine bestimmte Fläche der Silicaoberfläche abschirmen kann.

Die Ausgangshypothese des Inkrementenmodells ist es, dass Hydrophobisierung genau dann vorliegt, wenn das Volumen bzw. die „Querschnittfläche“ der Silane die gesamte Silicaoberfläche bedeckt. Somit lässt sich mittels der Hydrophobisierungskonzentration k_{Hydro} und der Silan-Querschnittfläche A_{Silan} der folgende Zusammenhang aufstellen:

$$N_{Silan} \cdot A_{Silan} = A_{Silica} \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow k_{Hydro} \cdot A_{Silan} = 1 \quad (4.4)$$

Für die Bestimmung von A_{Silan} wird nun angenommen, dass jedes Atom des Silans ein gewisses Volumen einnimmt und somit einen Beitrag zu A_{Silan} liefert. Dieser Beitrag ist von dem jeweiligen stoffspezifischen σ -Parameter abhängig und lässt sich wie folgt bestimmen:

$$A_{Silan} = \pi 2^{\frac{1}{3}} \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \quad (4.5)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass jedes der N Atome des Silans eine kreisförmige Querschnittsfläche mit Radius $r_i = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_i$ besitzt, wobei dieser Radius der Stelle des Minimums des Lennard-Jones-Potentials entspricht (Demtröder, 2010, S. 30). Somit ergibt sich die folgende Formel für die Bestimmung der Hydrophobisierungskonzentration:

$$k_{Hydro} = \left(\pi 2^{\frac{1}{3}} \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \right)^{-1} \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.26 sind sowohl die Simulationsergebnisse als auch die theoretisch bestimmten Werte von neun verschiedenen Silanen zu finden. Die verwendeten σ -Parameter lauten hierbei:

Kohlenstoff: $\sigma = 0.400$ nm

Sauerstoff: $\sigma = 0.312$ nm

Schwefel: $\sigma = 0.359$ nm

Stickstoff: $\sigma = 0.326$ nm

Bei Betrachtung von Abbildung 4.26 zeigt sich, dass die Ergebnisse des Inkrementenmodells gut mit den Simulationsergebnissen übereinstimmen. Die Simulationsergebnisse liegen tendenziell oberhalb der theoretischen Werte, da bei den theoretischen Überlegungen davon ausgegangen wird, dass sich die einzelnen Querschnittsflächen der Atome nicht überlagern. Eine mögliche Überlappung führt folglich zu höheren Hydrophobisierungskonzentrationen.

Das Inkrementenmodell ist somit in der Lage, die jeweilige vom Silan abhängige Hydrophobisierungskonzentration vorherzusagen. Wird nun davon ausgegangen, dass die benötigte Kraft, um den Kontakt aufzubrechen, bei der Hydrophobisierungskonzentration auf Null abgefallen ist, so lässt sich der Verlauf der maximalen Kraft durch eine Gerade beschreiben, an deren Schnittpunkt mit der Ordinate die maximale Kraft F_{max}^0 zwischen dem nackten Silica-Silica Kontakt vorliegt (Abbildung 4.27).

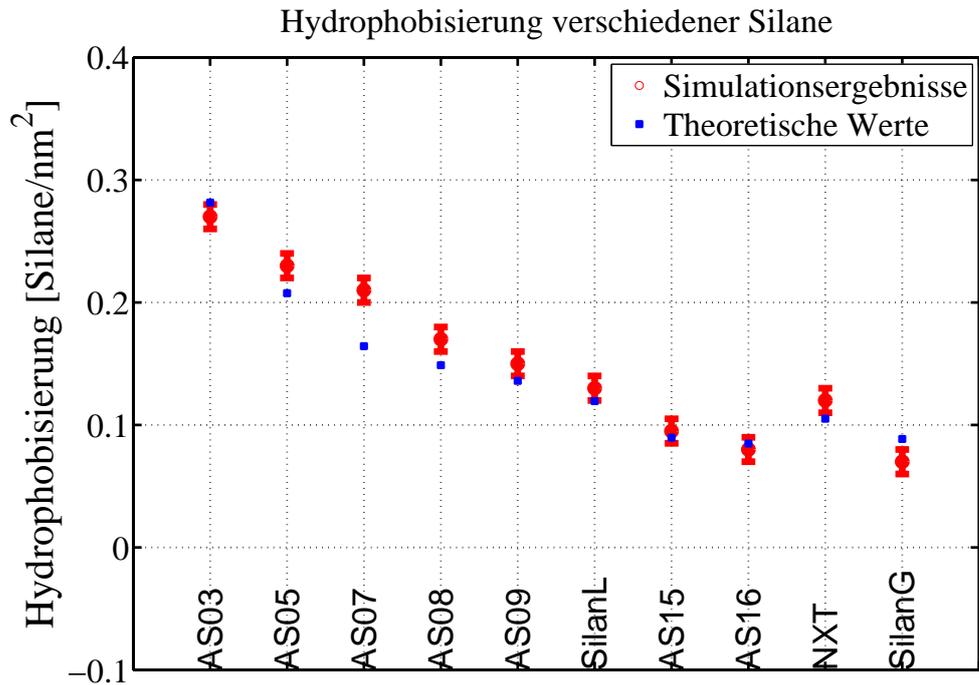


Abbildung 4.26: Simulierte und theoretisch bestimmte Werte der Hydrophobisierungskonzentrationen von 9 verschiedenen Silanen.

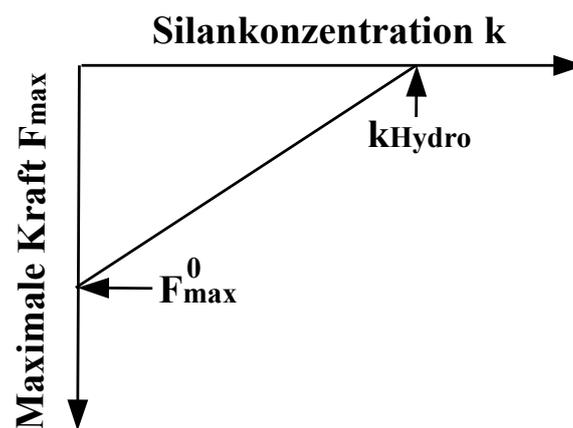


Abbildung 4.27: Vorhersage des Inkrementenmodells für die maximale Kraft einen Silica-Silica Kontakt aufzubrechen als Funktion der Silankonzentration.

Der lineare Ansatz liegt anschaulich darin begründet, dass mit jedem zugefügten Silan immer die gleiche feste Anzahl an Atomen auf die Silicaoberfläche hinzu kommt. Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, lässt sich der Speichermodul als proportionale Größe zur maximalen Kraft auffassen. Daher folgt für den Speichermodul:

$$\mu'(k) \propto F_{max}^0 \left[1 - \left(2^{1/3} \pi \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \right) k \right] \quad (4.7)$$

In Analogie zum *Jump-In-Jump-Out*-Modell in Kapitel 2.6 geht das Inkrementenmodell davon aus, dass sich die Kraftkurve des Systems aus der jeweiligen maximalen Kraft und einer linearen Federkraft des Gummis zusammensetzt.

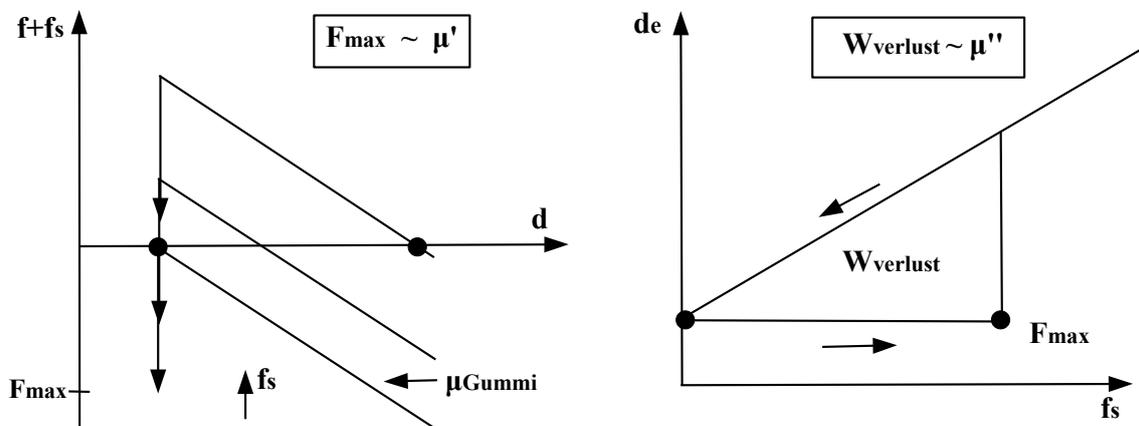


Abbildung 4.28: **Links:** Illustration des Einflusses einer externen Kraft f_s auf die Kraftkurve des Inkrementenmodells. Die Kraftkurve setzt sich aus der maximalen Kraft F_{max} und einem linearen Ansatz für die Gummimatrix mit Steigung μ_{Gummi} zusammen.

Rechts: Hystereseverhalten beim Aufbrechen und späterem Zusammenfügen eines Silica-Silica Kontaktes.

Links in Abbildung 4.28 ist der Verlauf der Kraftkurve illustriert und rechts die entsprechende Hysteresekurve, deren Flächeninhalt ein Maß für die dissipierte Energie darstellt und die daher proportional zum Verlustmodul ist. Somit lässt sich der Verlustmodul μ'' wie folgt ausdrücken:

$$\mu''(k) \propto \frac{1}{2} \frac{\mu'(k)^2}{\mu_{Gummi}} \quad (4.8)$$

In Abbildung 4.29 sind sowohl die simulierten Ergebnisse als auch die Ergebnisse des Inkrementenmodells für drei Alkylsilane zu finden. Hierbei wurden sowohl die Simulationsergebnisse als auch die Ergebnisse des Inkrementenmodells im Fall des Speichermoduls normiert. Anschließend wurden die entsprechenden Werte des Verlustmoduls μ'' jeweils mit Gleichung 4.8 und $\mu_{Gummi} = 1$ berechnet. Bei der Betrachtung von Abbildung 4.29 wird deutlich, dass die Ergebnisse des Inkrementenmodells sehr gut mit den Simulationsdaten im Fall der untersuchten Alkylsilane übereinstimmen. Dies bestätigt die Annahme, dass die Hydrophobisierung durch die vollkommene Bedeckung der Silicaoberflächen erreicht werden kann.

Zusätzlich hierzu sind in Abbildung 4.30 die Ergebnisse des NXT-Silans aufgetragen, welches eine polare Gruppe besitzt und daher getrennt betrachtet wird. Die entsprechende Strukturformel ist ebenfalls in Abbildung 6.3 zu finden. Bei den Ergebnissen des NXT-Silans zeigt sich, dass das Inkrementenmodell die simulierten Werte unterschätzt und Hydrophobisierung somit bei kleineren Konzentrationen auftritt. Um zu untersuchen, ob dieser Effekt aufgrund der polaren Gruppe zustande kommt oder darin begründet liegt, dass die Doppelbindung des Sauerstoffatoms zu einer stärkeren Überlappung der Atome und damit zu einer Verringerung der abgeschirmten Fläche führt, wurden die Flächen des entsprechenden Sauerstoff- und Kohlenstoffatoms mit dem Faktor 0.5 skaliert und ebenfalls in Abbildung 4.30 aufgetragen. Bei Betrachtung der skalierten Ergebnisse in Abbildung 4.30 wird ersichtlich, dass es neben dem Flächenargument noch weitere Ursachen für Hydrophobisierung geben muss, da der Einfluss der skalierten Doppelbindung gering ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Ergebnisse des Inkrementenmodells im Fall von Alkylsilanen sehr gut mit den Simulationsergebnissen übereinstimmen. Bei der Verwendung von komplexeren Strukturen, wie beispielsweise polarer Gruppen, kommt es jedoch zu Abweichungen zwischen dem Inkrementenmodell einerseits und den Simulationsergebnissen andererseits. Dies lässt darauf schließen, dass das alleinige Flächenargument des Inkrementenmodells nicht ausreicht und durch weitere Größen ergänzt werden muss.

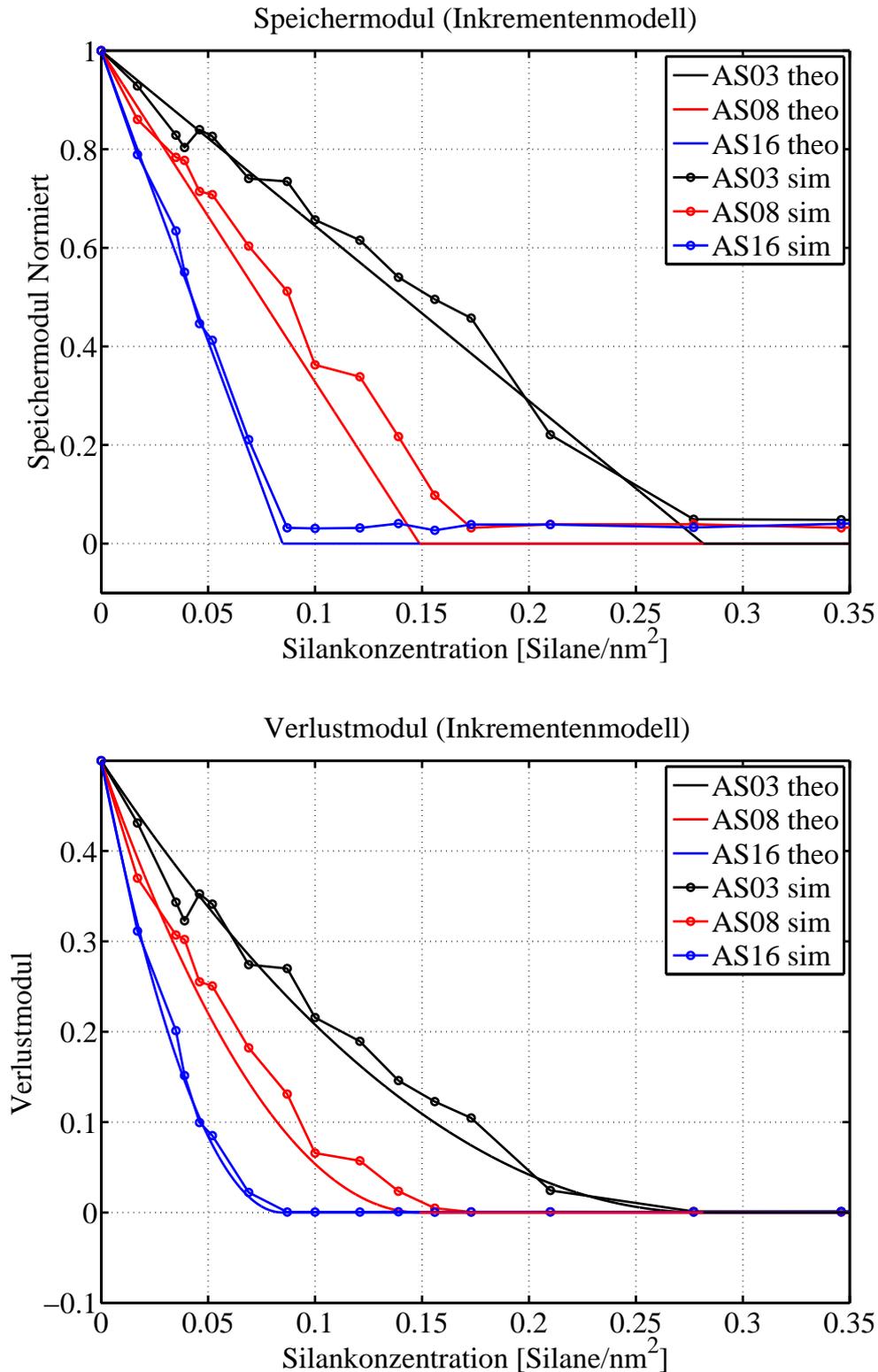


Abbildung 4.29: **Oben:** Vergleich zwischen den Simulationsresultaten und den theoretischen Ergebnissen des Inkrementenmodells für den Speichermodul dreier Alkylsilane.

Unten: Vergleich zwischen den Simulationsresultaten und den theoretischen Ergebnissen des Inkrementenmodells für den Verlustmodul dreier Alkylsilane.

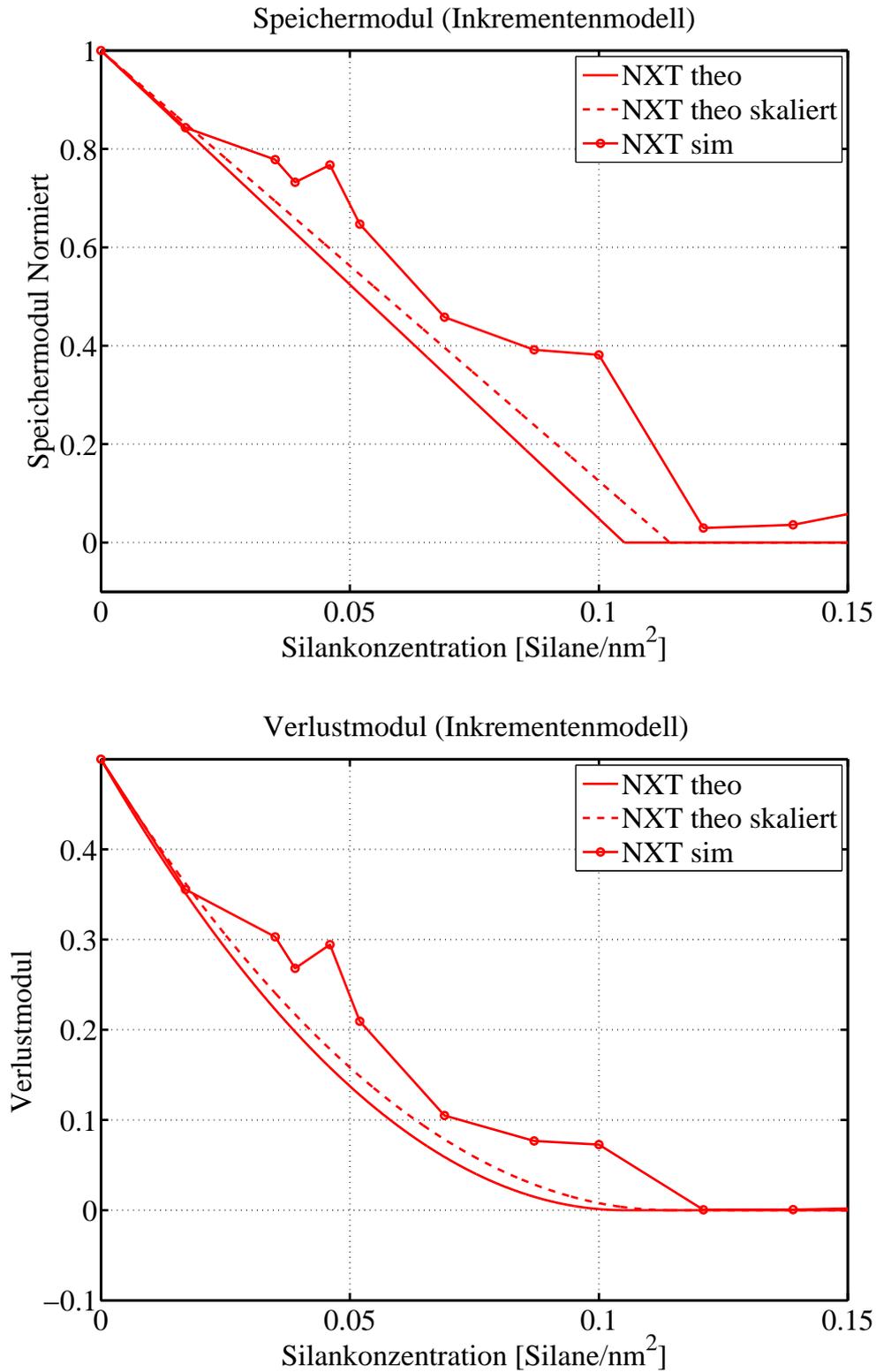


Abbildung 4.30: **Oben:** Vergleich zwischen den Simulationsresultaten und den theoretischen Ergebnissen des Inkrementenmodells für den Speichermodul des NXT-Silans. Zusätzlich wurde die Flächenänderung der Doppelbindung mittels eines Skalierungsfaktors von 0.5 betrachtet. **Unten:** Vergleich zwischen den Simulationsresultaten und den theoretischen Ergebnissen des Inkrementenmodells für den Verlustmodul des NXT-Silans. Zusätzlich wurde die Flächenänderung der Doppelbindung mittels eines Skalierungsfaktors von 0.5 betrachtet.

4.2.5 Simulation vs. Experiment

Im vorherigen Kapitel wurden die erhaltenen Simulationsergebnisse der Silica-Silan-Silica Grenzfläche und die Ergebnisse des Inkrementenmodells dargelegt. Im nächsten Schritt werden nun die Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen verglichen, wobei die verwendeten Mischungen und experimentellen Bedingungen in Kapitel 3.10 beschrieben werden.

Die bisherige Vorgehensweise bei der Untersuchung der Silica-Silian-Silica Grenzfläche wird in Abbildung 4.31 für den Fall ohne Silane zusammengefasst. Am Anfang steht die Erzeugung der zwei planaren, unendlich ausgedehnte Silicaoberflächen und deren Parametrisierung. Anschließend werden in Abhängigkeit ihres Abstandes d Potentialkurven aufgenommen, welche dann wiederum in Kraftkurven umgerechnet werden. Es folgt die Normierung der Kraftkurven auf die Fläche der Systeme, wobei diese die Information Kraft pro Fläche in Abhängigkeit des jeweiligen Oberflächenabstandes liefern.

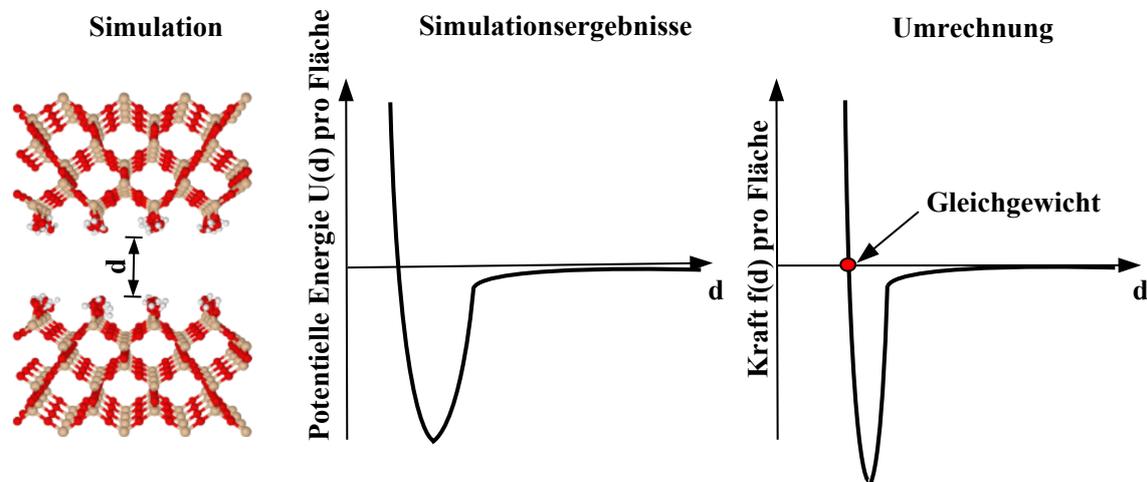


Abbildung 4.31: Illustration der bisherigen Simulationen und Umrechnung der Potentialkurven in Kraftkurven.

In Kapitel 3.8 wird erläutert, wie die erhaltenen Ergebnisse auf sphärische Silicapartikel umgerechnet werden, sodass die Kraft F_{kk} zwischen zwei Silicakugeln erhalten wird. Der typische Verlauf dieser Kraftkurven ist in Abbildung 4.32 für zwei Silicapartikel mit einem Radius von $R=15$ nm und einer Silankonzentration von 0.039 Silane/nm² des AS08 aufgetragen.

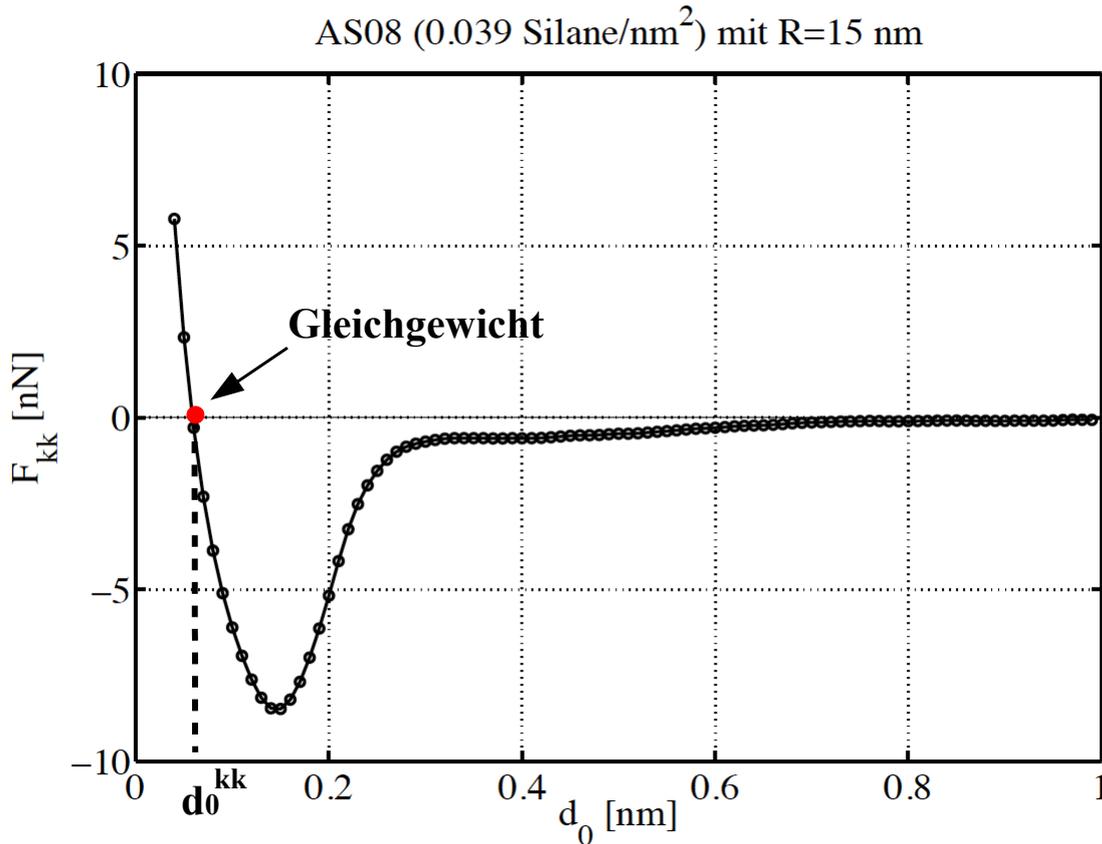


Abbildung 4.32: Kraft F_{kk} zwischen den beiden Silicopartikeln mit einer Konzentration von $0.039 \text{ Silane/nm}^2$ des AS08 als Funktion des Abstandes d_0 .

Die beschriebene Umrechnung ermöglicht es nun die absolute Kraft zwischen den beiden Silicopartikeln in nN anzugeben. Darüber hinaus sind oben in Abbildung 4.33 die Ergebnisse für verschiedene Konzentrationen des AS08 und unten in Abbildung 4.33 die Resultate für unterschiedliche Alkylsilane aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass die im vorherigen Kapitel diskutierten Phänomene der Hydrophobisierung nach der Umrechnung auf sphärische Silicopartikel erhalten bleiben.

Bei der Einführung des *Jump-In-Jump-Out*-Modells in Kapitel 2.6 wurde erläutert, wie auf molekularer Ebene mechanisch dynamische Eigenschaften von gefüllten Elastomernetzwerken vorhergesagt werden können. Bei den molekularen Größen handelt es sich hierbei zum einen um die maximale Kraft zwischen zwei Silicopartikeln, welche ein Maß für den makroskopischen Speichermodul μ' ist und zum anderen um die dissipierte Energie w_{verlust} , welche mittels des *Jump-In-Jump-Out*-Modells berechnet werden kann, und ein Maß für den makroskopischen Verlustmodul μ'' darstellt.

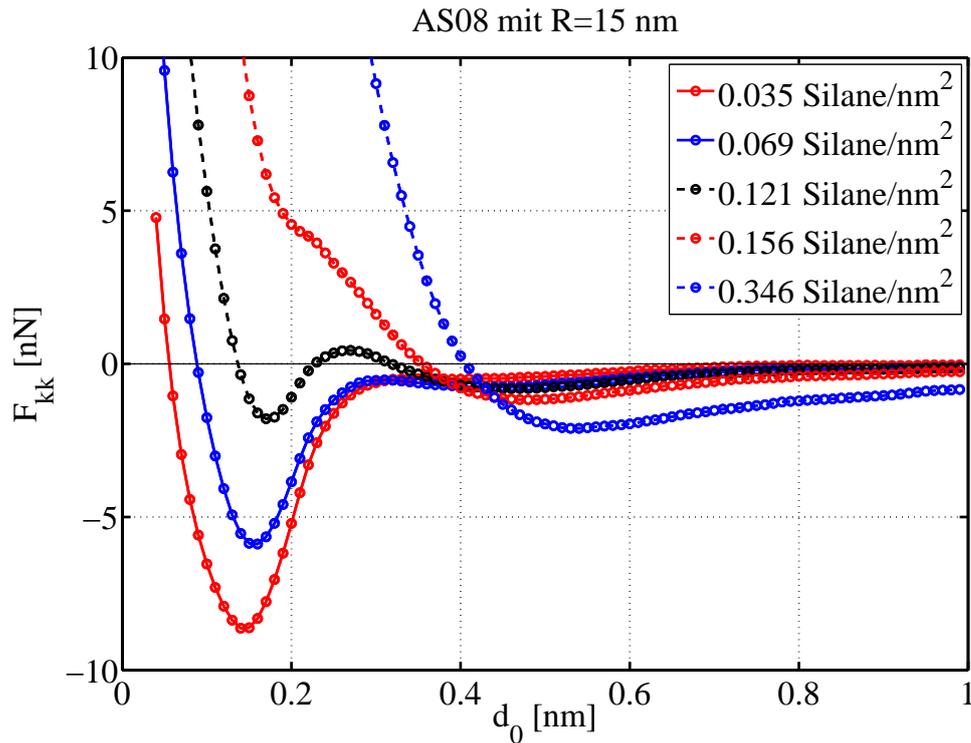


Abbildung 4.33: **Oben:** Kraft F_{kk} zwischen den beiden Silicapartikeln bei verschiedenen Konzentrationen des AS08 als Funktion des Abstandes d_0 . **Unten:** Kraft F_{kk} zwischen den beiden Silicapartikeln für verschiedene Silansorten bei einer Konzentration von 0.039 $\text{Silane}/\text{nm}^2$ als Funktion des Abstandes d_0 .

Ziel ist es nun, die mittels der Simulation erhaltenen Werte mit experimentellen Daten, deren Erhebung in Kapitel 3.10 beschrieben wird, zu vergleichen. Dafür wurden zunächst in Abbildung 4.34 die ursprünglich gemessenen experimentellen Daten des AS03, AS08, AS16 und NXT für den Speichermodul bei einer Amplitude von 0.28% und für den Verlustmodul bei 10% aufgetragen. Beim Speichermodul wird eine kleinstmögliche Dehnung betrachtet, damit möglichst wenige Kontakte aufgebrochen sind. Dahingegen wird im Falle des Verlustmoduls eine größere Dehnung gewählt, damit eine Vielzahl an Kontakten aufgebrochen ist. Allerdings darf die Dehnung nicht zu groß sein, um weitere Randeefekte des Polymers zu vermeiden.

Wie bereits mehrmals anhand der simulierten Kraftkurven unterschiedlicher Silane gesehen, scheint die Hydrophobisierung abhängig von der Silanlänge und der Konzentration zu sein. Je länger die Silane sind, desto eher hydrophobisieren sie die Silicaoberflächen. Abstrahiert man diesen Gedanken, wie es bei der Einführung des Inkrementenmodells getan wird, und betrachtet anstelle der Silankonzentration die Anzahl an Silanatomen pro nm^2 , so fällt auf, dass die einzelnen experimentellen Kurven der Silane in einer einzigen Masterkurven kollabieren (Abbildung 4.35).

Dieses Verhalten ist ebenfalls anhand der Simulationsergebnisse zu beobachten, welche in Abbildung 4.36 aufgetragen sind. Dies liefert einen starken Beleg für das Inkrementenmodell und bedeutet, dass es im Grunde möglich ist, lediglich eine Konzentrationsstudie für einen Silantyp durchzuführen und alle weiteren Konzentrationsstudien mittels Skalierung zu berechnen.

Dennoch zeigt sich erneut in Abbildung 4.36, dass in den Simulationen die Hydrophobisierung der Silicaoberflächen bei geringeren Konzentrationen als im Experiment statt findet. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied zwischen Simulation und Experiment wird in (Hentschke, Hager und Hojdis, 2013) erläutert und im folgenden skizziert.

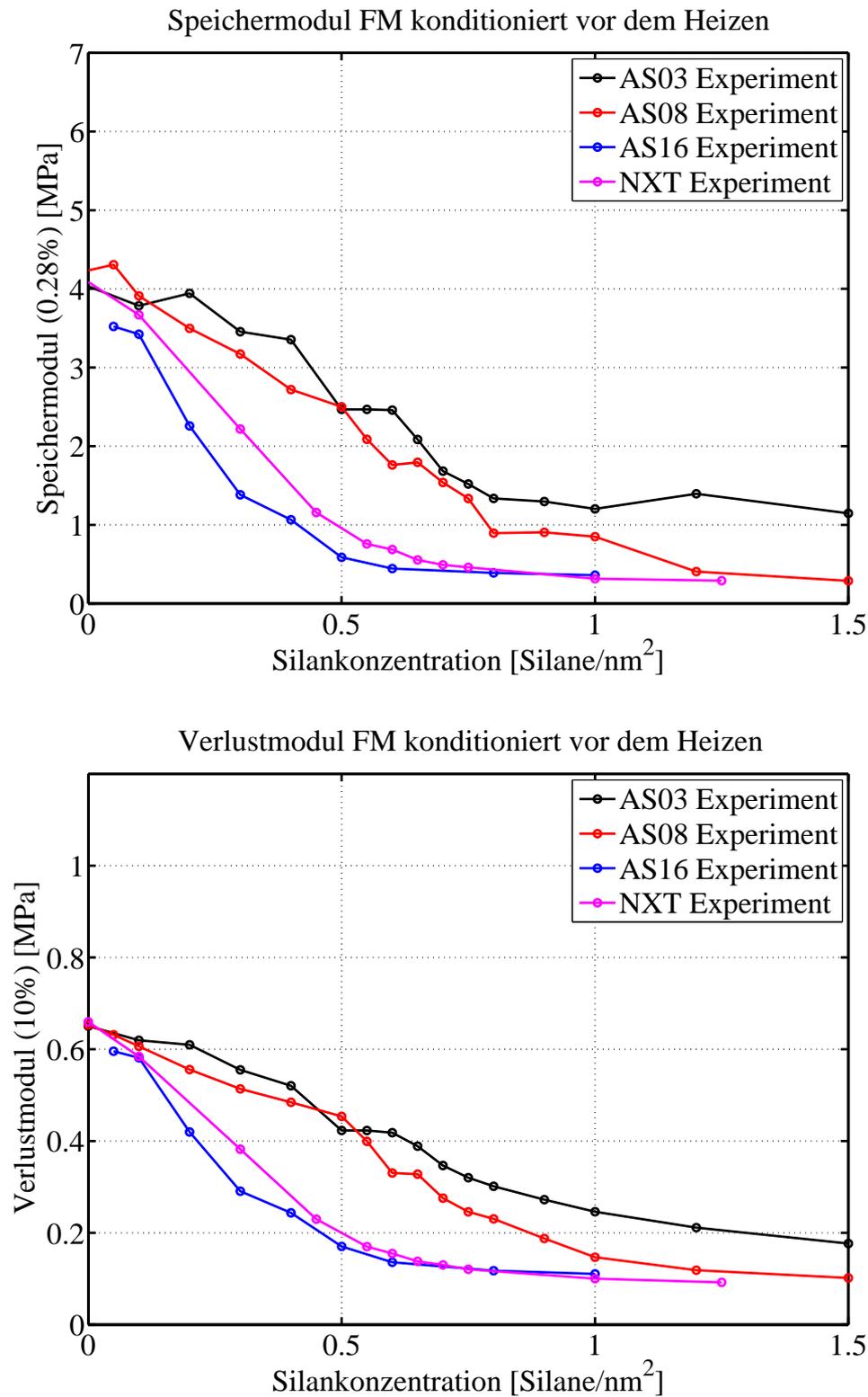


Abbildung 4.34: **Oben:** Experimentelle Daten für den Speichermodul bei einer Dehnung von 0.28%.

Unten: Experimentelle Daten für den Verlustmodul bei einer Dehnung von 10%.

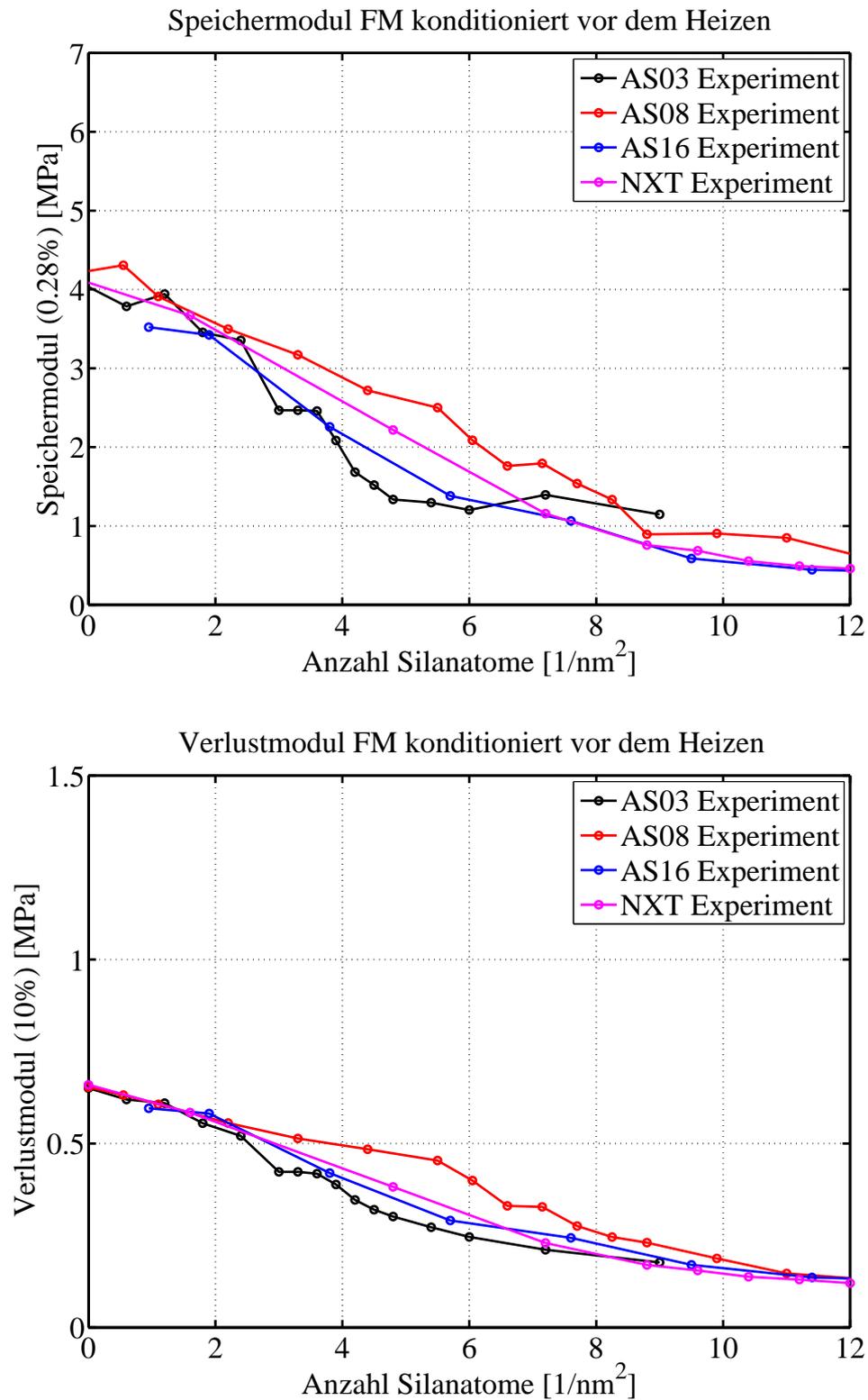


Abbildung 4.35: **Oben:** Masterkurve der experimentellen Daten für den Speichermodul bei einer Dehnung von 0.28%.

Unten: Masterkurve der experimentellen Daten für den Verlustmodul bei einer Dehnung von 10%.

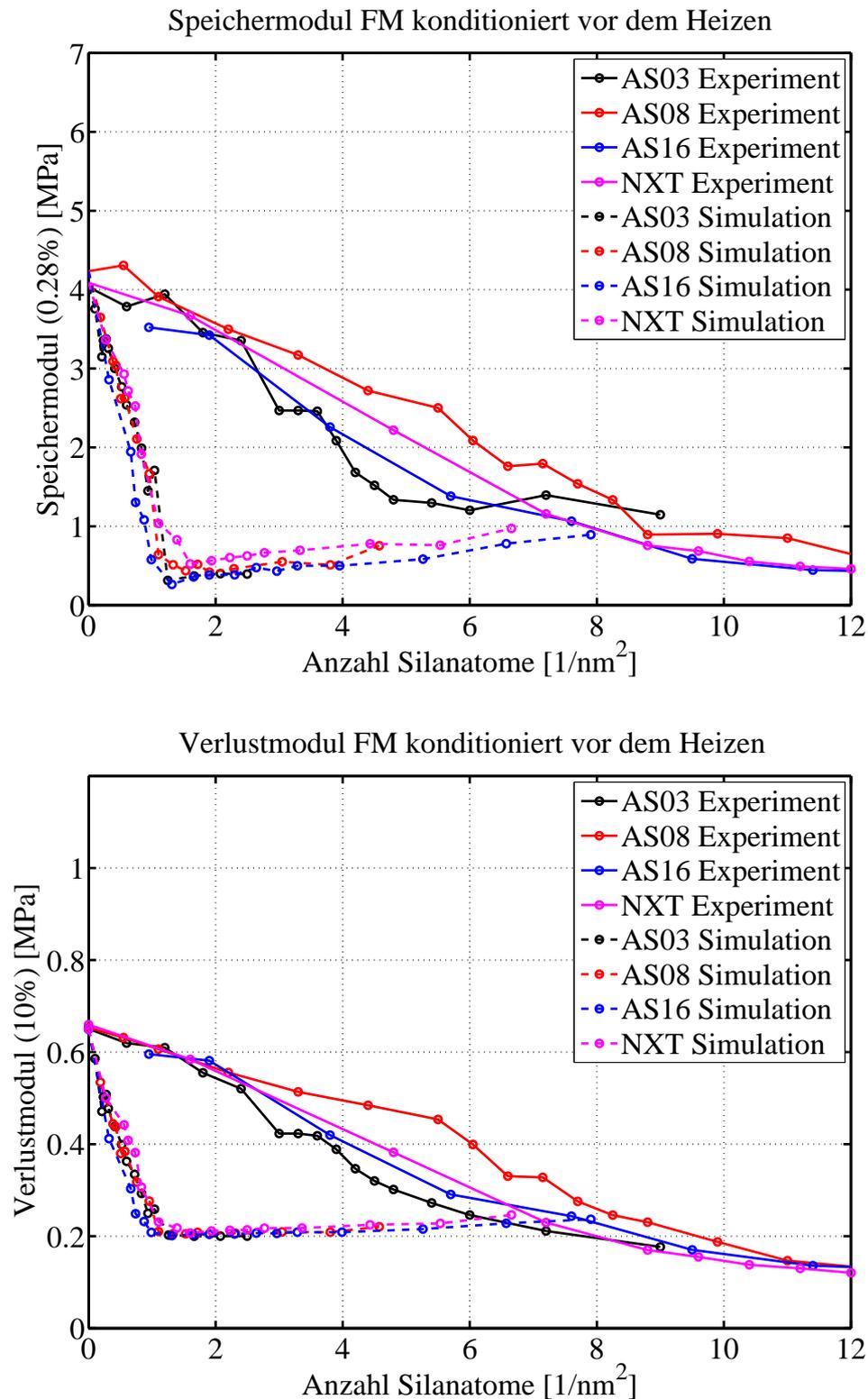


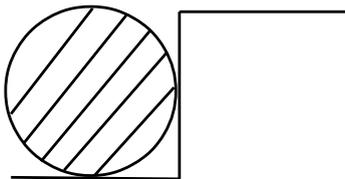
Abbildung 4.36: **Oben:** Masterkurve der experimentellen und der simulierten Daten für den Speichermodul bei einer Dehnung von 0.28%.

Unten: Masterkurve der experimentellen und der simulierten Daten für den Verlustmodul bei einer Dehnung von 10%.

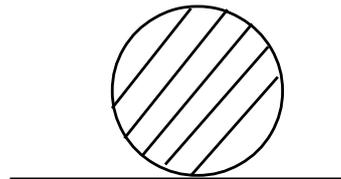
Ein erster Effekt ist, dass in der Simulation immer von einer perfekten Anbindung der Silane auf der Silicaoberfläche ausgegangen wird. Demnach bindet in der Simulation jedes Silan an der Silicaoberfläche an. Im Experiment kann davon jedoch nicht ausgegangen werden. Hier ist es beispielsweise denkbar, dass schon während des Mischprozesses nicht die gewünschte Silanmenge in das Polymer geknetet wird, sondern sich Reste am Mischer absetzen oder aber, dass nicht jedes Silan an die Silicapartikel anbindet.

Der zweite Effekt ist, dass in der Simulation von einer gleichmäßigen Verteilung der Silane ausgegangen wird. Dass dies in der Realität wahrscheinlich nicht der Fall ist, zeigt sich bei Betrachtung der Freien Energie des Systems. Aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik strebt ein System immer den Zustand an, welcher die geringste Freie Energie besitzt (Nolting, 1999). Somit stellt sich die Frage, welche Anknüpfungspunkte der Silicapartikel für die Silane energetisch günstiger sind. Hierbei zeigt sich, dass solche Anknüpfungspunkte für die Silane günstiger sind, bei denen die Silane gleichzeitig an mehreren Stellen mit der Silicaoberfläche verbunden sind (Abbildung 4.37).

1. Raue Oberfläche



2. Glatte Oberfläche



$$\Delta f_1 < \Delta f_2$$

Abbildung 4.37: Illustration des Unterschiedes der Freien Energie f bei Anknüpfung eines Silans auf einer rauhen und einer glatten Oberfläche.

In welchem Ausmaß diese Positionen energetisch günstiger für die Silane sind, lässt sich experimentell nicht bestimmen. Geht man allerdings von dieser Annahme aus, so werden die Positionen der Silane bevorzugt, an welchen die Silicaoberfläche rau ist.

Die in den Experimenten verwendeten Silicapartikel haben eine CTAB (cethyltrimethylammoniumbromide)-Oberfläche von $O_{CTAB} = 160m^2/g$. Bestimmt man nun die Masse M_p von glatten kugelförmigen Partikeln mit Radius $R_p = 15nm$, einem Volumen von $V_p = 1.4137 \cdot 10^{-23}m^3$ und einer Dichte von Silica von ca. $\rho_p = 2300 \frac{kg}{m^3}$, so erhält man:

$$M_p = \rho_p \cdot V_p \quad (4.9)$$

$$= 2300 \frac{kg}{m^3} \cdot 1.4137 \cdot 10^{-23}m^3 = 3.25151 \cdot 10^{-20}kg \quad (4.10)$$

Das Verhältnis von Oberfläche der Partikel $A_p = 2.8274 \cdot 10^{-15}m^2$ zu Masse M_p der Partikel liefert somit einen Wert von ca. $87 \frac{m^2}{g}$. Beachtet man nun, dass die einzelnen Partikel in größeren Aggregaten dicht gepackt sind, so verringert sich der Wert in etwa um einen Faktor 3 auf einen Wert von ca. $30 \frac{m^2}{g}$. Die Oberfläche der realen Silicapartikel im Experiment ist somit unter der Annahme, dass die Partikel einen Radius von 15 nm besitzen, fünf bis sechs mal größer als die von glatten, kugelförmigen Partikeln. Dieser Unterschied wird mit größerem Partikeldurchmesser noch stärker. Beispielsweise wäre die Oberfläche der realen Silicapartikel bei einem Radius von 30 nm ca. 11 mal größer als die glatten kugelförmigen Partikel.

Diese Rechnung verdeutlicht, dass die im Experiment verwendete Silicaoberfläche rau und mit Kanten und Klüften versehen ist. Um sie dennoch mit den in den Simulationen verwendeten Oberflächen vergleichen zu können, sprechen wir von zwei Oberflächen der Silicapartikel. Die eine Oberfläche ist die äußere Oberfläche, die für die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Silicapartikeln verantwortlich ist und die andere die Oberfläche, welche in den Klüften der Partikel zu finden ist und somit keinen Beitrag zur Wechselwirkung liefert. In Abbildung 4.38 sind diese beiden Oberflächen dargestellt. Kombiniert man das beschriebene Wissen über die Freie Energie mit der Rauheit der Oberfläche, so zeigt sich, dass Silane von der nicht wechselwirkenden Oberfläche vermehrt angezogen werden (Abbildung 4.38).

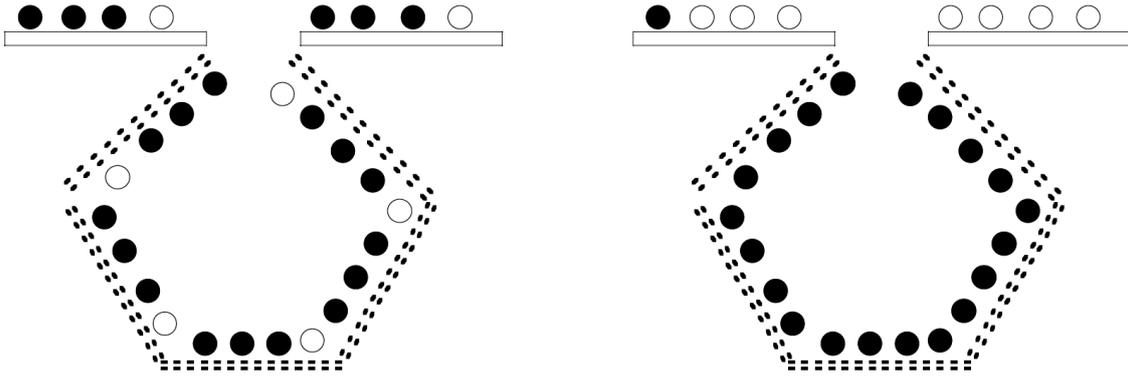


Abbildung 4.38: Illustration einer homogenen (links) und einer heterogenen (rechts) Silanverteilung. Die durchgezogenen Rechtecke symbolisieren die Wechselwirkungsfläche und die gestrichelten Rechtecke die Nichtwechselwirkungsfläche. Zusätzlich stehen die Kreise für mögliche Silananknüpfungspunkte, wobei die ausgefüllten Kreise von Silanen besetzt sind und die nicht ausgefüllten Kreise unbesetzt sind.

Dadurch reduziert sich allerdings der Anteil der Silane auf der wechselwirkenden Oberfläche und es werden im Experiment somit mehr Silane als in der Simulation benötigt, um den gewünschten Hydrophobisierung-Effekt zu erhalten. Wie groß der Faktor c zwischen der Silankonzentration im Experiment k_{exp}

$$k_{exp} = c \cdot k_{sim} \quad (4.11)$$

und der Silankonzentration in der Simulation k_{sim} ist, lässt sich nicht ohne weiteres bestimmen und wird daher als Fitparameter angesehen, welcher für einen Silantyp bestimmt wird und auf alle weiteren übertragen werden kann. Im vorliegenden Fall wurde ein Wert von $c = 7$ gewählt. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 4.39 zu finden.

Im letzten Schritt wurden nun die mittels $c = 7$ korrigierten Simulationsdaten mit den entsprechenden experimentellen Daten gegen die Silankonzentration aufgetragen. Die sich ergebenden Verläufe sind in den Abbildungen 4.39 und 4.40 zu finden und verdeutlichen, wie gut die simulierten Daten zu den experimentellen Daten passen.

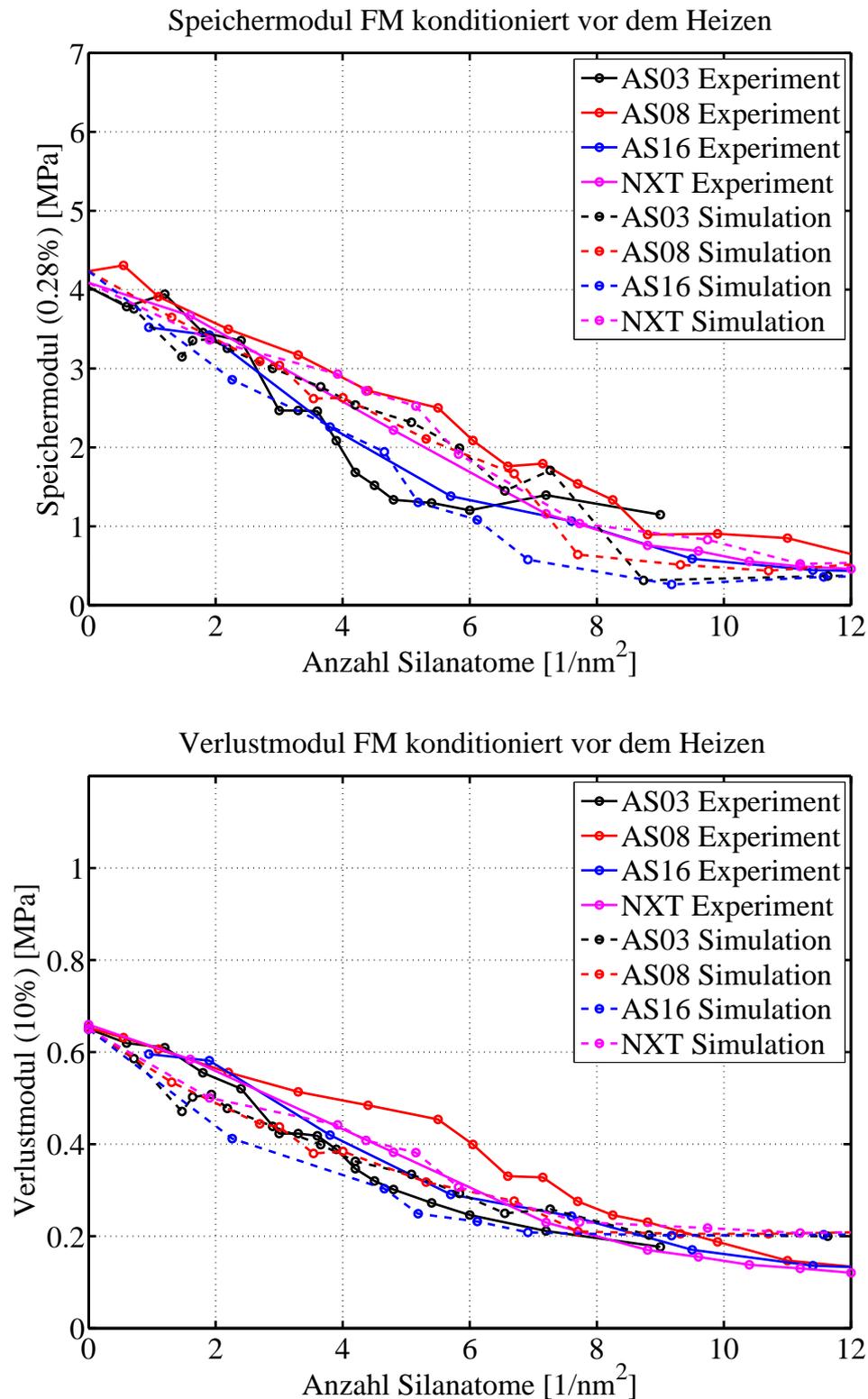


Abbildung 4.39: **Oben:** Masterkurve der experimentellen und der simulierten Daten für den Speichermodul bei einer Dehnung von 0.28% und $c = 7$.

Unten: Masterkurve der experimentellen und der simulierten Daten für den Verlustmodul bei einer Dehnung von 10% und $c = 7$.

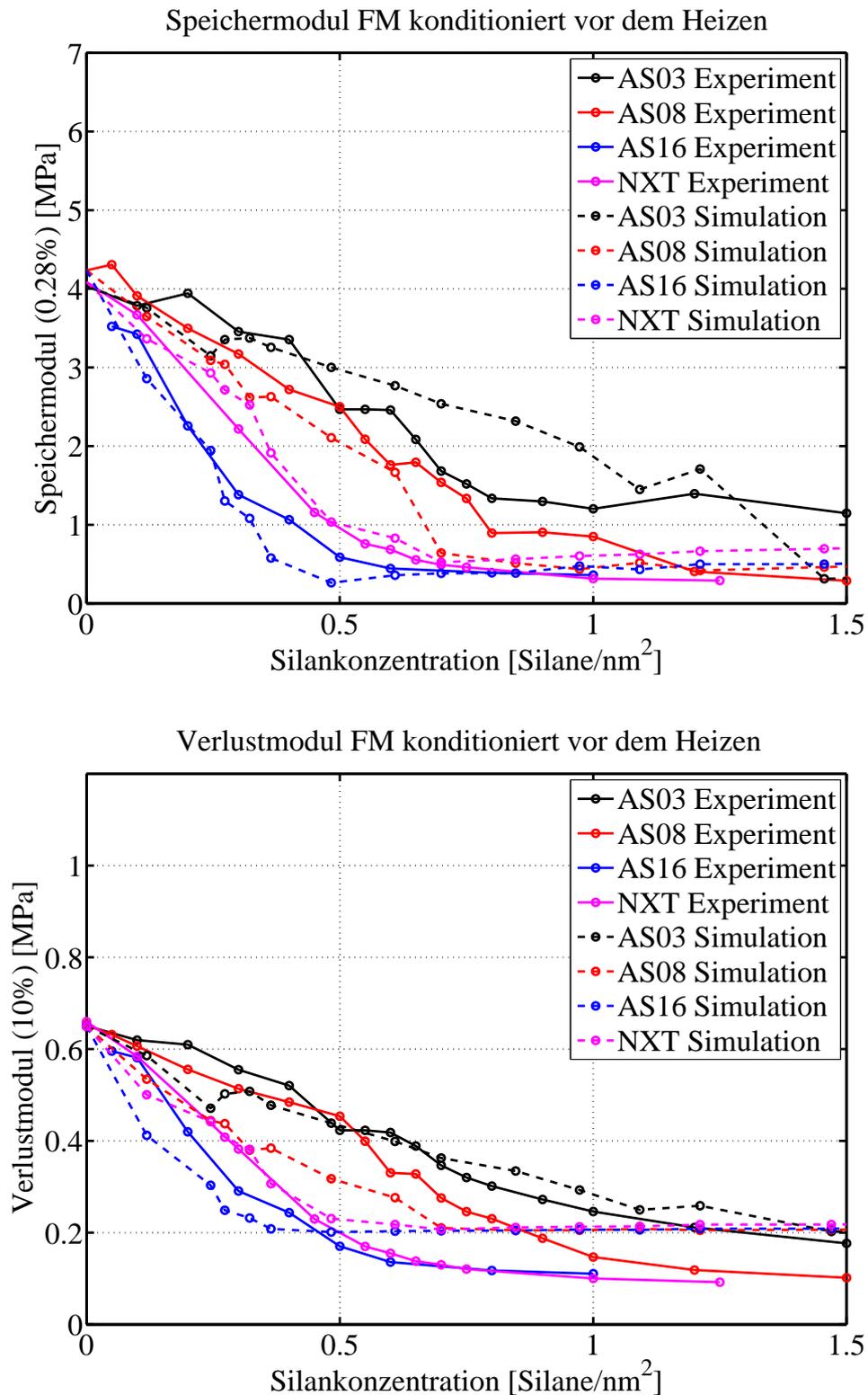


Abbildung 4.40: **Oben:** Experimentelle und korrigierte simulierte Daten für den Speichermodul bei einer Dehnung von 0.28% und $c = 7$.

Unten: Experimentelle und korrigierte simulierte Daten für den Verlustmodul bei einer Dehnung von 10% und $c = 7$.

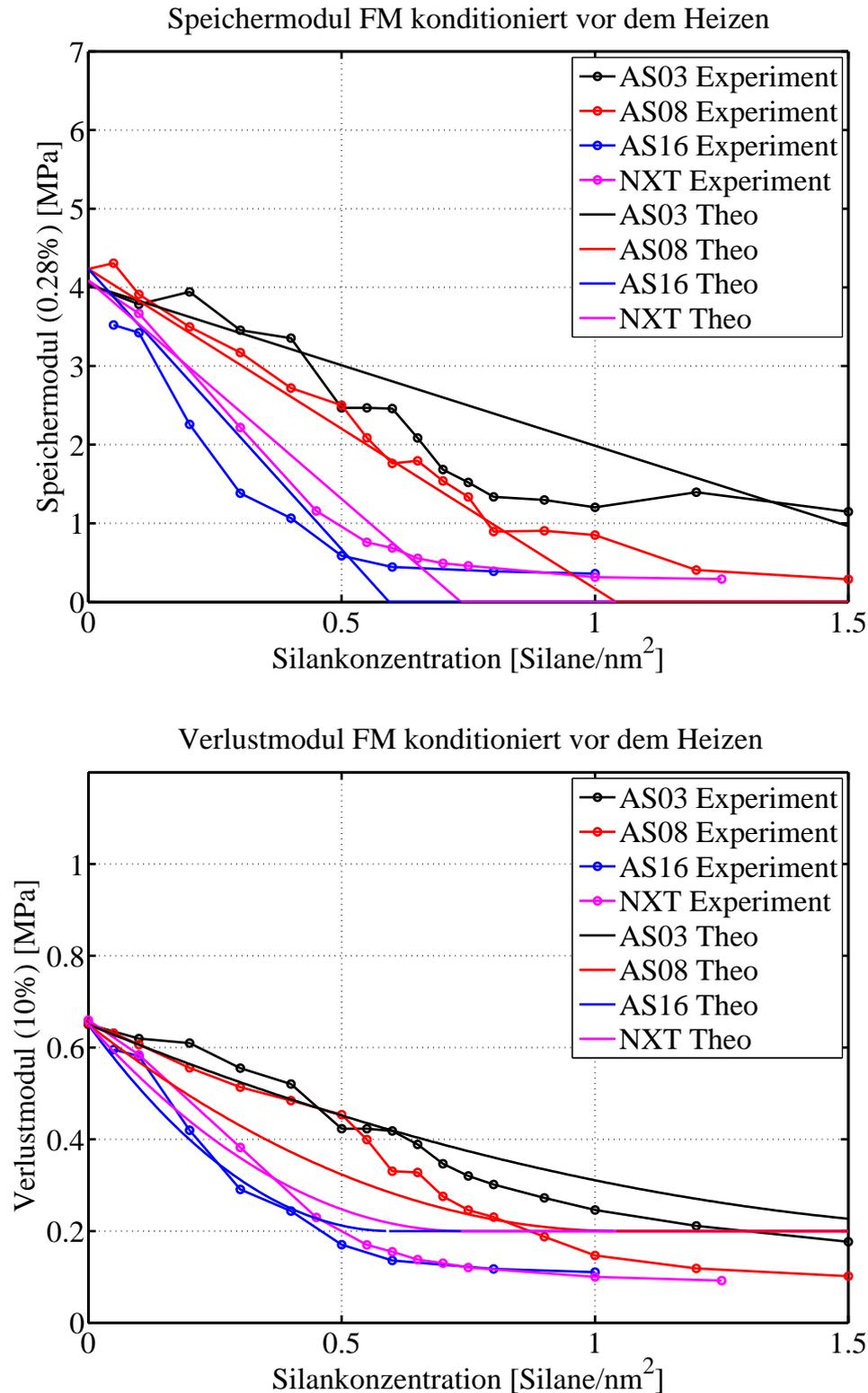


Abbildung 4.41: **Oben:** Experimentelle und theoretische Daten des Inkrementenmodells für den Speichermodul bei einer Dehnung von 0.28% und $c = 7$.

Unten: Experimentelle und theoretische Daten des Inkrementenmodells für den Verlustmodul bei einer Dehnung von 10% und $c = 7$.

Darüber hinaus sind in Abbildung 4.41 die entsprechenden Vorhersagen des Inkrementenmodells aufgetragen, welche im Rahmen der Schwankung ebenfalls sehr gut mit den experimentellen Daten bei kleinen Silankonzentrationen übereinstimmen. Im Fall von großen Silankonzentrationen kommt es allerdings zu einer Abweichung, die darauf zurückzuführen ist, dass der Speichermodul im Inkrementenmodell ab der Hydrophobisierungskonzentration Null ist. Diese Annahme berücksichtigt keinen Anteil des Polymers zum Speichermodul und stimmt somit nicht mit der Realität überein.

Hinsichtlich der vorherigen Diskussion sei besonders darauf hingewiesen, dass lediglich ein einziger Fitparameter c für die Umrechnung zwischen experimenteller und simulierter Konzentration benötigt wird, welcher für einen Silantyp bestimmt wird und auf alle weiteren übertragen werden kann. Aufgrund der im *Jump-In-Jump-Out*-Modell angenommenen Proportionalitäten zu Speicher- und Verlustmodul wurden die simulierten Daten zusätzlich auf die experimentellen Werte ohne Silane bei einer kleinstmöglichen Dehnung geeicht und im Fall des Verlustmoduls ein konstanter Anteil des Polymers zum Verlustmodul addiert. Somit ist es also gelungen, die zwei dynamisch mechanischen Größen Speichermodul und Verlustmodul auf molekularer Ebene vorherzusagen.

4.3 Silica-Silan-Polymer-Silan-Silica Grenzfläche

Im letzten Teil der Arbeit wird sich mit der Silica-Silan-Polymer-Silan-Silica Grenzfläche (G3-Grenzfläche) befasst, welche in Abbildung 4.42 skizziert wird. Ziel ist die Bestimmung der Kraftkurve der G3-Grenzfläche und ein Vergleich mit dem theoretischen Verlauf der Kraftkurve, welcher mittels des *Jump-In-Jump-Out*-Modells in Kapitel 2.6 vorhergesagt wurde. Von besonderem Interesse ist hierbei, ob sich die simulierte Kraftkurve ebenfalls aus der Summe aus Silica-Silica Kontakten und einer anziehenden Kraft durch das Polymer zusammensetzt.

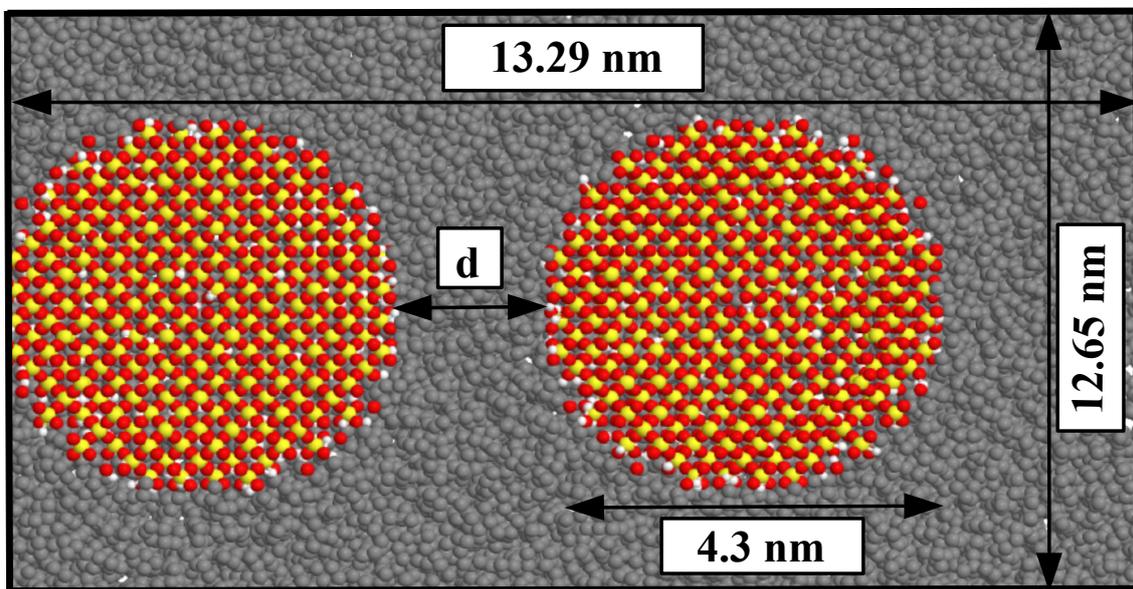


Abbildung 4.42: Illustration zweier Silicapartikel mit einem jeweiligen Durchmesser von 4.3 nm, welche von einem Polymersystem umgeben sind. Hierbei wird erneut der Abstand d der Partikel mit der Zeit variiert und die resultierende Kraftkurve mittels Kraftmesser aufgenommen.

In einem ersten Schritt wurde hierfür eine Methode entwickelt, lange Polymerketten zu generieren und in einer Simulationsbox mit gewünschter experimenteller Dichte zu simulieren. Dies erscheint auf den ersten Blick als triviale Aufgabe, da die einzelnen Monomere zu Polymerketten zusammengesetzt werden können und sich anschließend im Simulationsvolumen gemeinsam equilibrieren lassen. In der Praxis erweist sich diese Vorgehensweise allerdings für lange Polymerketten als nicht realisierbar, da die benötigten Equilibrierungszeiten den zeitlichen Rahmen einer MD Simulation von maximal einigen 100 $nsec$ bis μsec übersteigt.

Als Lösung wurde der in Kapitel 3.2 beschriebene Polymerisations Algorithmus entwickelt, welcher in der Lage ist, Polymersysteme mit jeweiligen Kettenlängen von über 200 Monomeren innerhalb weniger *nsec* zu generieren. Mithilfe des beschriebenen Polymerisations-Algorithmus wurde anschließend ein System erzeugt, in dem sich zwei Silicapartikel mit einem jeweiligen Durchmesser von 4.3 nm befinden, um welche herum eine Polymermatrix aus Polyisopren bestehend aus 99 monodispersen Polymerketten mit jeweils 170 Monomeren polymerisiert wurde (Abbildung 4.42). Mit der gleichen Methode wie im Fall der G1- und G2-Grenzfläche (Kapitel 4.1 und 4.2) konnte anschließend die Potentialkurve aufgenommen werden, aus deren negativen Ableitung die Kraftkurve berechnet wurde. Die erhaltenen Resultate sind in Abbildung 4.43 für die Mittelung über fünf Zyklen zu finden.

Bei der Betrachtung der Resultate in Abbildung 4.43 fallen zwei Aspekte auf. Zum einen weist weder die Potential- noch die Kraftkurve ein Minimum auf, welches erwartungsgemäß aufgrund der Silica-Silica Wechselwirkung analog zum Fall der G1-Grenzfläche auftreten sollte. Zum anderen nimmt bei größeren Abständen die Kraftkurve den konstanten Wert Null an. Laut Überlegung des *Jump-In-Jump-Out*-Modells wird allerdings eine rückstellende Kraft erwartet, welche aufgrund der elastischen Eigenschaften des Polymers zustande kommt. Vergleicht man die Resultate mit den Ergebnissen der G2-Grenzfläche in Kapitel 4.2, so ähneln diese dem Fall langer Silane, welche die Silicaoberflächen voneinander abschirmen.

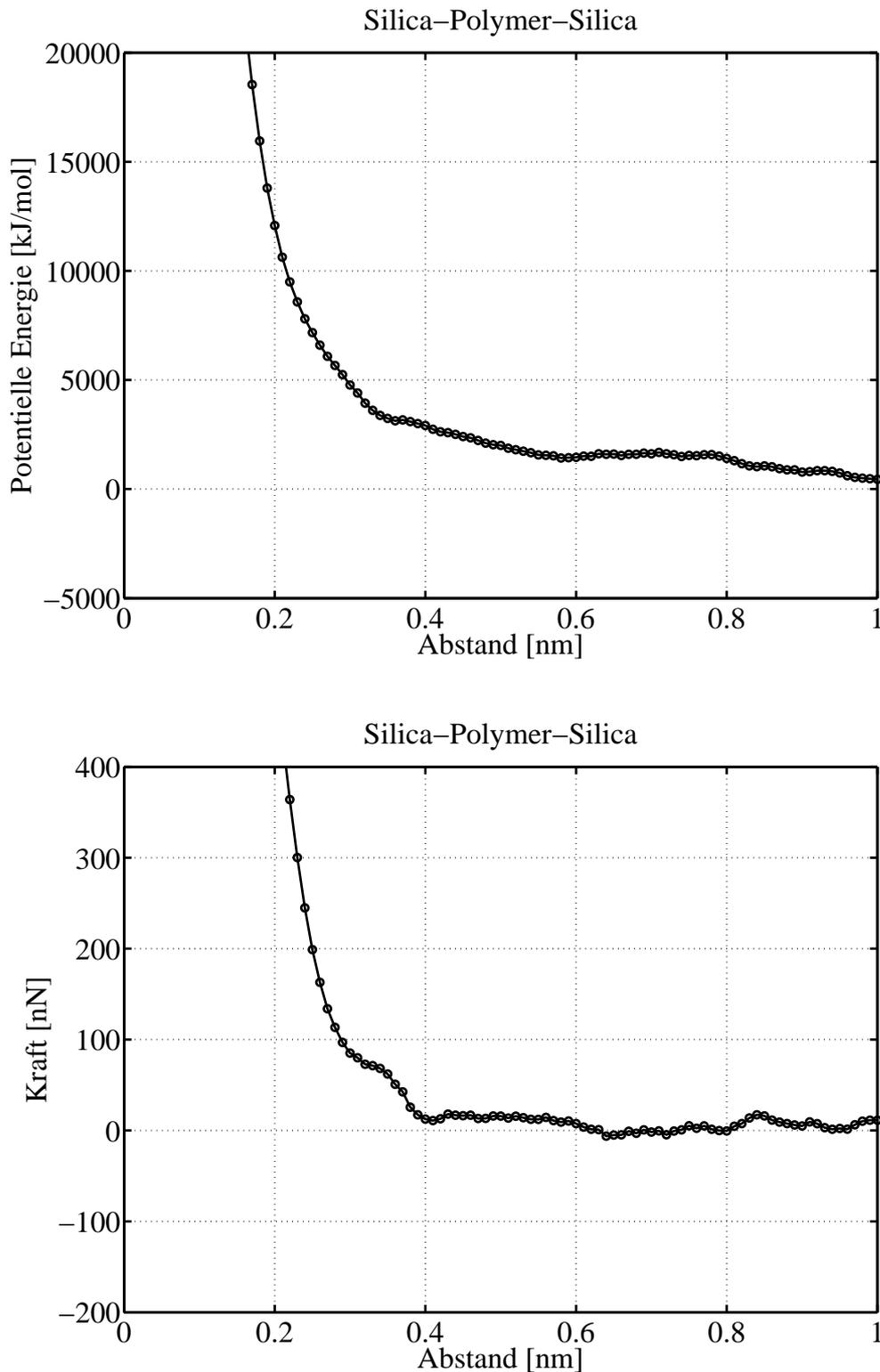


Abbildung 4.43: **Oben:** Über 5 Zyklen gemittelte Potentialkurve für ein System aus zwei Silicapartikeln, welche von einer Polymermatrix aus Polyisopren umgeben sind.

Unten: Über 5 Zyklen gemittelte Kraftkurve als negative Ableitung der potentiellen Energie für ein System aus zwei Silicapartikeln, welche von einer Polymermatrix aus Polyisopren umgeben sind.

Bisher wurden bei der Kraftbestimmung noch keine entropischen Kräfte der Moleküle berücksichtigt. Im Fall der G1- und G2-Grenzfläche lag dies darin begründet, dass das längste Molekül in der Simulation das AS16 Silan lediglich 16 Kohlenstoffatome im Spacer hatte und entropische Beiträge daher vernachlässigt werden konnten. Im Fall der G3-Grenzfläche werden allerdings Polymerketten simuliert, welche aus 850 Kohlenstoffatomen bestehen, weshalb entropische Effekte mitberücksichtigt werden müssen. Daher wurde in Kapitel 3.7 ein Kraftmesser entwickelt, welcher in der Lage ist, direkt die Kraft zwischen den beiden Silicapartikeln, welche von Polymer umgeben sind, zu bestimmen. Dies hat den Vorteil, dass jegliche Kraftbeiträge berücksichtigt werden und die Kraft ohne den Umweg über eine weitere Größe bestimmt werden kann.

Oben in Abbildung 4.44 sind die mit dem Kraftmesser erhaltenen Simulationsergebnisse zu finden, wobei als Referenzwert ebenfalls die Kraftkurve des Silica-Silica Kontaktes aus Kapitel 4.1.2 aufgetragen ist. Während der MD Simulation wurde eine Temperatur von $T = 300K$ eingestellt und die Geschwindigkeit, mit welcher der Kraftmesser bewegt wurde, betrug $v = 0.05 \frac{m}{sec}$. Hinsichtlich der Simulationsergebnisse fallen zunächst drei Beobachtungen auf.

Die erste und wohl wichtigste Beobachtung ist, dass der Kraftmesser in der Lage ist, bei größeren Abständen der Silicapartikel eine anziehende Kraft zu detektieren, welche näherungsweise einen linearen Verlauf aufweist. Ursache dieser Anziehung muss das Polymer sein, da die Silica-Silica Wechselwirkung bei größeren Abständen wie bereits gesehen verschwindet. Darüber hinaus liegt der Gleichgewichtsabstand des Systems bei ca. 0.46 nm. Dieses Resultat passt sehr gut zu den Überlegungen des *Jump-In-Jump-Out*-Modells in Abbildung 2.10. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Messung einer entropischen Kraft aus Sicht der Molekulardynamik Simulation sehr interessant ist, da bei der Parametrisierung des Kraftfeldes kein expliziter Kraftfeldparameter für die Entropie auftritt. Dennoch lässt sie sich mittels des entwickelten Kraftmessers beobachten und auf die Konfigurationen der Polymere zurückführen.

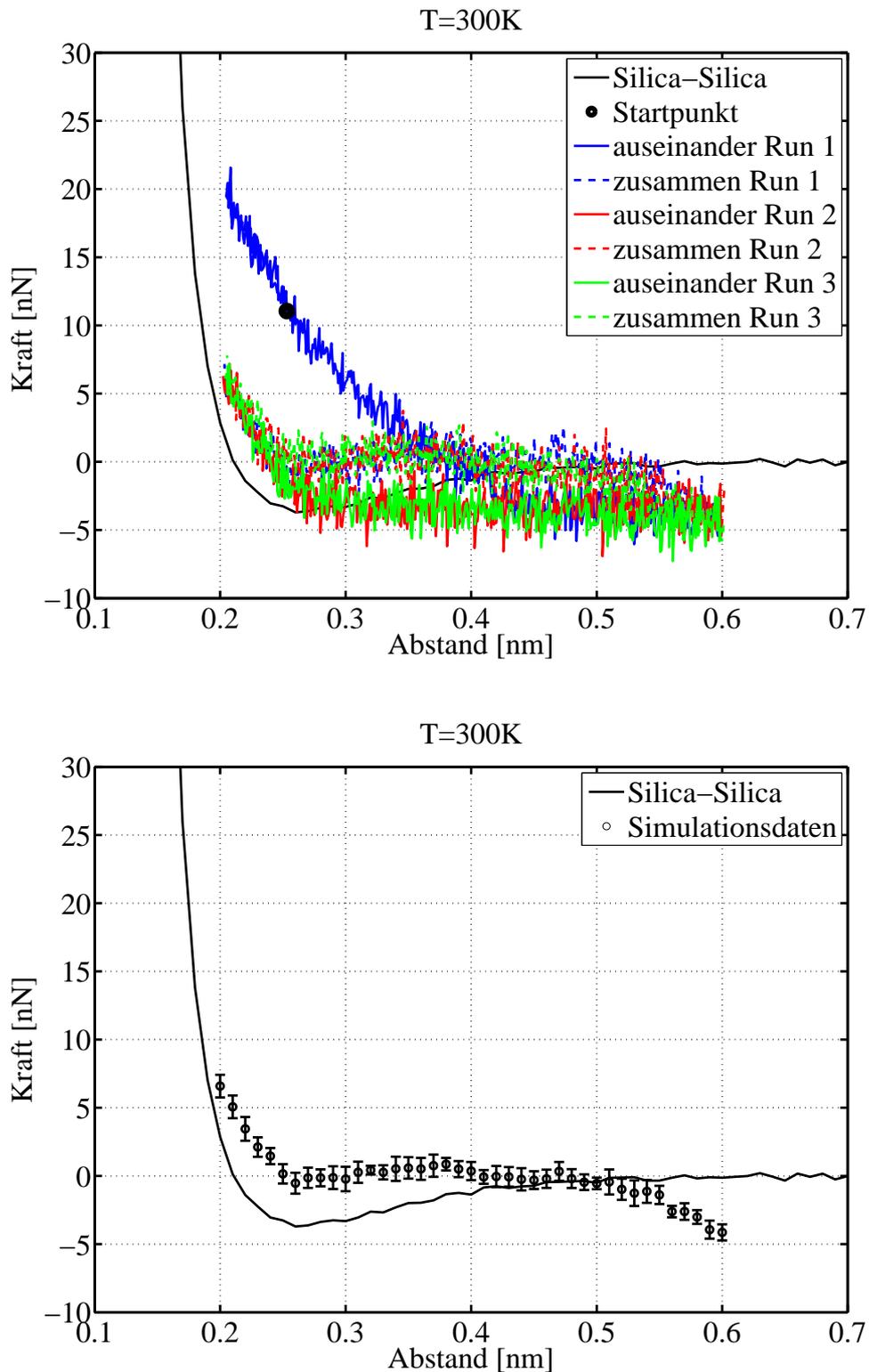


Abbildung 4.44: **Oben:** Kraftkurve von 3 Zyklen für ein System aus zwei Silicapartikeln, welche von einer Polymermatrix umgeben sind. Der Startpunkt der Messung ist mit einem schwarzen Kreis markiert. Zunächst wird der Abstand vom Startabstand aus reduziert
Unten: Über 3 zusammenfahrende Zyklen gemittelte Kraftkurve für ein System aus zwei Silicapartikeln, welche von einer Polymermatrix umgeben sind. Die durchgezogene schwarze Kurve ist für nackte Silica-Potentiale und dient dem Vergleich.

Die zweite Beobachtung ist, dass die Kraftkurve des ersten Auseinanderfahrens deutlich von den nachfolgenden Kraftkurven abweicht. Hierbei kommt es im Vergleich zu den folgenden Zyklen zu einer stärkeren Abstoßung der Silicapartikel. Dies könnte daran liegen, dass die beiden Silicapartikel während der Polymerisation örtlich fixiert sind und das Polymer um den Silica-Silica Kontakt herum polymerisiert. Bei der anschließenden Verwendung des Kraftmessers kann sich einer der beiden Silicapartikel frei bewegen und das System strebt nach seinem Gleichgewichtszustand. Dieser Effekt wird weiter unten untersucht, indem das Dichteprofil des Polymers im Bereich zwischen den Silicapartikeln untersucht wird (Abbildung 4.48).

Als dritter Aspekt lässt sich beobachten, dass die Kraftkurven bei den anschließenden Zyklen zwar jeweils auf dem gleichen Niveau liegen, dass sich die zusammenfahrenden jedoch von den auseinanderfahrenden Pfaden unterscheiden. Es kommt somit zu einer Art Hystereseverhalten. Ob diese Hysterese allerdings auf die physikalischen Polymereigenschaften zurückzuführen ist oder aber der Kraftmesser je nach Bewegungsrichtung verschiedene Equilibrationszeiten besitzt, konnte noch nicht geklärt werden, da hierfür die Simulationszeit weiter erhöht werden müsste, was mit der aktuell verfügbaren Rechenkapazität nicht realisierbar ist.

Bevor es zu einer weiteren Auswertung der resultierenden Kraftkurven kommt, wird zunächst überprüft, ob die erhaltenen Simulationsergebnisse konsistent sind. Dafür wird einerseits untersucht, ob sich die Wechselwirkung zwischen Polymer und Silicapartikel im Gleichgewicht befindet oder sich während der Bewegung verändert. Andererseits wird betrachtet, wie sich die Silicapartikel während der Simulation ohne Kraftmesser verhalten.

Oben in Abbildung 4.45 sind für die Untersuchung der Wechselwirkungen jeweils die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und den unterschiedlichen Atomtypen der Silicapartikel als Funktion der Zeit aufgetragen. Es zeigt sich hierbei, dass die jeweiligen Wechselwirkungen nahezu unbeeinflusst von der Silicabewegung sind. Lediglich im Fall von Silizium ist eine periodische Bewegung, welche mit der Bewegung der Silicapartikel korreliert, zu erkennen.

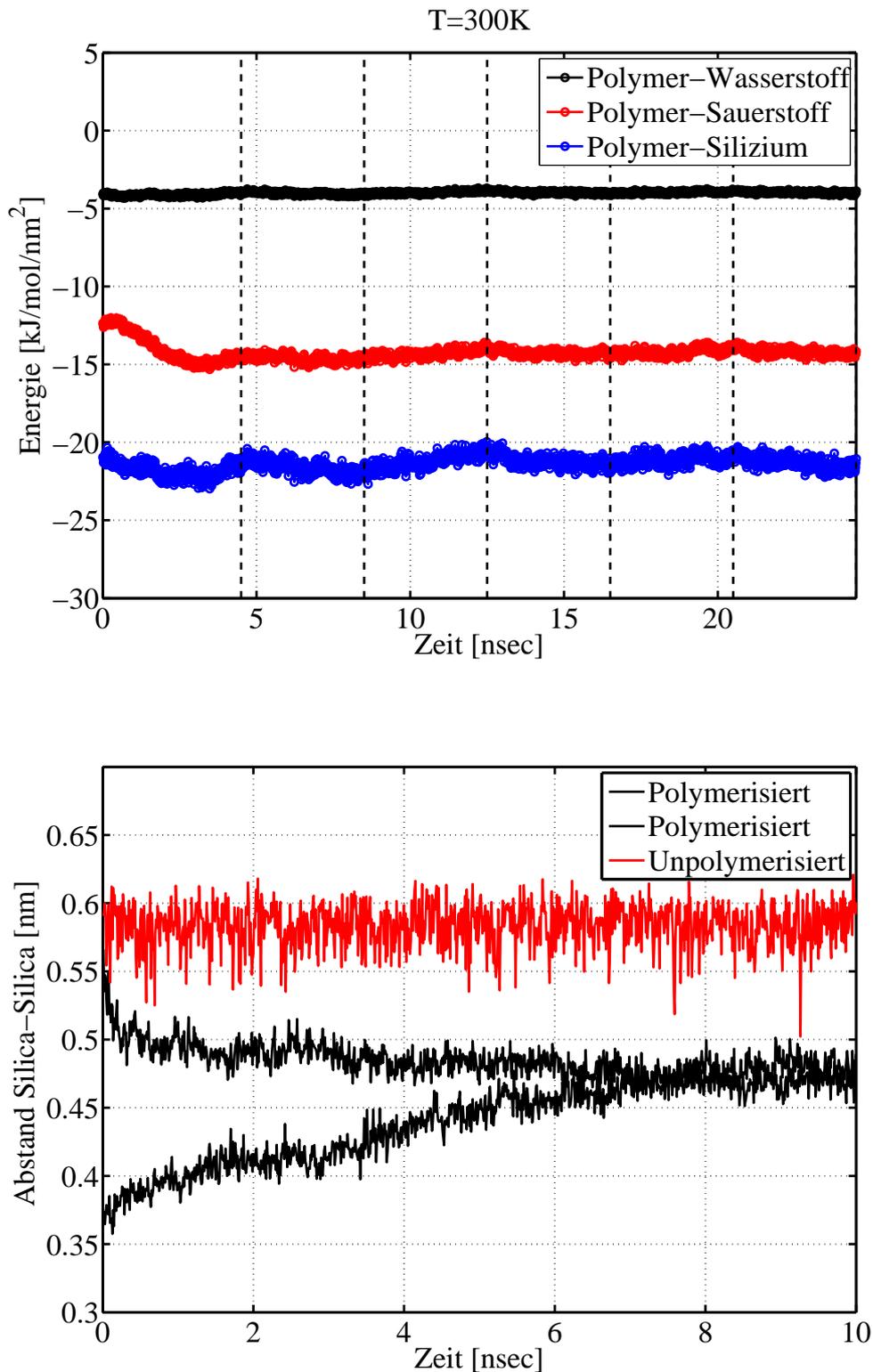


Abbildung 4.45: **Oben:** Wechselwirkungs-Energie zwischen dem Polymer und den einzelnen Atomtypen der Silicapartikel als Funktion der Zeit. Mit den gestrichelten Linien sind zusätzlich die auf und zu Zyklen der Silicapartikel gekennzeichnet.

Unten: Equilibrierungsabstände der beiden Silicapartikel im Fall der G3-Grenzfläche bei zwei verschiedenen Startabständen. Zusätzlich ist in rot der Fall unpolymerisierter Monomere aufgetragen.

Für den Einfluss des Kraftmessers wurden insgesamt drei Tests durchgeführt. Bei den ersten beiden Tests werden die Polymere zunächst bei einem Silica-Silica Abstand von ca. 0.24 nm um die Silicapartikel herum polymerisiert. Anschließend werden die Silicapartikel mit einer Geschwindigkeit von 0.05 m / sec auf ihren jeweiligen Startabstand gebracht. Danach werden ohne die Verwendung des Kraftmessers bei zwei unterschiedlichen Startabständen der Silicapartikel MD Simulationen durchgeführt. Unten in Abbildung 4.45 sind die erhaltenen Ergebnisse zu finden. Es zeigt sich, dass die Silicapartikel bei beiden Simulationen unabhängig vom Startabstand einen Gleichgewichtsabstand von ca. 0.47 nm zueinander anstreben. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit den vorherig erhaltenen Kraftkurven aus Abbildung 4.44, da hier der Nulldurchgang der Kraftkurve ebenfalls bei ca. 0.47 nm zu finden ist.

Darüber hinaus untersuchte der dritte Test, den Einfluss der Polymerisation auf die Ergebnisse. Dafür wurden die Silicapartikel von unpolymerisierten Monomeren umgeben und es wurde ebenfalls bei einem großen Startabstand der Silicapartikel eine MD Simulation durchgeführt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Dichte von Isopren ($\rho_{Isopren} = 680 \frac{kg}{m^3}$) eingestellt wurde, da die Monomere unpolymerisiert waren. Unten in Abbildung 4.45 ist das resultierende Ergebnis dargelegt. Es wird ersichtlich, dass im Fall von Isopren die Silicapartikel um ihren Startabstand herum schwanken und keine anziehende Kraft auf sie wirkt. Dies führt zu dem Rückschluss, dass die anziehende Kraft bei großen Silica-Silica-Abständen auf die entropische Kraft der Polymere zurückzuführen ist.

Kommen wir nach diesem Einschub nun zurück zur Auswertung der erhaltenen Kraftkurve. Um die Simulationsergebnisse besser darzustellen, wurde unten in Abbildung 4.44 der Mittelwert der drei zusammenfahrenden Kraftkurven aufgetragen. Außerdem wurden anschließend die Simulationsdaten wie bereits in Abbildung 4.13 innerhalb einer Binbreite von 0.01 nm gemittelt. Bei dieser Auftragung zeigt sich, dass die Kraftkurve der G3-Grenzfläche ein Minimum an der gleichen Stelle wie der Silica-Silica Kontakt aufweist, welches jedoch leicht in positive Kraftrichtung verschoben ist. Dies spricht somit für die Annahme, dass sich die Kraftkurve der G3-Grenzfläche als Summe der Silica-Silica Wechselwirkung und einer anziehenden entropischen Wechselwirkung des Polymers zusammensetzt.

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, kommt es laut *Jump-In-Jump-Out*-Modell aufgrund der Form der Kraftkurve der G3-Grenzfläche unter Wirkung einer externen Kraft f_s zu einem Sprung des Systems hin zu einem größeren Gleichgewichtsabstand. Diese Sprungweite beträgt laut Simulationsdaten (Abbildung 4.44) ca. 0.26 nm. Daraus folgt für die dissipierte Energie eines Zyklus:

$$W_{\text{Verlust}} = 169 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4.12)$$

4.3.1 Einfluss der Ladungsverteilung

In Kapitel 4.1.2 wurde der Einfluss der Ladungsverteilung auf die Kraftkurve der Silica-Silica Grenzfläche untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Coulomb-Wechselwirkung den größten Einfluss auf die Minimumtiefe der Kraftkurve und somit auf die Stärke des Silica-Silica Kontaktes hat. Im nächsten Schritt wird daher der Einfluss der Ladungsverteilung auf die G3-Grenzfläche untersucht. Hierfür werden alle Ladungen verdoppelt und erneut mittels des Kraftmessers die Kraftkurven aufgenommen. Angemerkt sei, dass die Ladungen zu den schwierigsten zu bestimmenden Parametern gehören. Insbesondere ist die Validierung aufwendig (z.B. durch Adsorptionsisothermen). Die Verdopplung der Ladung ist hier eine grobe Überprüfung des Einflusses der Ladung auf die untersuchten Systeme. Die zugehörigen Resultate sind in Abbildung 4.46 dargelegt.

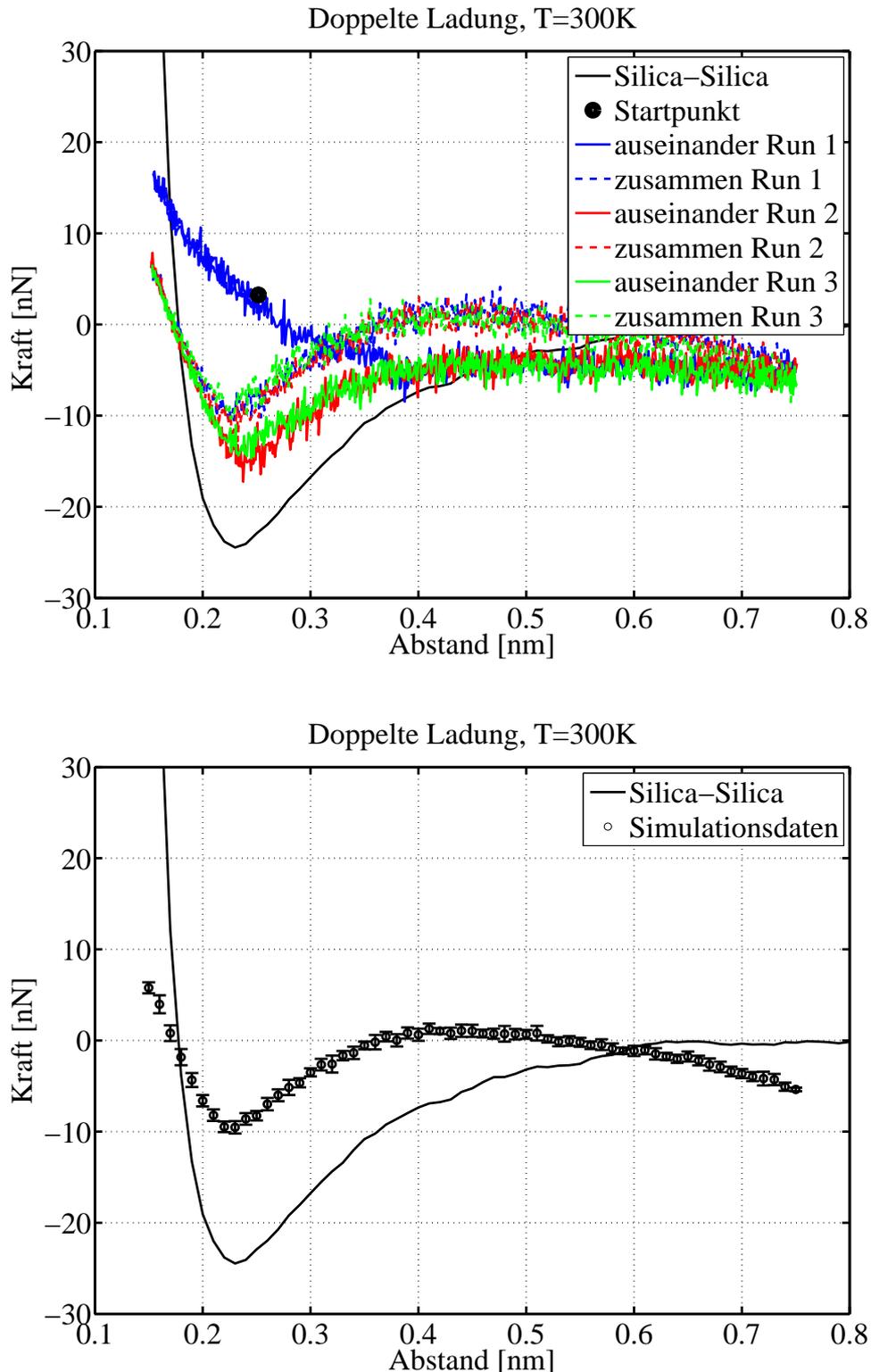


Abbildung 4.46: **Oben:** Kraftkurve von 3 Zyklen für ein System aus zwei Silica-partikeln mit doppelter Ladung, welche von einer Polymermatrix umgeben sind. Der Startpunkt der Messung ist mit einem schwarzen Kreis markiert. Zunächst wird der Abstand vom Startpunkt aus reduziert.

Unten: Über 3 zusammenfahrende Zyklen gemittelte Kraftkurve für ein System aus zwei Silicapartikel mit doppelter Ladung, welche von einer Polymermatrix umgeben sind. Die durchgezogene schwarze Kurve ist für nackte Silica-Potentiale und dient dem Vergleich.

Im Fall der doppelten Ladung ist erneut sehr gut zu erkennen, dass das auftretende Minimum der Kraftkurve ausgeprägter ist und an der gleichen Stelle wie im Fall des reinen Silica-Silica Kontaktes auftritt. Allerdings weicht die Tiefe des Minimums diesmal stärker von dem Minimum des reinen Silica-Silica-Kontaktes ab als zuvor. Des Weiteren ist bei größeren Abständen der Silicapartikel erneut eine lineare anziehende Kraft zu beobachten. Hierbei beträgt die mittels Geradenfits auf den letzten 0.1 nm gemessene Steigung der Kraftkurve im Fall der doppelten Ladung $(-35.81 \pm 1.78) \frac{nN}{nm}$. Die Tatsache, dass die Steigung im Fall der ursprünglichen Ladungen $(-40.96 \pm 3.56) \frac{nN}{nm}$ beträgt, liefert einen weiteren Beleg dafür, dass die anziehende Kraft von dem Polymer herrührt und unabhängig von der Silica-Silica-Wechselwirkung ist.

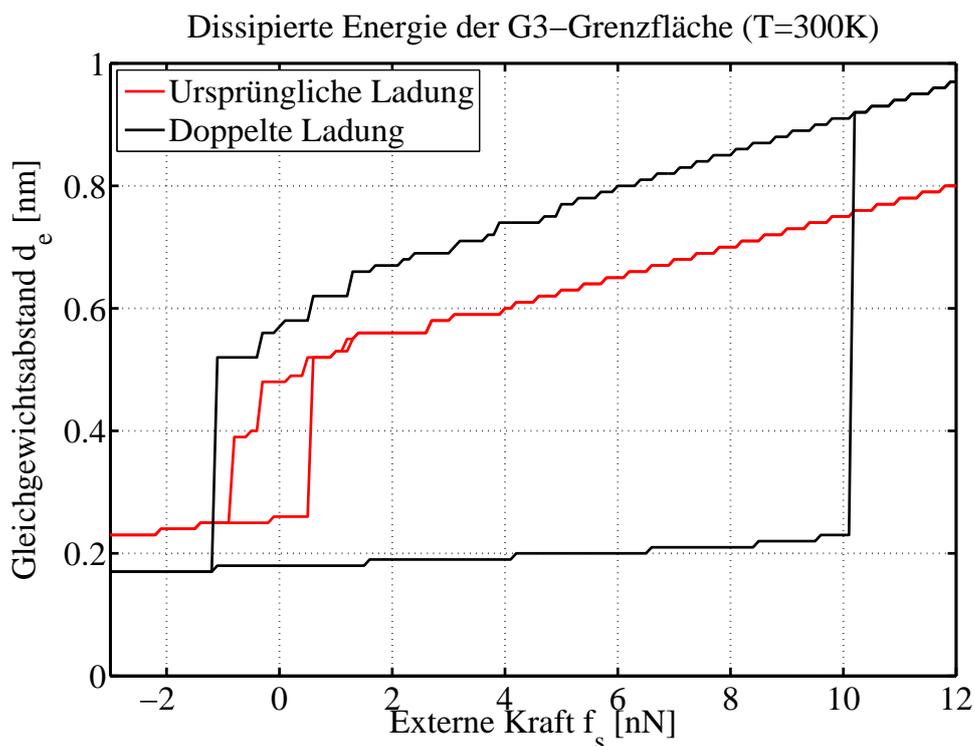


Abbildung 4.47: Simulationsergebnisse der G3-Grenzfläche bei einer Temperatur von 300 K, aufgetragen in der d_e - f_s Ebene für zwei verschiedene Ladungen.

Da es mit steigender Silica-Silica Wechselwirkung schwieriger wird, den Kontakt zwischen Silica und Silica aufzubrechen, erhöht sich folglich auch die Sprungweite des Systems. Diese beträgt bei Verdoppelung der Ladungen ca. 0.69 nm, was zu folgendem Wert für die dissipierte Energie eines Zyklus führt:

$$W_{\text{Verlust}}^{\text{doppelte Ladung}} = 3675 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (4.13)$$

Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Verdoppelung der Ladungen der Silicapartikel zu einer Verstärkung des Kontaktes um einen Faktor von ca. 14 geführt hat, die Sprungweite sich um das 2.7-fache vergrößert hat und die dissipierte Energie um einen Faktor von 21.7 gesteigert wurde. Diese Werte lassen sich direkt aus den Hysteresekurven in Abbildung 4.47 ablesen, wobei die fehlenden Simulationsdaten bei größeren Abständen mit den jeweiligen berechneten Steigungen linear approximiert wurden.

4.3.2 Einfluss der Temperatur

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Temperatur auf die Kraftkurven untersucht. Für diesen Zweck wurden die finalen Koordinaten der vorherigen Simulation als Startkoordinaten verwendet und die Temperatur auf 400K gesetzt. Erneut erfolgte hierbei die Verwendung der doppelten Ladungsverteilung, da diese die Beobachtung des Kraftminimums erleichtert. Oben in Abbildung 4.48 sind die zugehörigen Ergebnisse dargestellt.

Es wird ersichtlich, dass die Kraftkurve beim ersten Auseinanderfahren erneut ein ausgeprägtes Minimum aufweist. Bei dem späteren Zusammenfahren tritt dieses Minimum allerdings nicht mehr auf, sondern es kommt früher zu einer abstoßenden Kraft. Die zu erkennende Abstoßung lässt sich damit erklären, dass aufgrund der erhöhten Temperatur die Beweglichkeit der Polymere zugenommen hat und diese sich daher leichter in den Kontakt zwischen den beiden Silicapartikeln hineinbewegen können. Gelingt dies den Polymerketten, so wirken sie wie eine Art „Stopper“ zwischen den Silicapartikeln und es kommt aufgrund der Lennard-Jones-Wechselwirkung zu einer abstoßenden Kraft.

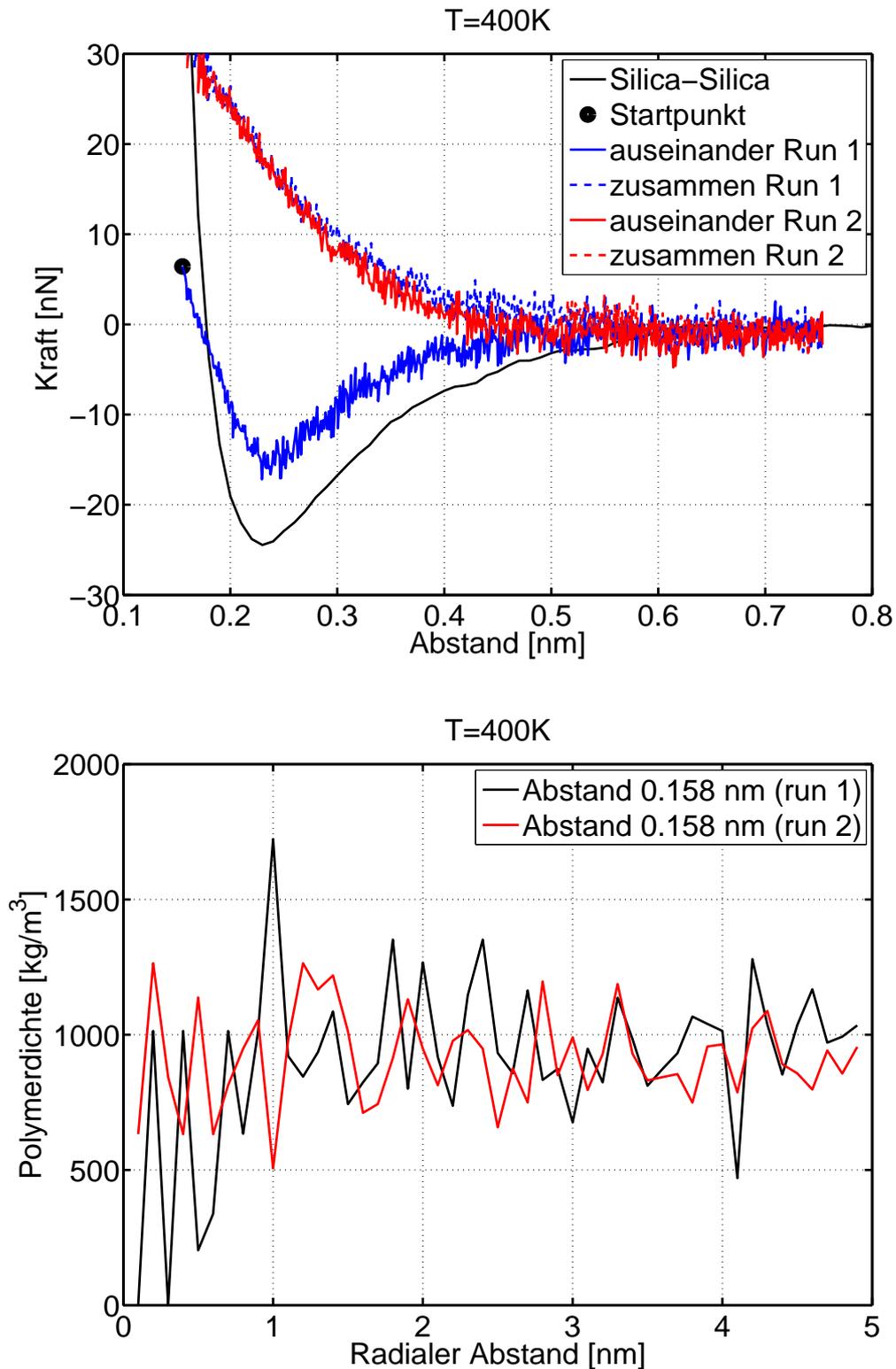


Abbildung 4.48: **Oben:** Kraftkurve von 2 Zyklen für ein System aus zwei Silicapartikeln mit doppelter Ladung und einer Temperatur von 300 Kelvin, welche von einer Polymermatrix umgeben sind. Der Startpunkt der Messung ist mit einem schwarzen Kreis markiert.

Unten: Radiale Polymerdichte zwischen den beiden Silicapartikeln für zwei Zyklen bei einem Silica-Silica Abstand von 0.158nm .

Dass es zu diesem beschriebenen Phänomen kommt, lässt sich unten in Abbildung 4.48 erkennen, in welcher die radiale Polymerdichte zwischen den Silicapartikeln aufgetragen wurde. Wie bereits erläutert, ist unten in Abbildung 4.48 zu erkennen, dass beim zweiten Zyklus die Polymerdichte zwischen den Silicapartikeln deutlich zugenommen hat, was als Folge eine abstoßende Kraft hervorruft. Eine statistische Auswertung der Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich in Abhängigkeit der Temperatur Polymerketten zwischen die Silicapartikel schieben können, konnte aufgrund der hohen erforderten Simulationszeit nicht durchgeführt werden. Dies könnte aber bei der Untersuchung von Reagglomeration von Interesse sein, da ein Verschwinden des Minimums der Kraftkurve bedeutet, dass der Silica-Silica-Kontakt nicht wieder geschlossen wird.

4.3.3 Auswertung der Polymerdichte

In der Literatur wird häufig das Vorhandensein einer sogenannten Glasschicht des Polymers, welche sich um die Silicapartikel herum bildet, diskutiert (z.B. (Thomas, Chan und Pothen, 2013, S. 86)). Eine Glasschicht bedeutet hierbei, dass das Polymer in der Nähe der Silicapartikel unbeweglicher ist als im Bulk. Sowohl experimentelle Forschungsgruppen (O'Brien, Cashell und Wardell, 1976) und theoretische Gruppen (Toepperwein, Schweizer und Riggelman, 2012) als auch Gruppen, welche Computersimulationen (Brown, Mele und Marceau, 2003) verwenden, kommen hinsichtlich dieser Fragestellung zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Hierbei ist das Problem vieler MD Simulationen, dass sie wie beispielsweise (Gao, Liu und Zhang, 2014) lediglich kurze Polymerketten simulieren und es somit unter anderem nicht zu Verschlaufungen der Polymere kommt. Da es mit dem in Kapitel 3.5 beschriebenen Algorithmus gelungen ist, monodisperse Polymerketten mit einer jeweiligen Kettenlänge von 170 Monomeren zu erzeugen, deren charakteristisches Verhältnis dem experimentellen Wert entspricht, wird sich nun ebenfalls der Polymerdichte im Bereich der Silicapartikel gewidmet.

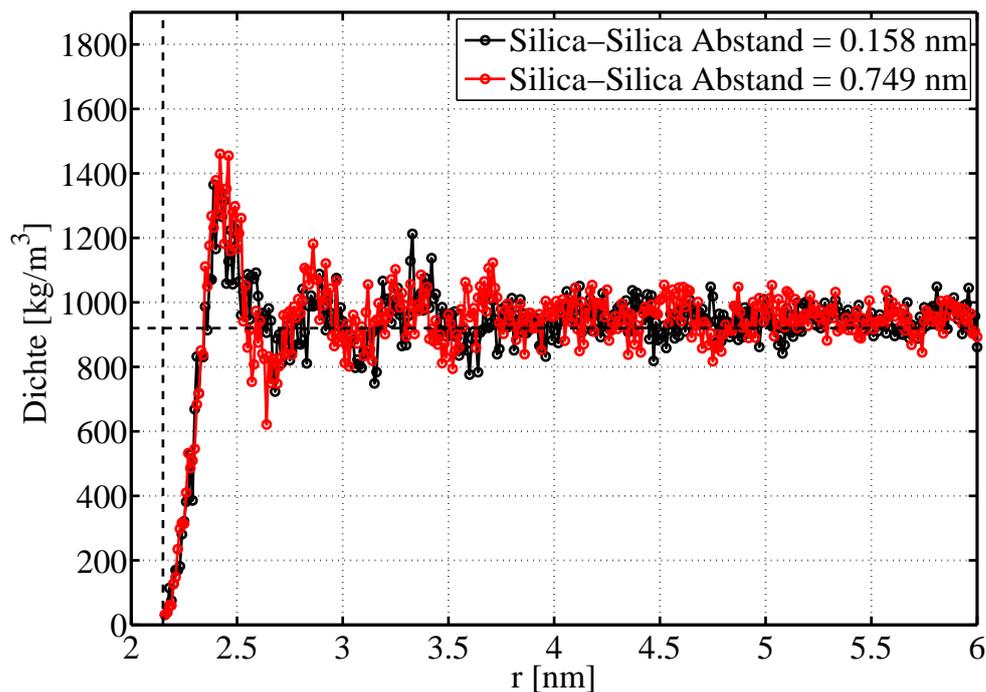


Abbildung 4.49: Radiale Polymerdichte als Funktion des Abstandes zum Mittelpunkt des rechten Silicapartikels. Darüber hinaus sind sowohl der Radius des Silicapartikels als auch die Bulk-Dichte mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

Zu diesem Zweck ist in Abbildung 4.49 die Polymerdichte in Abhängigkeit des Abstandes r zum Mittelpunkt des rechten Silicapartikels bei zwei verschiedenen Silica-Silica-Abständen aufgetragen. Aufgrund der Topologie des Systems wurde jeweils die Polymerdichte in einer halben Kugelschale im Abstand r mit der Dicke $\Delta r=0.1$ nm gemessen und gegen r aufgetragen.

Aus Abbildung 4.49 geht hervor, dass die Polymerdichte bei einem Abstand von ca. 2.45 nm ein ausgeprägtes Maximum aufweist und zwei schwächere Nebenmaxima bei ca. 2.88 nm und ca. 3.32 nm auftreten. Der Abstand der Maxima entspricht der „Polymerdicke“ (Kettendicke). Das ausgeprägte erste Maximum spricht dafür, dass die erste Polymerschicht ausgeprägt ist, während schon die zweite Schicht weit weniger gut definiert ist. Dies sagt allerdings noch nichts über die Beweglichkeit des Polymers in diesem Bereich aus, diese wird in Abschnitt 4.3.4 untersucht. Bereits in (Hojdis, 2013, S.106) ist ein ähnliches Dichteprofil für die planaren Silicaober-

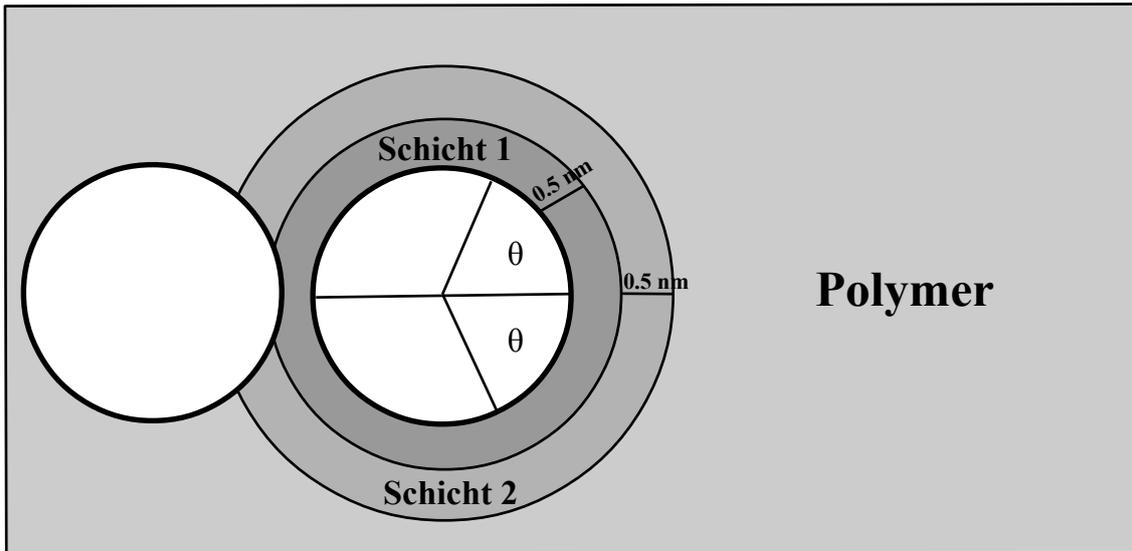


Abbildung 4.50: Illustration der Geometrie mit der Definition des Winkels Θ und den beiden Polymerschichten.

flächen zu finden. Darüber hinaus ist dort ebenfalls das Dichteprofil für den Fall nicht verketteter Monomere aufgetragen, welches dem Dichteprofil der verketteten Monomere ähnelt.

Bisher zeigte sich, dass besonders der Bereich zwischen den beiden Silicapartikeln für die abstoßende Kraft von Bedeutung ist. Um diesen Bereich bei einer Temperatur von $T=300\text{ K}$ genauer zu untersuchen, wurde die Dichte winkelabhängig gemessen. In Abbildung 4.50 ist eine Illustration der Definition des Winkels und der beschriebenen Polymerschichten zu finden. Die anschließende Auftragung der Polymerdichte in den beiden Schichten als Funktion des Winkels Θ bei unterschiedlichen Silica-Silica-Abständen ist in Abbildung 4.51 aufgetragen.

Es wird ersichtlich, dass sowohl in der ersten als auch in der zweiten Schicht bei großen Winkeln die Polymerdichte auf Null abfällt. Dies ist mit der Geometrie der beiden Silicapartikel zu erklären. Große Winkel bedeuten, dass der Bereich des Silica-Silica Kontaktes betrachtet wird, welchen die Polymere nur bedingt erreichen können. Außerdem ist zu erkennen, dass mit größer werdendem Silica-Silica Abstand die Polymerdichte im Bereich des Kontaktes geringer wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich bei der Separierung der Silicapartikel das Polymer nicht in den Kontakt bewegt.

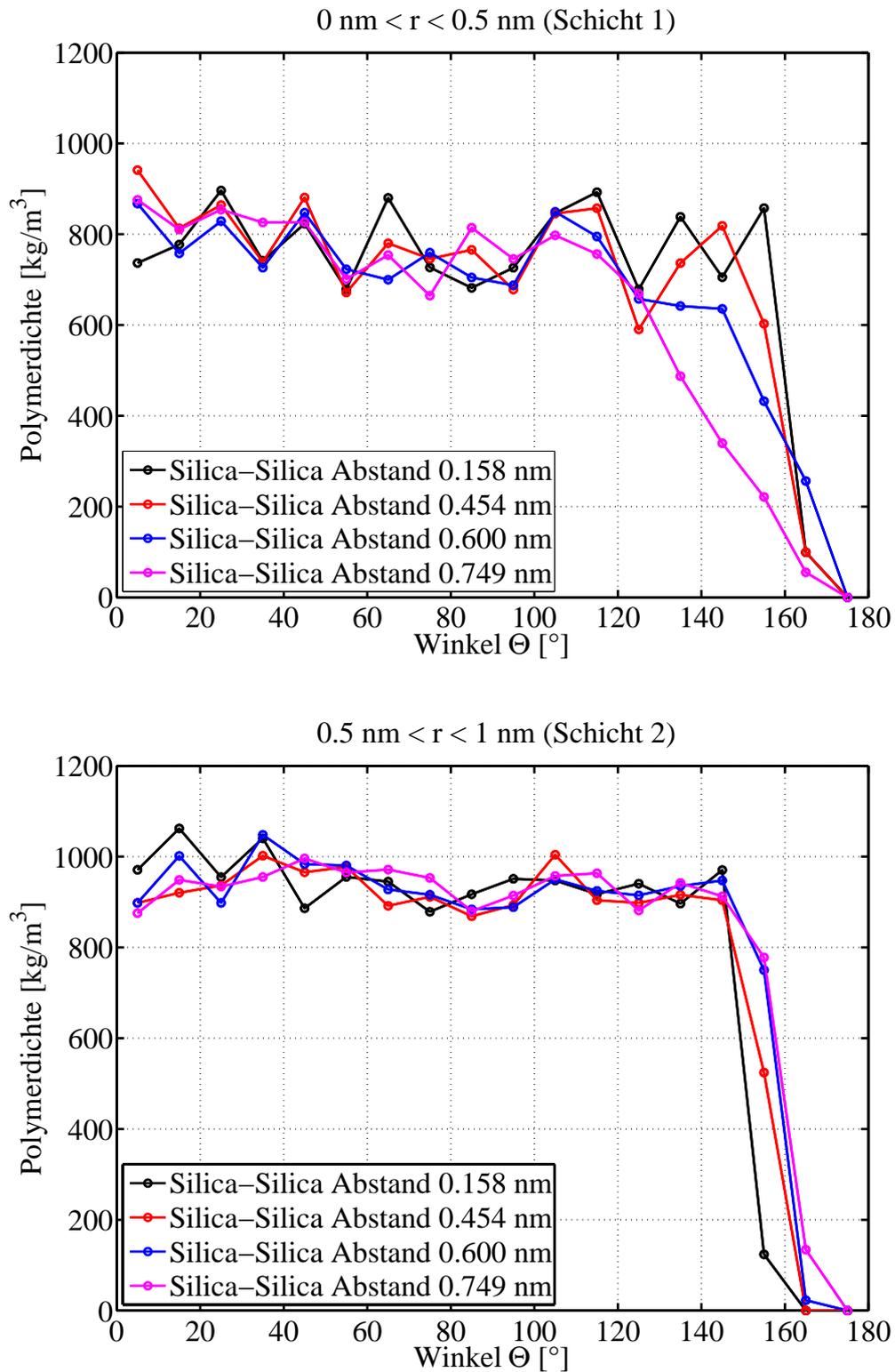


Abbildung 4.51: Polymerdichte in den beiden Schichten als Funktion des Winkels θ bei unterschiedlichen Silica-Silica Abständen.

Somit kommt es also zu einer Art Hohlraum zwischen den beiden Silicapartikeln. Das Vorhandensein dieses Loches wird in Abbildung 4.52 mit zwei Schnappschüssen aus der Simulation belegt. Hierfür wurden zwei Querschnitte mit einer Dicke von 1.5 nm aus der Simulationsbox symmetrisch um den Silica-Silica Kontakt geschnitten.

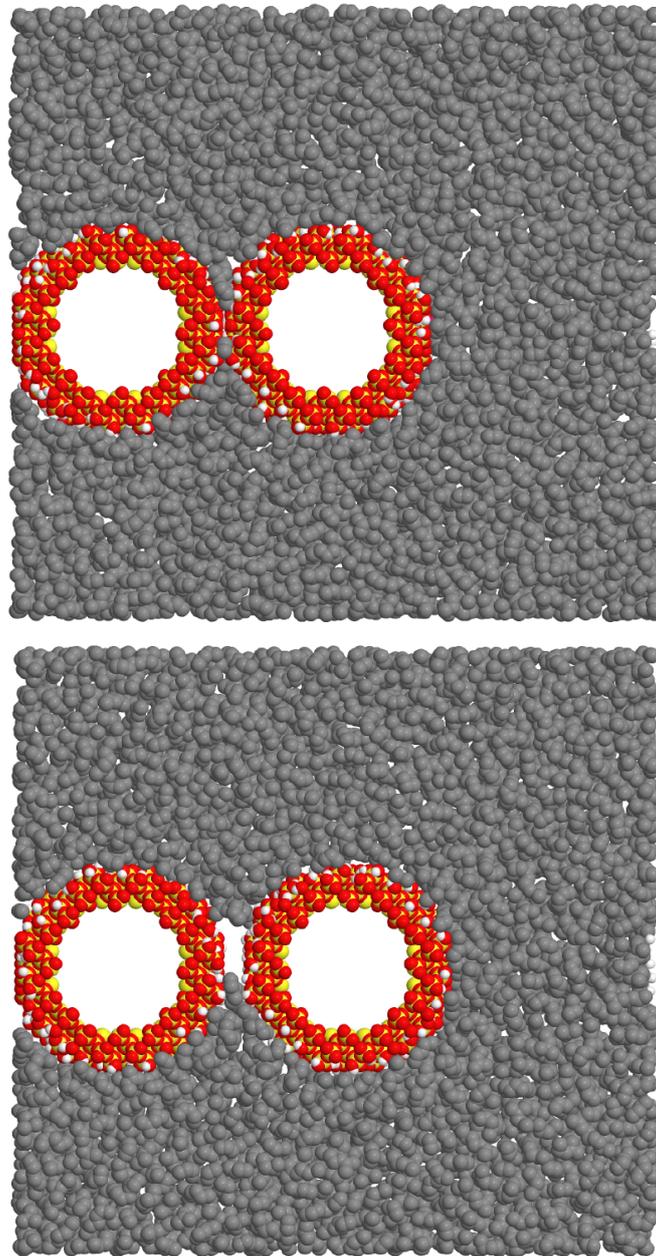


Abbildung 4.52: Zwei um den Silica-Silica Kontakt symmetrische Querschnitte mit einer Dicke von 1.5 nm. Oben beträgt der Silica-Silica-Abstand 0.158 nm und unten 0.749 nm.

4.3.4 Einfluss von Silanen

Im letzten Abschnitt der Arbeit wird nun der Einfluss von Silanen auf die G3-Grenzfläche untersucht. Dafür wurden die beiden Alkylsilane AS03 und AS08 jeweils mit einer Konzentration von $0.192 \text{ Silane}/\text{nm}^2$ auf den beiden Silicapartikeln platziert und erneut Kraftkurven mittels des Kraftmessers aufgenommen. Da es im Fall der Silicapartikel schwieriger als im Fall der planaren Silicaoberflächen (Abschnitt 4.2) ist, einen Anknüpfungspunkt der Silane an die Partikel zu definieren, wurden die Anknüpfungspunkte vor der Simulation festgelegt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Anknüpfungspunkte sich nicht genau zwischen dem Silica-Silica Kontakten befinden, sondern seitlich an den Silicapartikeln liegen. Zur Verdeutlichung der Anknüpfungspunkte ist in Abbildung 4.53 eine Illustration der neuen Topologie zu finden.

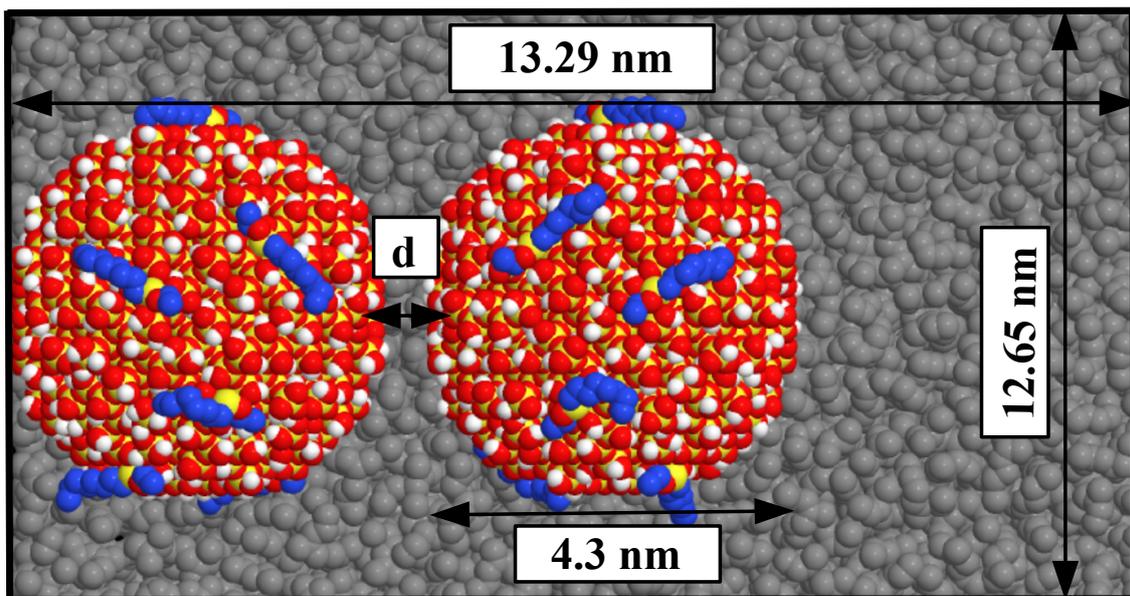


Abbildung 4.53: Illustration zweier Silicapartikel, auf welchen AS08 Silane mit einer Konzentration von $0.192 \text{ Silane}/\text{nm}^2$ eingepflanzt sind und die von einem Polymersystem umgeben sind. Hierbei wird erneut der Abstand d der Partikel mit der Zeit variiert und die resultierende Kraftkurve mittels Kraftmesser aufgenommen.

In Abbildung 4.54 sind die Simulationsergebnisse sowohl für das AS03 als auch das AS08 Silan bei einer jeweiligen Konzentration von $0.192 \text{ Silane}/\text{nm}^2$ und einer Temperatur von $T = 300\text{K}$ zu finden.

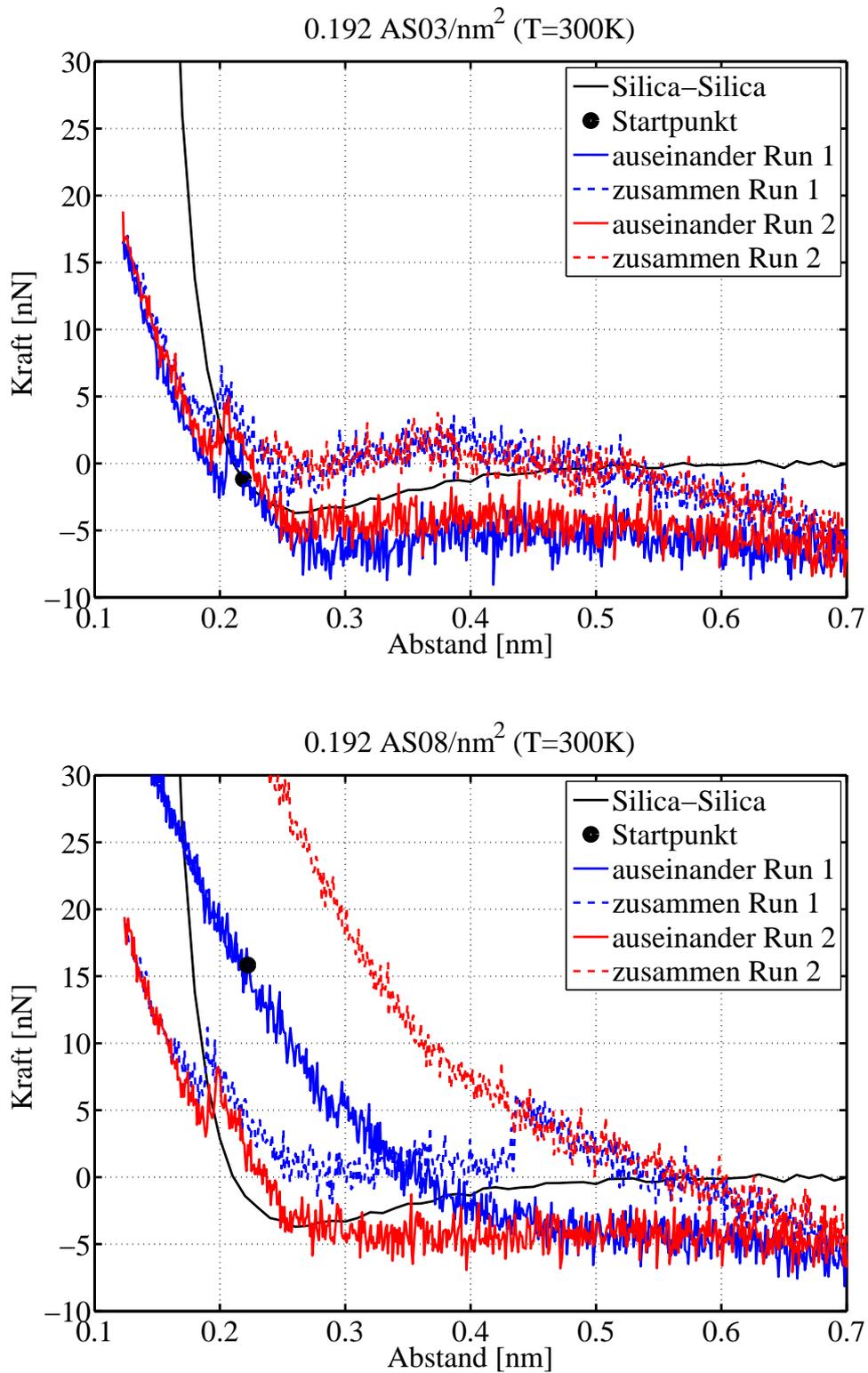


Abbildung 4.54: **Oben:** Kraftkurven des AS03 Silans bei einer Konzentration von $0.192 \text{ Silane/nm}^2$ und einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$.

Unten: Kraftkurven des AS08 Silans bei einer Konzentration von $0.192 \text{ Silane/nm}^2$ und einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$.

Hierbei zeigt sich im Fall des AS03 Silans, dass die Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für den Fall ohne Silane (Abbildung 4.44) sind. Es kommt lediglich bei einem Abstand von ca. 0.2 nm zu einer Art Zacken in den Simulationsergebnissen, welcher auf das Umklappen von OH-Gruppen an der Silicaoberfläche zurückzuführen ist. Außerdem zeigt sich, dass bei kleinen Abständen der Kraftmesser nicht der Starke Abstoßung des Silica-Silica Kontaktes folgen kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Kraftmesser bei starken Kraftänderungen eine längere Equilibrationszeit benötigt.

Im Fall der Simulationsergebnisse des AS08 Silans lassen sich die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Effekte beobachten. Zum einen tritt bei der Kraftkurve des ersten Auseinanderfahrens erneut eine starke abstoßende Kraft auf, welche auf sich vermehrt im Kontakt befindendes Polymer zurückzuführen ist. Des Weiteren ist beim ersten Zusammenfahren bei einem Abstand von ca. 0.45 nm zu beobachten, dass sich die Kraftkurve zunächst auf einem Pfad mit starker Abstoßung befindet, dann umklappt und dem Pfad des reinen Silica-Silica Kontaktes folgt. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass zunächst beim Zusammenfahren Polymer zwischen den Silica-Silica Kontakt geraten ist und anschließend wieder den Zwischenraum verlässt und somit die Abstoßung reduziert.

Bis hierher bleibt festzuhalten, dass die Verwendung von Silanen außerhalb des Silica-Silica Kontaktes prinzipiell keinen Einfluss auf die erhaltenden Kraftkurven hat. Um darüber hinaus zu untersuchen, ob die Silane einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Polymere an der Silicaoberfläche haben, wurde die Aufenthaltsdauer der Polymere in der Nähe der Silicapartikel untersucht. Dies geschah indem die Anzahl an Kohlenstoffatomen innerhalb der ersten beiden Schichten, welche jeweils 0.5 nm dick sind, in Abhängigkeit der Zeit gezählt wurden. Hierfür wurden beim Start der Simulation die Teilchen in den beiden Schichten unterschiedlich markiert und nach je 20 psec überprüft, ob sie noch in der jeweiligen Schicht sind. Sollte ein Teilchen eine Schicht verlassen haben, so viel es aus der Zählung raus, auch wenn es zu einem späteren Zeitpunkt erneut in die ursprüngliche Schicht kam.

In Abbildung 4.55 ist eine entsprechende Illustration zu finden und in den Abbildungen 4.55 und 4.56 sind sowohl die erhaltenen Simulationsergebnisse für den Fall ohne Silane als auch für eine jeweilige Silankonzentration von $0.192 \text{ Silane}/\text{nm}^2$ des AS03 und AS08 Silans aufgetragen.

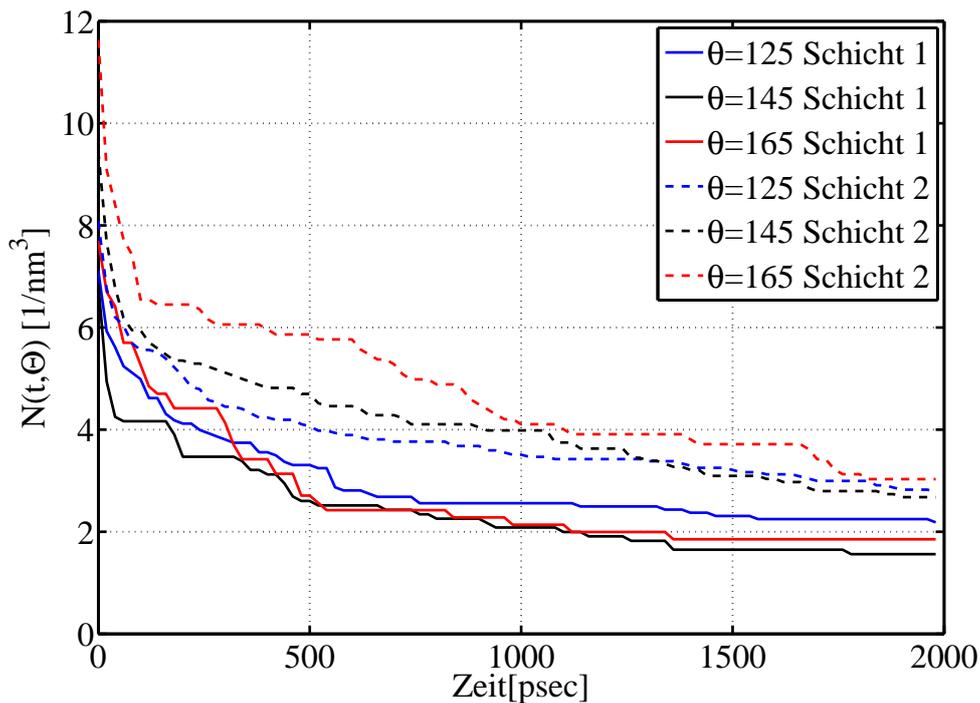
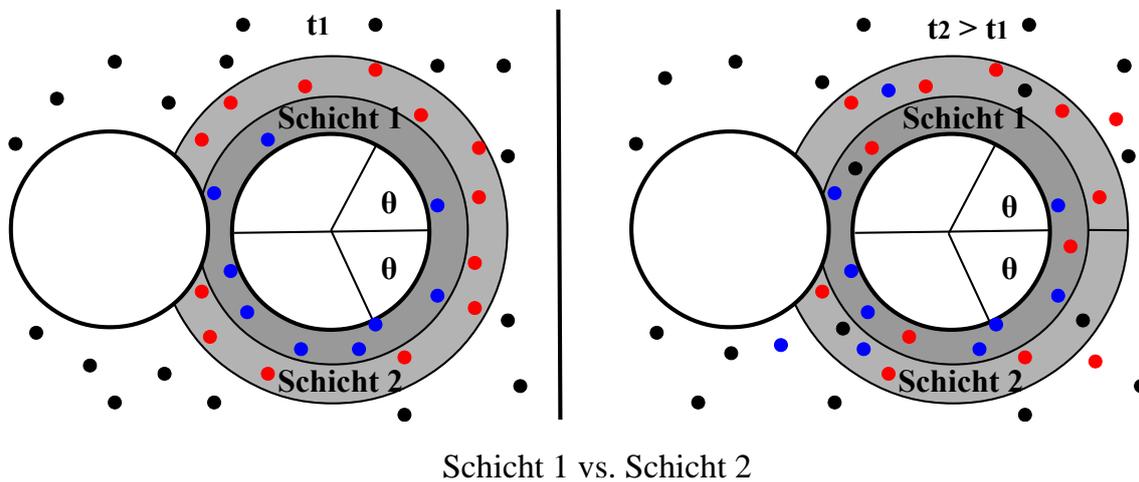


Abbildung 4.55: **Oben:** Illustration der zeitlichen Entwicklung der Kohlenstoffatome innerhalb der beiden ersten Schichten.
Unten: Anzahl an Kohlenstoffatome in den ersten beiden Schichten um die Silicapartikel als Funktion der Zeit ohne Silane.

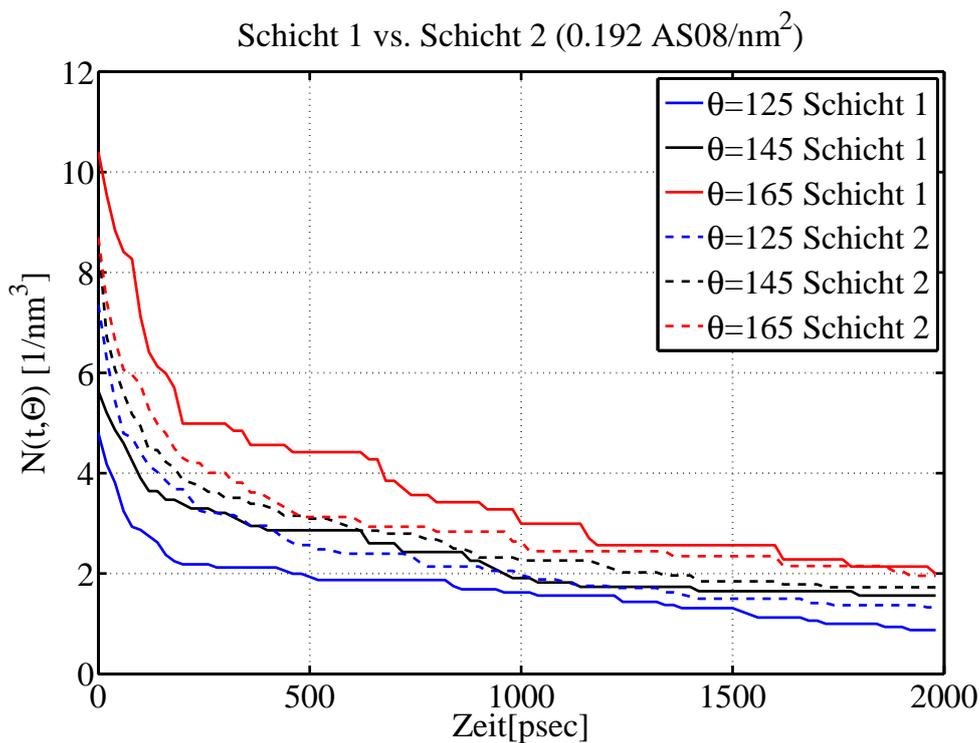
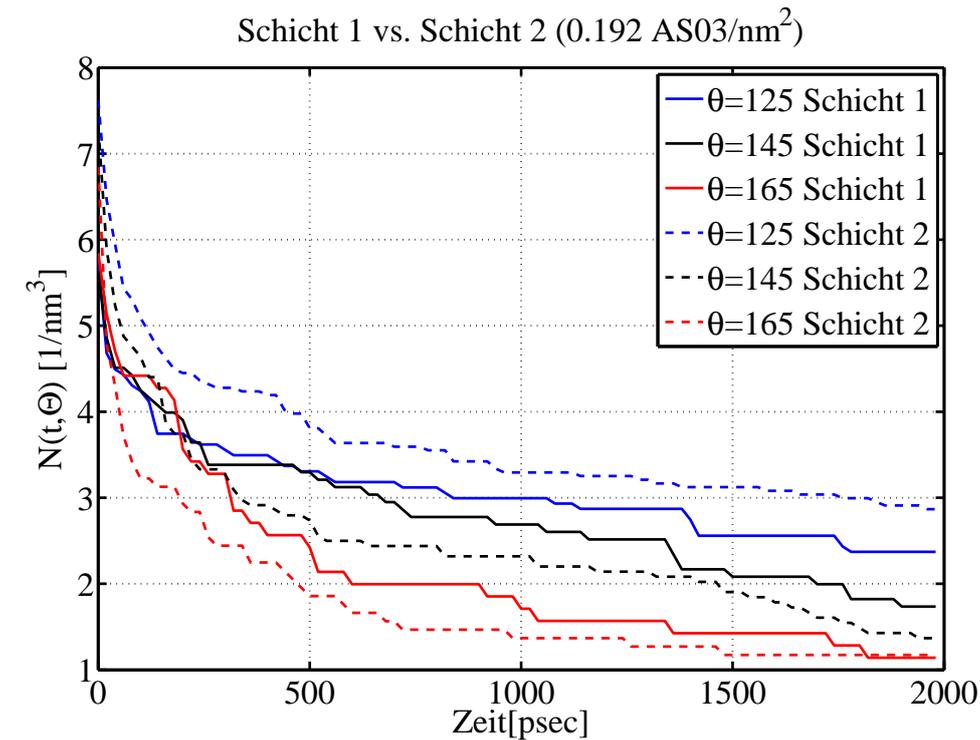


Abbildung 4.56: **Oben:** Anzahl an Kohlenstoffatome in den ersten beiden Schichten um die Silicapartikel als Funktion der Zeit mit einer Konzentration von $0.192 \text{ AS03}/\text{nm}^2$.

Unten: Anzahl an Kohlenstoffatome in den ersten beiden Schichten um die Silicapartikel als Funktion der Zeit mit einer Konzentration von $0.192 \text{ AS08}/\text{nm}^2$.

Bei Betrachtung der Simulationsergebnisse lässt sich zum einen beobachten, dass erneut im Bereich großer Θ Werte weniger Polymer vorhanden ist, da aufgrund der Geometrie diese Bereiche eingeschränkt sind. Zum anderen sind zwei Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten zu erkennen. Als Ansatz zur Beschreibung wird daher ein exponentieller Ansatz gewählt.

$$N(t, \Theta) = A \exp \left[-\frac{t}{\tau_1} \right] + B \exp \left[-\frac{t}{\tau_2} \right] \quad (4.14)$$

Die per Fit erhaltenen Werte für die Relaxationszeiten sind in Tabelle 4.3 eingetragen und verdeutlichen trotz ihrer Schwankung das Auftreten von zwei unterschiedlich schnellen Prozessen. Der schnelle Prozess spielt sich auf einer Zeitskala von einigen zehn Pikosekunden ab und der langsame auf einer Zeitskala von einigen Nanosekunden.

Ohne		Schicht 1			Schicht 2	
	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$
τ_1	224 ± 15	165 ± 24	260 ± 15	124 ± 7	35 ± 2	32 ± 3
τ_2	6585 ± 991	2399 ± 199	7817 ± 2429	4300 ± 158	2490 ± 26	2252 ± 44
AS03		Schicht 1			Schicht 2	
	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$
τ_1	67 ± 5	78 ± 8	254 ± 19	86 ± 5	104 ± 6	94 ± 9
τ_2	4171 ± 106	2498 ± 52	2994 ± 365	4631 ± 170	2519 ± 101	2174 ± 159
AS08		Schicht 1			Schicht 2	
	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$
τ_1	57 ± 3	82 ± 9	95 ± 6	90 ± 4	69 ± 3	125 ± 5
τ_2	2112 ± 51	2024 ± 66	1871 ± 58	1882 ± 44	2017 ± 46	3166 ± 118

Tabelle 4.3: Erhaltende Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Winkels Θ für die beiden ersten Schichten um die Silicapartikel mit einer jeweiligen Dicke von 0.5 nm. Es wird zwischen dem Fall ohne Silane und den Fällen mit einer jeweiligen Silankonzentration von $0.192 \text{ Silane/nm}^2$ für das AS03 und das AS08 Silan unterschieden.

Um den Einfluss der Bewegung der Silicapartikel auf die zeitliche Entwicklung zu untersuchen, sind in Abbildung 4.57 und Tabelle 4.4 die Resultate für den statischen Fall ohne Silane aufgetragen. Statisch bedeutet, dass beide Silicapartikel während der MD Simulation fixiert sind. Hierbei zeigt sich, dass die beiden unterschiedlichen Prozesse unabhängig von der Silicabewegung ablaufen.

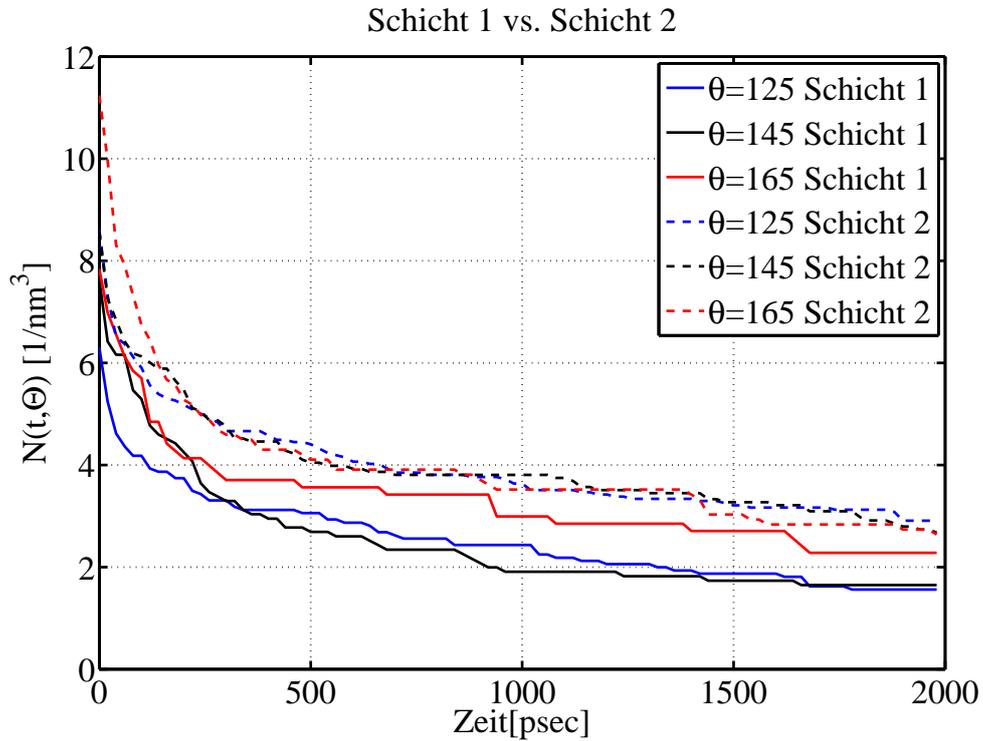


Abbildung 4.57: Anzahl an Kohlenstoffatome in den ersten beiden Schichten um die Silicapartikel als Funktion der Zeit für den statischen Fall ohne Silane. Statisch bedeutet hierbei, dass beide Silicapartikel während der MD Simulation fixiert sind.

		Schicht 1			Schicht 2		
	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$	$\Theta = 125^\circ$	$\Theta = 145^\circ$	$\Theta = 165^\circ$	
τ_1	54 ± 3	182 ± 7	87 ± 5	98 ± 6	141 ± 9	90 ± 3	
τ_2	2057 ± 31	3381 ± 218	3205 ± 104	3672 ± 115	4283 ± 209	3413 ± 99	

Tabelle 4.4: Erhaltende Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Winkels Θ für die beiden ersten Schichten um die Silicapartikel mit einer jeweiligen Dicke von 0.5 nm. Es wird der statische Fall ohne Silane betrachtet.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass bei der Untersuchung der Schalenaustauschdynamik der Monomere sowohl ein „schneller“ Prozess mit einer typischen Zeit von einigen Pikosekunden zu beobachten ist, als auch ein „langsamer“ Prozess mit einer typischen Zeit von wenigen Nanosekunden. Dennoch war bei der Untersuchung der Monomerdynamik kein signifikanter Unterschied zwischen den Schalen feststellbar. Dies spricht dafür, dass die Ergebnisse nicht als Beleg für einen Verglebungseffekt gewertet werden können.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Herausforderung dieser Arbeit war die Verbindung der molekularen Ebene mit den makroskopischen mechanischen Gummieigenschaften. Da dies nicht durch die direkte und vollständige molekulare Simulation erreicht werden kann, wurde hier ein Modell entwickelt, in welchem makroskopische Materialeigenschaften aus einem reversiblen Kontakt innerhalb des Füllstoffnetzwerks abgeleitet werden.

In seiner Basisvariante beschreibt das Modell die Wechselwirkungen verschiedener Füllstoffgrenzflächen durch planare Silicaoberflächen, welche mittels Molekulardynamik Simulationen untersucht wurden. Dabei wurden Parameter wie die Ladungsverteilung, die Temperatur, die Silansorte und die Silankonzentration variiert. Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen war ein ausgeprägtes Minimum der Kraftkurve des reinen Silica-Silica Kontaktes, welches sowohl mit steigender Silankonzentration als auch mit zunehmender Silanlänge reduziert wurde.

Den Kern des Modells stellt ein molekularer Dissipationsmechanismus dar, der in realen Füllstoffnetzwerken den sogenannten Payne-Effekt dominieren sollte. Hierbei wurde die Polymermatrix in der Basisvariante des Modells durch einen Kontinuumsansatz approximiert. Bei diesem Vorgehen wurde als Resultat die relative Ab-

hängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls für bestimmte Werte der dynamischen Amplitude in Abhängigkeit der genannten Parameter erhalten. Des Weiteren konnte sowohl in den Simulationsresultaten als auch in den experimentellen Daten ein Kollaps der Messwerte zu Masterkurven in Abhängigkeit von der Anzahl an Silanatomen beobachtet werden. Dies führte zu der Entwicklung des Inkrementenmodells, mit dessen Hilfe die gleichen Aussagen mit wesentlich geringerem Aufwand erzielbar sind. Um die größte Aussagesicherheit zu gewährleisten, sollten jedoch beide Vorgehensweisen kombiniert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das erstellte Modell verfeinert. Zu diesem Zweck wurde ein Kontaktmodell entwickelt, in dem das Kontinuumsmodell der Polymermatrix durch ein explizites Kraftfeldmodell ersetzt wurde – hier am Beispiel von cis-1,4 Polyisopren. Diese Vorgehensweise ist allgemein und ohne besondere Schwierigkeiten auf andere Polymere anwendbar. Außerdem ist der verwendete Polymerisationsalgorithmus in der Lage, innerhalb einiger Nanosekunden realistische Elastomersysteme zu erzeugen, womit er wesentlich schneller als vergleichbare Algorithmen in der Literatur ist. Bevor dieser Algorithmus zur Anwendung kam, wurde er ausführlich anhand der Kettenstatistik des Polymers in der Schmelze getestet.

Insgesamt besteht das im zweiten Teil der Arbeit verfeinerte Modell aus zwei in cis-1,4 Polyisopren eingebetteten Silicapartikeln mit einem jeweiligen Durchmesser von 4.3 nm, die silanisiert werden können, wobei wiederum die oben genannten Parameter variabel sind. Mit einem speziell konstruierten Kraftmesser konnten Kraft-Abstand-Kurven der eingebetteten Silicapartikel aufgenommen werden. Damit konnte gezeigt werden, dass die entropische Rückstellkraft (und damit der gesamte oben erwähnte Dissipationsmechanismus), die in der einfachen Modellversion durch ein Kontinuumsmodell ersetzt wurde, tatsächlich beobachtbar ist.

Es wurden erste explorative Studien zu Temperatur-, Ladungs- und Silanisierungseffekten durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass mittels der Ladungsverteilung der Silica-Silica Kontakt verstärkt werden kann und sich dadurch die dissipierte Energie erhöht. Außerdem wurde die Unabhängigkeit der entropischen Rückstellkraft vom

Silica-Silica Kontakt beobachtet. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die verwendete Relativgeschwindigkeit der Partikel von 5 cm/sec eine realistische Größe ist und aus dem Grund anwendbar, da der erwähnte Dissipationsmechanismus schon bei relativen Partikelverschiebungen von wenigen Angström wirksam wird.

Ebenfalls untersucht wurde die Struktur und die Dynamik des Polymers in unmittelbarer Umgebung des Kontaktes bzw. der Partikeloberfläche. Als Ergebnis stellte sich heraus, dass die Silicapartikel an Ihrer Oberfläche eine sichtbare Struktur von etwa drei Schalen in die Polymermatrix induzieren, wobei die Breite dieser Schalen ca. 0.5 nm beträgt und somit der „Kettenbreite“ der Polymere entspricht. Abschließend wurde in der Schalenaustauschdynamik der Monomere sowohl ein „schneller“ Prozess mit einer typischen Zeit von einigen zehn Pikosekunden beobachtet, als auch ein „langsamer“ Prozess mit einer typischen Zeit von wenigen Nanosekunden. Allerdings war gerade im Fall der Monomerdynamik kein signifikanter Unterschied zwischen den Schalen feststellbar, so dass dies nicht als Beleg für einen Verglasungseffekt gewertet werden konnte.

Während die Basisvariante des Modells - bei ausreichender Einarbeitung - ihre Resultate (Speicher- und Verlustmodul für bestimmte Amplitudenwerte) auf der Basis von vier bis fünf Arbeitstagen liefert und im Fall des Inkrementenmodells gegebenenfalls innerhalb von Minuten, beträgt die Arbeitszeit für das vollmolekulare Kontaktmodell in etwa ein bis zwei Monate und ist somit noch wesentlich größer.

Ausblick

Momentan besteht die modellierte Polymermatrix aus unvernetzten und an die Silicapartikel nicht angebondenen 170meren. Dieses System wird sich nur dann „elastisch“ verhalten, wenn die typische Relaxationszeit der Kettenenden im Vergleich zur typischen Zeit der extern aufgeprägten Dynamik lang ist. Das in dieser Arbeit verwendete Zeitfenster scheint sich gut zu eignen, da der maßgebliche Dissipationsmechanismus des Partikelkontaktes auf der Angström-Skala stattfindet, so dass Simulationszeiten im Bereich von Nanosekunden mit vernünftigen makroskopischen Geschwindigkeiten korrespondieren. Dieser Punkt sollte aber nochmals genauer untersucht werden.

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit hauptsächlich monofunktionale Silane verwendet, welche nicht kovalent an die Polymermatrix anbinden. Sowohl die Auswirkungen einer Anbindung der Silane an die Polymermatrix auf die elastischen Eigenschaften des Systems als auch die Auswirkungen einer Vernetzung der Polymere untereinander wären interessant zu untersuchen.

Ferner ist das entwickelte Modell aktuell lediglich in der Lage, Speicher- und Verlustmodul bei zwei unterschiedlichen Dehnungsamplituden zu bestimmen. Eine Erweiterung des Modells auf einen größeren Dehnungsamplitudenbereich ist daher wünschenswert und würde zusätzlich die Bestimmung von $\tan(\delta)$ ermöglichen.

Der wahrscheinlich wichtigste Aspekt ist die Rolle der Temperatur. Ein vollständig atomistischer Kontakt, d.h. über eine Polymerbrücke sowie direkt wechselwirkende Füllstoffpartikel, wie er hier entwickelt wurde, kann in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Dabei wird sich herausstellen, ob sich mittels Frequenz-Temperatur-Superposition das Zeitfenster der Simulation mit dem Zeitfenster der Reifendynamik zur Deckung bringen lässt.

KAPITEL 6

Anhang

In diesem Kapitel sind die verwendeten Kraftfeld-Parameter, Strukturformeln inklusive Partialladungen der untersuchten Silane, Simulationsdetails und experimentelle Daten zusammengefasst. Bei der Darstellung der Silane sei hierbei darauf hingewiesen, dass sowohl das SilanG als auch das SilanL aktuell nicht kommerziell verfügbar sind und daher aus Geheimhaltungsgründen auf die Auftragung der genauen Strukturformeln verzichtet wurde.

6.1 Kraftfeld-Parameter

Lennard-Jones	$\sigma [nm]$	$\epsilon [kJ/mol]$				
H	0.175	0.770				
O	0.312	0.251				
Si	0.383	1.682				
KKK	0.400	0.330				
Bindungen	$b_{ij}^0 [nm]$	$k_{ij} [kJ/mol/nm^2]$				
O-H	0.110	5002400				
Si-O	0.150	1000000				
Si-KKK	0.300	5000000				
Winkel	$\theta_{ijk}^0 [rad]$	$k_{ijk} [kJ/mol/rad^2]$				
Si-O-H	110.000	30000				
O-Si-O	109.500	30000				
Si-O-Si	180.000	30000				
Si-Si-KKK	1	1				
O-Si-KKK	1	1				
Proper Dihedrals	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
H-O-Si-O	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Si-O-Si-O	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Si-O-Si-KKK	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
H-O-Si-KKK	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100

Tabelle 6.1: Parametrisierte Kraftfeldparameter für die Silicaoberflächen bzw. Silicapartikel (H, O, Si) und den Kraftmesser (KKK).

Lennard-Jones	σ [nm]	ϵ [kJ/mol]
CH1	0.400	0.330
CH2	0.400	0.330
CH3	0.400	0.330
Hn	0.175	0.184
Hs	0.175	0.184
N1	0.326	0.289
OD	0.312	0.251
OI	0.312	0.251
S	0.359	1.147
Si	0.383	1.682
Bindungen	b_{ij}^0 [nm]	k_{ij} [kJ/mol/nm ²]
Si-OI	0.1657	326401
Si-CH2	0.1830	201431
CH2-CH2	0.1506	297470
CH2-CH1	0.1539	278742
CH2-CH3	0.1524	287054
OI-CH2	0.1421	425967
OD=CH1	0.1225	507862
N1-CH1	0.1406	486397
N1-CH2	0.1421	439799
N1-Hn	0.1018	488195
CH2-S	0.1807	243445
S-Hs	0.1341	221810
S-S	0.2051	235362

Tabelle 6.2: Parametrisierte Lennard-Jones und Bindungsparameter für die verwendeten Silane.

Winkel	$\theta_{ijk}^0 [rad]$	$k_{ijk} [kJ/mol/rad^2]$
OI-Si-CH2	112.900	315.843
OI-CH2-CH3	110.000	587.050
Si-CH2-CH2	115.600	324.023
CH2-CH2-CH2	111.700	415.337
CH2-CH2-CH3	111.700	415.337
CH2-CH2-N1	110.400	608.800
CH2-N1-CH1	111.000	477.169
N1-CH1=OD	123.200	912.800
N1-CH1-N1	119.100	994.050
CH1-N1-Hn	111.800	266.952
CH2-N1-Hn	111.800	266.952
CH2-CH2-S	110.600	453.232
CH2-S-S	101.800	368.598
CH2-S-Hs	96.600	198.554
CH2-CH1=OD	123.500	572.300
CH2-CH2-CH1	111.700	415.337
CH2-CH1-CH2	111.700	415.337
CH2-S-CH2	98.600	351.267

Tabelle 6.3: Parametrisierte Winkelparameter für die verwendeten Silane.

Proper Dihedrals	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
CH2-CH2-CH2-CH2	-0.869	33.868	26.52	-62.584	3.160	-0.679
CH2-CH2-CH2-CH3	-0.869	33.868	26.52	-62.584	3.160	-0.679
CH2-CH2-CH2-CH1	-0.869	33.868	26.52	-62.584	3.160	-0.679
CH2-CH2-CH1-CH2	-0.869	33.868	26.52	-62.584	3.160	-0.679
Si-OI-CH2-CH3	0	-52.970	36.030	63.752	24.201	-87.720
CH2-Si-OI-CH2	0	16.990	12.633	-28.406	-2.941	-2.363
OI-Si-CH2-CH2	0	12.278	-3.211	-13.992	3.543	-3.602
Si-CH2-CH2-CH2	0	27.96	21.096	-64.220	9.330	2.223
Hq-OIq-Siq-OIq	0	6.110	5.877	0.541	0.047	-0.100
CH2-CH2-CH2-N1	0	35.231	-11.320	-56.447	23.152	1.6417
CH2-CH2-N1-CH1	0	-1.102	40.575	7.560	-7.287	-44.209
CH2-N1-CH1-N1	0	18.144	18.110	-11.116	10.995	-25.834
CH2-N1-CH1=OD	0	-35.399	-9.595	-34.330	-12.735	77.461
N1-CH2-CH2-S	0	24.970	1.853	-39.686	4.587	-0.622
CH2-CH2-S-Hs	0	13.738	-5.267	-21.746	5.666	3.964
OD=CH1-N1-Hn	0	-2.743	-25.455	8.148	-1.727	-1.979
CH2-CH2-N1-Hn	0	13.402	0.366	-18.967	-0.066	-0.174
N1-CH1-N1-Hn	0	13.920	1.568	-21.710	0.461	0.197
CH2-CH2-CH1=OD	0	4.651	4.327	-0.303	-10.239	7.605
CH2-CH2-CH2-S	0	33.59	6.321	-72.294	24.602	-2.182
CH2-CH2-S-CH2	0	-7.027	33.059	4.921	19.287	-55.570

Tabelle 6.4: Parametrisierte Torsionsparameter für die verwendeten Silane.

Lennard-Jones	$\sigma [nm]$	$\epsilon [kJ/mol]$				
CA	0.385	0.770				
CD	0.325	0.823				
CE	0.385	0.770				
CH_3	0.385	1.864				
Bindungen	$b_{ij}^0 [nm]$	$k_{ij} [kJ/mol/nm^2]$				
CA-CD	0.1515	278742				
CD-CE	0.1500	278742				
CE-CA	0.1550	297470				
CH_3 -CD	0.1510	297470				
CD=CD	0.1338	297470				
Winkel	$\theta_{ijk}^0 [rad]$	$k_{ijk} [kJ/mol/rad^2]$				
CA-CD=CD	125.900	374.000				
CD=CD-CE	125.900	374.000				
CD-CE-CA	111.650	481.160				
CH_3 -CD=CD	125.900	374.000				
CE-CA-CD	111.650	481.160				
CA-CD- CH_3	109.000	250.000				
Improper Dihedrals	$\zeta_{ijkl}^0 [rad]$	$k_{ijkl} [kJ/mol/rad^2]$				
CA-CD=CD-CE	0	160				
CH_3 -CD=CD-CE	180	160				
Proper Dihedrals	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
CD=CD-CE-CA	4.603	1.501	2.835	6.216	-2.665	-12.742
CE-CA-CD=CD	4.603	1.501	2.835	6.216	-2.665	-12.742
CD-CE-CA-CD	-14.036	-20.675	1.409	23.380	1.189	8.334

Tabelle 6.5: Optimierte Kraftfeldparameter für Polyisopren. Die Bindungsparameter stammen aus (Sen u. a., 1999) und alle weiteren Parameter bauen, wie im Text beschrieben, auf (Harmandaris und Doxastakis, 2002) auf.

6.2 Strukturformeln

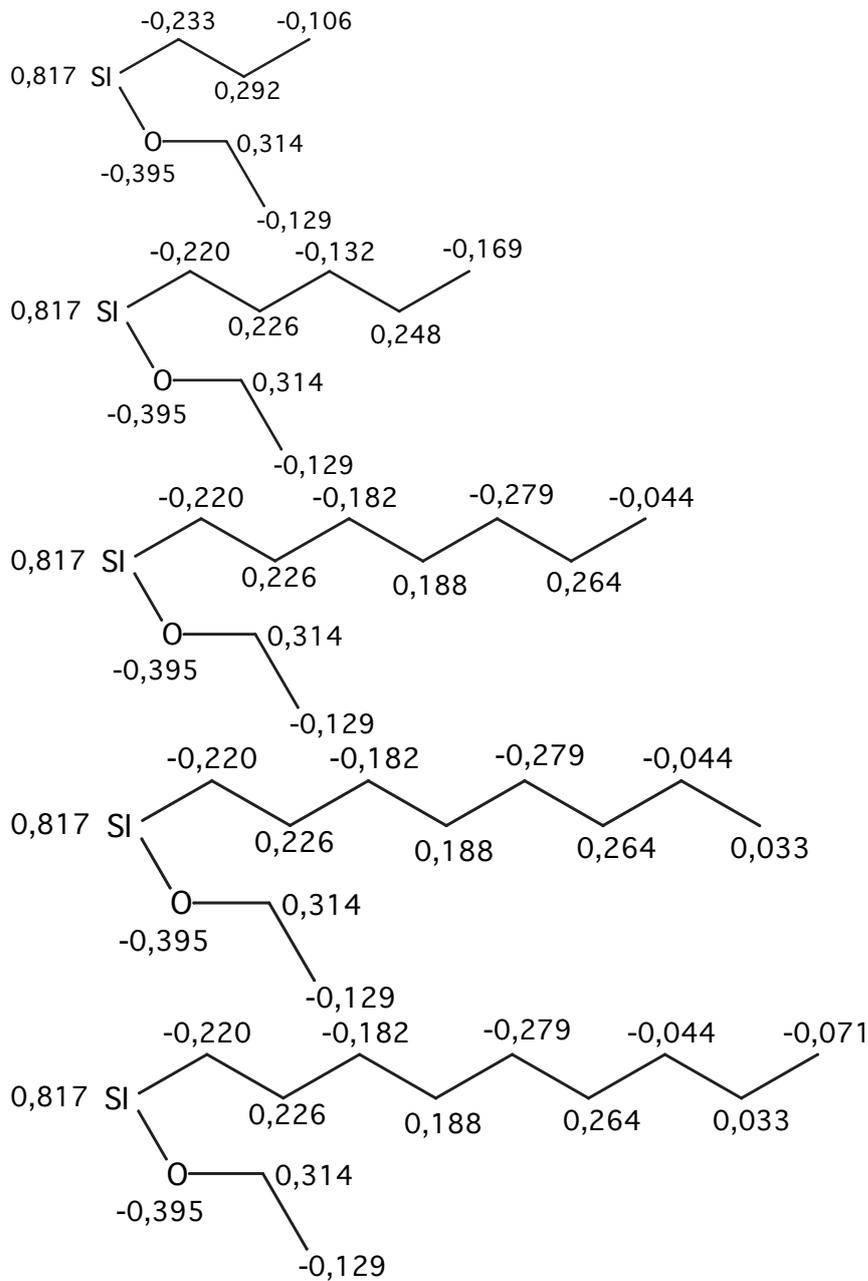


Abbildung 6.1: Strukturformeln und Partialladungen des AS03, AS05, AS07, AS08 und AS09.

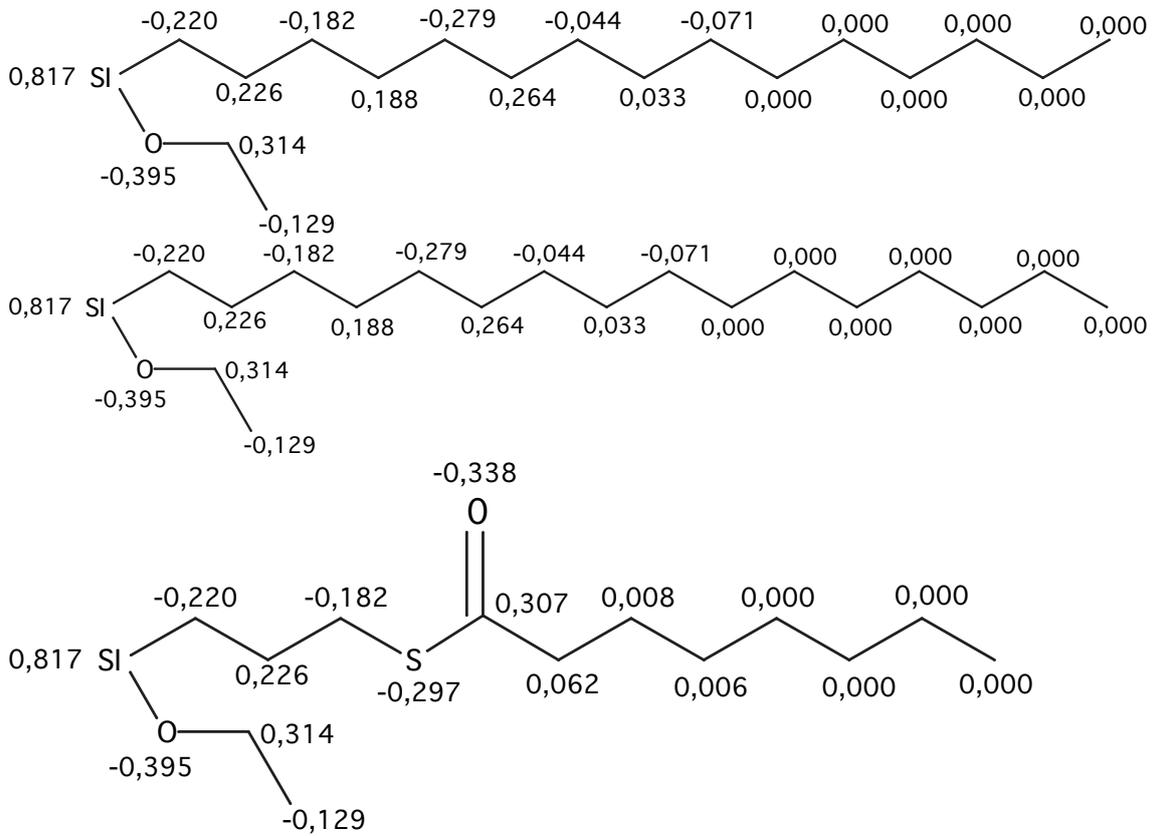


Abbildung 6.2: Strukturformeln und Partialladungen des AS15, AS16 und NXT.

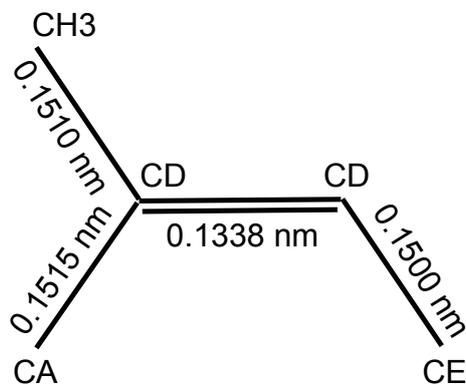


Abbildung 6.3: Benennungen und Bindungsabstände Isopren.

6.3 Simulationsdetails

```
; Verschiedene Preprocessing Optionen
title = ; Simulationstitel
cpp = cpp ; C-preprocessor benutzen

; MD-Run Parameter
integrator = md ; Leap-Frog Integrator
tinit = 0 ; Startzeit
dt = 0.0005 ; Zeitschritt [psec]
nsteps = 2000 ; Anzahl an MD-Schritten
init_step = 0
comm-mode = Linear ; Schwerpunkttranslation abziehen
nstcomm = 1 ; Frequenz des Schwerpunktbewegungsabzug
comm-grps = Gruppen fuer den Schwerpunktbewegungsabzug

; Energieminimierungs-Optionen
emtol = 100 ; Krafttoleranz
emstep = 0.01 ; Schrittweite
niter = 20
fcstep = 0
nstcgsteep = 100 ; Frequenz der Steepest Descent Schritte
; Anzahl der Korrekturschritte fuer L-BFGS Minimierung
nbfscorr = 10

; Ausgabe-Kontroll-Parameter
nstxout = 0 ; Ausgabefrequenz der Koordinaten
nstvout = 0 ; Ausgabefrequenz der Geschwindigkeiten
nstfout = 0 ; Ausgabefrequenz der Kraefte
nstcheckpoint = 10000 ; Checkpoint fuer Neustart nach Absturz
nstlog = 100 ; Ausgabefrequenz der Energien in die Log-Datei
; Ausgabefrequenz der Energien in die Energie-Datei
nstenergy = 100
nstxtcout = 100 ; Ausgabefrequenz in die xtc-Datei
xtc-precision = 10000 ; Praezision der xtc-Datei
; Gruppen die in die xtc-Datei geschrieben werden sollen
xtc-grps =
; Gruppen die bei der Energieberechnung beruecksichtigt werden
energygrps = YYY qH OqY Sql qHr Oqr Sqr AAA BBB
```

```
; Parameter fuer Nachbarschaftssuche
nstlist = 10 ; Frequenz der Auffrischung der Nachbarliste
ns_type = grid ; Sucht Nachbarn auf einem Gitter

; Periodische Randbedingungen
pbc = xyz ; In alle drei Raumrichtungen
;pbc = xy ; Beider Verwendung von Waenden

; Nachbarschaftslisten cut-off
rlist = 1.3
domain-decomposition = no

; Optionen fuer Elektrostatik und Van der Waals Kraefte
Particle Mesh Ewald Methode fuer Elektrostatik
coulombtype = PME ;
; ab welchem Abstand [nm] auf Coulomb Potential
; umgeschaltet wird
rcoulomb-switch = 0
rcoulomb = 1.3 ; Abschneideradius fuer Coulomb Wechselwirkung
epsilon-r = 1; Dielektrische Konstante

; Optionen fuer Van der Waals
vdw-type = shift
; ab welchem Abstand [nm] auf Lennard-Jones Potential
; umgeschaltet wird
rvdw-switch = 1.1
; Abschneideradius fuer Lennard-Jones Wechselwirkung
rvdw = 1.2
DispCorr = No ; Option fuer Langreichweitenkorrektur
table-extension = 1

; maximale Gitterkonstante des PME Gitters
fourierspacing = 0.12
pme_order = 4
ewald_rtol = 1e-05
ewald_geometry = 3dc
epsilon_surface = 0
optimize_fft = no
```

```

; Thermostat und Barostat
Tcoupl = Berendsen
tc-grps = System ; auf das gesamte System anwenden
tau_t = 0.1 ; Zeitkonstante des Thermostats [psec]
ref_t = 300 ; Referenztemperatur [K]
;Pcoupl = Berendsen
Pcoupl = no ; kein Barostat
Pcoupltype = Isotropic
tau-p = 1000 ; Zeitkonstante des Barostats [psec]
compressibility = 4.5e-5
ref-p = 11 ; Referenzdruck [bar]

; Generierung der Startgeschwindigkeiten
gen_vel = yes
; Temperatur der Verteilung der Startgeschwindigkeiten
gen_temp = 300
; Zufaellicher Startwert der Zufallszahlen
gen_seed = -1 ;1993

; Optionen fuer Bindungen
constraints = none
; Alle Bindungen und Winkel werden festgehalten
;constraints = all-bonds
constraint-algorithm = Lincs ; Constraint Algorithmus
unconstrained-start = no ; keine Constraints zu Beginn
lincs-order = 4 ; Hoechste Ordnung der Kopplungsmatrix
lincs-iter = 1 ; Anzahl an Iterationen
; Warnung, wenn Bindung mehr als angegebene Gradzahl rotiert
lincs-warnangle = 360

; Gruppen ohne nichtbindende Wechselwirkungen
energygrp_excl = Sql Sql OqY OqY qH qH Sql OqY Sql qH
OqY qH Sqr Sqr Oqr Oqr qHr qHr Sqr Oqr Sqr qHr
Oqr qHr AAA Sql AAA OqY AAA qH AAA Sqr AAA Oqr

```

```
AAA qHr   AAA YYY           BBB Oqr  BBB qHr  BBB Sqr
```

```
; Waende
```

```
nwall = 0 ; Anzahl der Waende
```

```
wall_type = 10-4 ; Wand-Potential
```

```
wall_atomtype = Si Si ; Wandatome
```

```
wall_density = 9 9 ; Anzahldichte der Wandatome
```

```
wall_ewald_zfac = 3
```

```
wall_r_linpot = 0.1
```

```
; Festgehaltene Gruppen
```

```
freezegrps = OqY  Sqr  AAA  Oqr  Sqr  BBB
```

```
;freezedim           =
```

```
; Y steht fuer "Ja" und N steht fuer "Nein".
```

```
; Jeweils ein Eintrag fuer jede Raumrichtung
```

```
freezedim = Y Y Y  Y Y Y  Y Y Y  Y Y N  Y Y N  Y Y N
```

6.4 Experimentelle Daten

μ^1 [kPa]	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,90	1,00	1,20	1,50
Dehnung[%]																
0,28	4032,30	3784,80	3942,40	3455,50	3354,50	2467,30	2467,30	2458,60	2084,80	1683,10	1519,90	1335,90	1297,10	1203,20	1394,70	1147,60
0,42	4023,90	3681,80	3758,70	3241,60	3107,00	2322,50	2322,50	2334,90	2096,80	1861,60	1634,30	1527,40	1401,20	1237,70	1134,80	969,51
0,7	3697,50	3516,80	3402,90	3083,30	2875,20	2279,50	2279,50	2261,70	2071,90	1829,00	1626,10	1543,40	1315,90	1103,30	1037,30	882,06
0,98	3513,50	3379,00	3261,60	3007,70	2807,90	2250,20	2250,20	2224,30	2033,50	1798,40	1615,50	1486,90	1286,90	1149,20	930,28	773,13
1,53	3212,50	3070,50	3026,80	2755,90	2572,00	2052,70	2052,70	2042,90	1866,90	1633,70	1471,40	1373,40	1185,80	1026,40	830,05	632,51
2,51	2900,60	2772,70	2719,70	2477,60	2247,60	1833,60	1833,60	1826,50	1678,50	1471,90	1313,30	1231,40	1075,40	923,69	735,30	559,47
4,05	2258,60	2153,30	2115,20	1903,50	1785,00	1397,70	1397,70	1412,30	1298,90	1148,10	1032,50	970,25	856,45	749,53	607,28	475,37
6,98	1526,60	1432,40	1424,80	1284,90	1214,90	961,09	961,09	991,59	914,54	821,21	745,30	697,21	634,95	562,05	475,90	388,14
10,04	1170,50	1086,70	1082,70	978,99	926,97	743,02	743,02	779,63	726,96	652,62	596,35	559,24	517,44	461,62	399,37	336,74
15,07	842,81	777,58	780,81	708,10	673,91	549,25	549,25	574,67	538,44	491,04	453,68	427,59	402,11	362,46	325,01	285,03
24,97	558,45	511,74	516,93	473,45	451,05	378,28	378,28	400,43	377,79	348,45	324,55	306,98	294,61	269,76	248,81	226,96
40,04	395,18	361,31	364,27	329,98	314,17	265,42	265,42	283,05	266,79	249,78	234,32	221,70	216,80	200,45	189,16	177,85
70,03	262,61	242,20	243,61	220,63	210,95	179,28	179,28	190,39	179,32	170,29	161,06	152,86	150,30	139,86	134,47	128,18
100,02	193,55	181,57	181,94	167,23	160,22	138,46	138,46	145,70	137,85	132,27	124,81	118,80	116,56	109,07	105,13	100,14
μ^2 [kPa]	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,90	1,00	1,20	1,50
Dehnung[%]																
0,28	639,04	623,29	710,06	731,9	762,11	650,29	650,29	716,37	672,61	592,92	532,99	523,77	601,61	566,83	573,79	591,44
0,42	597,33	510,95	539,79	508,62	485,95	433,07	433,07	466,39	442,03	450,53	418,14	438,54	429,28	412,58	415,68	379,89
0,7	605,53	533,91	537,16	533,94	506,65	473,86	473,86	490,91	468,4	452,66	426,24	429,37	420,01	375,78	406,8	372,03
0,98	610,9	558,72	565,91	568,08	532,68	500,66	500,66	498,97	472,89	456,81	443,51	426,88	421,33	408,76	343,74	352,36
1,53	730,59	672,01	682,29	650,99	604,04	558,42	558,42	557,59	529,05	496,27	461,04	446,95	418,09	388,23	369,66	316,76
2,51	870,64	725,85	725,61	691,42	651,24	573,79	573,79	566,28	521,31	471,74	435,94	415,28	375,29	379,38	331,3	284,1
4,05	832,7	783,05	776,24	722,3	676,02	571,58	571,58	557,43	521,31	471,74	435,94	415,28	375,29	340,6	293,36	245,44
6,98	754,92	719,67	711,53	646,43	606,61	496,42	496,42	483,64	451,68	403,58	372,96	349,58	312,95	284,8	244,68	201,47
10,04	650,35	619,56	609,65	554,96	520,48	422,98	422,98	418,07	388,75	346,76	320,2	301,39	272,41	245,95	211,38	176,63
15,07	539,43	509,35	503,31	459,37	432,46	351,87	351,87	350,86	326,42	292,37	270,32	254,39	230,12	208,03	179,52	153,83
24,97	416,63	395,34	389,39	356,87	336,93	275,02	275,02	256,47	228,74	213,06	200,18	183,3	167,12	148,11	130,62	112,17
40,04	332,28	313,96	309,73	283,94	269,37	221,29	221,29	221,88	208,58	186,84	173,48	163,93	151,4	138,07	124,51	112,17
70,03	265,27	251,53	248,51	226,98	215,11	177,62	177,62	178,03	167,07	150,97	140,92	133,31	123,64	113,74	104,2	95,864
100,02	232,68	221,02	218,89	199,48	189,18	156,47	156,47	153,86	145,71	132,38	123,23	117,08	108,86	100,11	92,347	85,339

Tabelle 6.6: Experimentelle Daten des Speicher- und Verlustmoduls bei unterschiedlichen Konzentrationen des AS03. In den Spalten stehen die jeweiligen Werte der Module für Konzentrationen von 0 Silane/nm² bis 1.5 Silane/nm².

μ^s [kPa]	0,00	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,90	1,00	1,20	1,50
Dehnung[%]																	
0,28	4234,80	4306,80	3910,80	3498,00	3170,70	2720,00	2500,50	2087,80	1761,50	1794,00	1538,20	1335,20	895,11	905,31	824,07	405,90	287,9
0,42	3986,80	3908,90	3642,20	3244,40	2937,00	2522,00	2340,20	1979,60	1710,40	1652,80	1390,30	1258,50	853,03	883,64	749,61	376,15	292
0,7	3647,00	3595,70	3376,80	3145,00	2816,90	2645,90	2334,20	2025,00	1614,40	1631,10	1290,60	1201,10	983,09	873,69	601,33	422,31	320,56
0,98	3526,20	3500,70	3225,80	2999,10	2722,30	2576,30	2316,90	2021,10	1605,50	1613,20	1244,80	1093,20	794,02	794,02	552,48	437,72	322,41
1,53	3254,70	3189,50	2967,60	2767,10	2506,60	2354,30	2154,10	1853,50	1463,90	1471,50	1154,30	1005,50	896,20	701,18	493,19	391,06	331,52
2,51	2894,70	2849,90	2650,70	2455,50	2241,40	2102,70	1925,30	1688,60	1321,10	1305,30	1034,40	887,55	817,40	614,27	432,50	342,06	286,01
4,05	2251,90	2189,00	2060,40	1903,30	1748,40	1633,30	1519,10	1304,70	1042,80	1033,10	828,18	722,07	668,20	515,94	380,24	291,42	247,49
6,98	1513,20	1452,70	1393,80	1271,10	1187,70	1129,40	1075,50	927,93	756,21	746,78	615,47	543,09	515,90	413,41	323,44	252,25	211,01
10,04	1150,40	1078,90	1034,40	953,91	894,78	858,53	829,37	716,57	597,19	596,76	500,94	445,08	426,61	350,93	286,55	230,86	195,33
15,07	825,54	766,76	740,81	681,36	644,63	622,99	605,46	530,27	453,87	454,62	388,78	351,11	342,39	288,92	244,27	205,99	176,46
24,97	543,55	502,63	489,42	451,65	428,86	419,18	412,02	362,56	319,87	323,27	283,68	259,52	255,21	222,49	196,10	174,91	151,17
40,04	381,18	352,13	346,11	317,42	302,82	297,37	293,93	259,99	233,32	234,89	208,88	194,84	193,23	171,03	155,13	143,23	125,68
70,03	249,07	228,68	227,20	209,25	201,36	198,99	197,72	176,79	161,13	161,46	145,18	136,02	135,71	122,14	112,97	106,94	94,759
100,02	181,59	169,24	170,93	156,77	152,37	150,71	150,30	136,11	124,69	125,83	113,37	106,38	106,56	94,73	88,10	83,59	74,715
μ^v [kPa]																	
Dehnung[%]																	
0,28	519,79	564,79	528,79	531,29	548,29	469,1	481,18	452,99	493,46	497,28	446,95	382,53	286,89	424,42	346,29	193,39	134,89
0,42	505,78	485,95	515,04	440,61	432,11	403,02	412,58	398,92	400,29	353,51	341,64	388,9	295,82	332,8	296,46	189,89	135,16
0,7	576,23	534,72	524,14	513,92	481,01	501,35	473,08	451,22	452,79	448,32	383,29	388,65	350,39	347,33	281,54	200,44	163,72
0,98	587,7	560,46	591,49	542,39	509,46	511,77	495	465,88	468,59	444,82	399,47	377,06	355,75	333,34	267,22	220,77	156,29
1,53	734,59	692,8	697,32	639,57	596,46	598,23	563,26	521,97	485,91	475,96	414,69	385,94	357,59	312,51	239,42	183,75	156,8
2,51	792,96	772,36	737,87	685,38	635,77	624,39	579,53	538,39	472,96	476,16	405,21	365,5	345,17	284,23	213,6	172,69	139,89
4,05	844,44	817,18	776,21	721,11	665,28	640,01	590,68	535,54	449,22	448,59	372,79	333,05	310,9	253,85	190,59	146,39	123,95
6,98	763,76	740,72	701,16	646,82	596,72	564,87	524,39	463,48	384,78	379,26	318,17	283,35	263,64	214,54	165,22	126,09	110,56
10,04	652,93	631,69	606,33	555,73	513,68	484,3	453,73	399,29	330,4	327,86	275,67	245,83	230,37	187,72	146,89	118,57	101,58
15,07	542,1	518,35	498,81	458,75	423,43	399,53	375,56	326,63	273,75	277,05	233,57	209,2	196,57	163,62	133,62	107,61	95,187
24,97	416,02	394,25	382,27	351,48	326,2	307,2	291,65	253,99	213,15	219,6	187,06	169,44	162,19	135,8	115,38	98,422	88,009
40,04	332,12	316,15	303,65	278,64	258,92	245,2	234,85	204,65	173,82	179,45	154,44	139,44	134,71	115,17	100,96	89,474	81,541
70,03	265,75	254,62	244,06	223,37	208,07	197,34	188,92	165,42	140,81	145,79	125,86	115,38	112,1	96,024	86,105	78,411	72,062
100,02	230,84	222,34	212,65	194,1	181,77	171,79	164,82	144,37	123,19	127,92	110,84	101,6	99,061	84,828	76,804	70,743	65,437

Tabelle 6.7: Experimentelle Daten des Speicher- und Verlustmoduls bei unterschiedlichen Konzentrationen des AS08. In den Spalten stehen die jeweiligen Werte der Module für Konzentrationen von 0 *Silane/nm²* bis 1.5 *Silane/nm²*.

μ^2 [kPa]	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
Dehnung [%]									
0,28	3521,49	3422,97	2257,26	1382,92	1064,95	588,26	444,71	389,4	360,57
0,42	3297,72	3210,45	2172,41	1330,67	1034,79	601,77	447,12	376,95	356,11
0,7	3137,57	3083,34	2056,38	1255,36	981,76	578,32	444,61	376,47	360,63
0,98	3000,12	2940,37	1983,84	1205,80	943,31	573,65	439,05	377,07	352,68
1,53	2842,30	2791,31	1894,45	1158,36	912,17	554,00	430,24	371,19	352,24
2,51	2455,30	2401,71	1653,07	1036,05	823,58	515,56	405,41	350,32	331,57
4,05	1974,16	1934,06	1366,37	893,13	725,18	473,99	374,93	324,91	304,69
6,98	1386,42	1365,79	1014,73	709,72	598,75	416,33	334,76	289,09	268,82
10,04	1076,51	1060,44	811,17	596,02	516,42	375,00	305,87	263,23	242,70
15,07	802,54	790,85	618,92	481,24	429,77	328,23	273,73	235,96	214,70
24,97	546,15	538,03	434,13	354,03	327,52	266,07	229,55	199,49	180,28
40,04	387,55	376,09	309,73	258,17	243,80	208,34	185,41	163,37	147,01
70,03	251,69	239,95	205,70	174,43	167,23	147,18	134,85	121,26	109,51
100,02	186,33	177,50	155,42	132,98	127,80	112,66	104,40	94,68	86,03
μ^2 [kPa]	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
Dehnung [%]									
0,28	505,88	491,25	471,13	356,86	329,99	201,36	146,09	124,42	99,35
0,42	473,86	471,1	427,66	362,42	310,52	204,72	150,36	121,08	108,42
0,7	551,05	524,14	465,54	366,77	323,62	214,37	160,62	133,23	117,48
0,98	576,63	560,76	479,81	373,94	324,08	209,76	160,42	130,6	121,46
1,53	612,19	591,5	488,39	373,85	320,54	211,48	159,74	131,56	123,29
2,51	679,05	665,54	511,37	369,54	310,16	204,99	156,22	133,2	123,39
4,05	708,92	693,19	508,33	355,1	293,01	195,52	151,07	129,62	121,19
6,98	669,44	654,93	466,79	321,4	265,83	180,99	142,74	123,13	115,67
10,04	595,53	581,38	419,74	290,71	243,63	170,25	135,93	117,54	110,33
15,07	506,15	493,01	365,21	256,62	218,1	157,39	127,73	110,93	103,85
24,97	400,79	390,84	297,67	214,35	185,97	141,39	117,34	102,79	95,62
40,04	320,86	315,24	243,93	182,26	160,69	126,08	107,38	94,82	87,96
70,03	262,04	258,9	198,81	151,39	135,04	109,17	95,44	84,8	78,54
100,02	228,81	226,36	173,6	133,35	119,33	97,41	86,55	77,62	71,89

Tabelle 6.8: Experimentelle Daten des Speicher- und Verlustmoduls bei unterschiedlichen Konzentrationen des ASI6. In den Spalten stehen die jeweiligen Werte der Module für Konzentrationen von 0 *Silane*/mm² bis 1 *Silane*/mm².

μ^s [kPa]	0	0,10	0,30	0,45	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	1,00	1,25
Dehnung[%]											
0,28	4087,86	3669,18	2218,38	1156,87	757,71	686,26	554,91	492,26	459,56	315,97	291,02
0,42	3940,81	3510,46	2109,41	1095,54	730,34	654,54	525,71	494,82	443,08	333,31	283,63
0,7	3693,96	3273,32	1962,29	1031,76	700,33	616,14	516,60	481,55	428,15	325,04	283,22
0,98	3505,79	3046,64	1863,55	979,30	668,12	586,07	491,09	459,80	415,78	319,88	280,22
1,53	3274,05	2860,58	1755,95	934,05	636,50	560,09	477,10	442,12	401,69	313,56	278,32
2,51	2752,76	2367,49	1497,42	823,00	571,03	508,77	436,84	409,39	373,85	298,62	268,32
4,05	2162,14	1856,88	1226,30	712,43	512,29	458,57	398,57	375,14	345,11	281,38	255,40
6,98	1468,11	1274,86	897,92	576,72	435,68	394,80	350,31	331,23	310,20	258,61	236,77
10,04	1147,19	1003,08	722,94	497,15	389,58	356,05	320,04	303,37	285,88	241,67	221,85
15,07	851,65	748,50	556,56	409,10	337,44	311,47	285,75	272,09	258,82	222,43	204,96
24,97	572,34	504,00	395,72	307,05	269,22	252,46	237,54	228,15	219,78	193,65	179,51
40,04	403,16	355,70	285,50	230,43	208,83	197,46	188,96	183,04	178,39	160,63	149,89
70,03	266,49	235,41	191,26	157,19	146,04	139,13	134,79	131,36	129,14	118,36	110,99
100,02	196,91	176,55	144,48	118,65	110	105,17	102,06	99,97	98,43	90,69	85,31
μ^s [kPa]	0	0,10	0,30	0,45	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	1,00	1,25
Dehnung[%]											
0,28	548,71	553,62	457,28	332,11	256,51	198	177,55	166,86	143,44	103,66	78,71
0,42	538,50	527,85	445,36	318,88	247,87	218,49	182,68	172,73	156,67	114,44	83,56
0,7	626,48	619,62	476,25	332,89	258,85	224,15	185,41	179,67	164,23	119,70	107,00
0,98	661,50	643,43	484,76	335,42	248,78	221,63	191,65	179,34	164,13	120,58	104,20
1,53	700,04	670,32	487,98	327,35	241,15	217,03	184,77	173,04	155,53	116,64	102,60
2,51	795,97	738,34	502,62	312,92	227,78	204,95	175,36	163,64	148,97	115,17	102,50
4,05	819,70	740,62	484	289,99	209,93	189,09	163,91	150,31	140,31	110,01	99,07
6,98	757,25	672,20	430,32	255,86	186,53	169,40	148,66	139,87	128,54	104,34	95,24
10,04	659,62	584,20	382,17	229,73	169,94	154,89	137,84	130,05	120,58	100,15	92,07
15,07	549,44	488,63	329,15	203,66	153,95	141,26	126,82	120,28	12,44	95,48	88,39
24,97	420,84	376,93	258,07	171,55	135,22	124,43	113,91	108,53	102,79	89,50	83,66
40,04	330,58	295,54	205,51	143,26	118,61	110,54	103,13	98,74	94,73	84,09	78,91
70,03	264,52	234,39	162,49	116,39	99,74	93,82	88,85	85,99	83,37	75,67	71,51
100,02	230,45	203,11	140,38	101,05	87,77	82,98	79,02	76,70	74,66	68,54	64,94

Tabelle 6.9: Experimentelle Daten des Speicher- und Verlustmoduls bei unterschiedlichen Konzentrationen des NXT. In den Spalten stehen die jeweiligen Werte der Module für Konzentrationen von 0 *Silane/nm²* bis 1.25 *Silane/nm²*.

- Allen, M. P. und D. J. Tildesley (1989). *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press.
- Anthony, R. L., R. H. Caston und E. Guth (1942). "Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials. I. Unaccelerated natural soft rubber". In: *The Journal of Physical Chemistry* 46, S. 826–840.
- Bekker, H., H. J. C. Berendsen und E. J. Dijkstra (1993). "Gromacs: A parallel computer for molecular dynamics simulations". In: *Physics Computing* 92, 43–56.
- Berendsen, H. J. C., D. van der Spoel und R. van Drunen (1995). "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation". In: *Computer Physics Communications* 91, S. 43–56.
- Brown, D., P. Mele und Marceau (2003). "A Molecular Dynamics Study of a Model Nanoparticle Embedded in a Polymer Matrix". In: *Macromolecules* 36, S. 1395–1406.
- Böhm, J. (2001). *Der Payneeffekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere*. URL: <http://epub.uni-regensburg.de/9896/> (besucht am 08.10.2012).
- Carbone, P., H. A. Karimi-Varzaneh und F. Müller-Plathe (2010). "Fine-graining without coarse-graining: an easy and fast way to equilibrate dense polymer melts". In: *Faraday Discussions* 144, S. 25–42.
- Darden, T., D. York und L. Pedersen (1993). "Particle mesh Ewald: An Nlog(N) method for Ewald sums in large systems". In: *The Journal of Chemical Physics* 98.12, S. 10089–10092.
- Demtröder, W. (2010). *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Bd. 3. Springer.
- Deschler, U., P. Kleinschmit und P. Panster (1986). "3-Chloropropyltrialkoxysilanes —Key Intermediates for the Commercial Production of Organofunctionalized Silanes and Polysiloxanes". In: *Angewandte Chemie International Edition* 25, S. 236–252.
- Dick, J. S. und R. A. Annicelli (2009). *Rubber Technology*. 2. Aufl. Hanser.

- Einstein, A. (1906). "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". In: *Annalen der Physik* 19, S. 289–306.
- Ewald, P. P. (1921). "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale". In: *Annalen der Physik* 369, S. 253–287.
- Faller, R. und D. Reith (2003). "Properties of Poly(isoprene): Model Building in the Melt and in Solution". In: *Macromolecules* 36, S. 5406–5414.
- Gao, Y., J. Liu und L. Zhang (2014). "Existence of a Glassy Layer in the Polymer-Nanosheet Interface: Evidence from Molecular Dynamics". In: *Macromolecular Theory and Simulations* 23, S. 36–48.
- Guth, E. (1945). "Theory of Filler Reinforcement". In: *Journal of Applied Physics* 16, S. 20–25.
- Hager, J. und R. Hentschke (2010). *Monte Carlo Simulation von Gasen und Flüssigkeiten (Skript)*. URL: <http://www.materials.uni-wuppertal.de/> (besucht am 17.02.2015).
- Harmandaris, V. A. und M. Doxastakis (2002). "Detailed molecular dynamics simulation of the self-diffusion of n-alkane and cis-1,4 polyisoprene oligomer melts". In: *Journal Of Chemical Physics* 116, S. 436–446.
- Hehre, W. J. (2003). *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, Inc.
- Heinrich, G. und M. Klüppel (2002). "Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers". In: *Advances in Polymer Science* 160, S. 1–44.
- Hentschke, R. (2013). "A nano-mechanical model for energy dissipation in filler networks". In: *Constitutive Models of Rubber VIII*. CRC Press/Balkema, S. 299–304.
- Hentschke, R., E. M. Aydt und B. Fodi (2004). *Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern*. URL: <http://constanze.materials.uni-wuppertal.de> (besucht am 17.02.2015).
- Hentschke, R., J. Hager und N. W. Hojdis (2013). "Molecular modelling approach to the prediction of mechanical properties of silica-reinforced rubbers". In: *Journal of Applied Polymer Science* 131.
- Hess, B, H Bekker und Herman J.C. Berendsen (1997). "LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations". In: *Journal of Computational Chemistry* 18, S. 1463–1472.
- Hewitt, N. (2007). *Compounding precipitated silica in elastomers*. Plastics Design Library.
- Hinchliffe, Alan (2008). *Molecular Modelling for Beginners*. 2. Aufl. WILEY.
- Hojdis, N. W. (2013). "Computersimulationen von Silica-Silan-Polymer Grenzflächen". In: *Bergische Universität Wuppertal (Dissertation)*.
- Huber, G. und T. A. Vilgis (2002). "On the Mechanism of Hydrodynamic Reinforcement in Elastic Composites". In: *Macromolecules* 35, S. 9201–9210.
- Iler, R. K. (1955). *The colloid chemistry of silica and silicates*. Cornell University Press.
-

- Keskar, N. R. und J. R. Chelikowsky (1992). "Structural properties of nine silica polymorphs". In: *Physical Review B* 46, S. 1.
- Lindahl, E., B. Hess und D. van der Spoel (2001). "GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis". In: *Journal of Molecular Modeling* 7, S. 306–317.
- Luginsland, H.-D. (2002). *A Review on the Chemistry and the Reinforcement of the Silica-silane Filler System for Rubber Applications*. 1. Aufl. Shaker Verlag GmbH.
- Magarit-Puri, K. (2004). "Freudenberg Forschungsdienst im Dialog". In: *FFD* 1.
- Mark, J. (1967). "Interpretation of random-coil configurations of trans-1, 4-polybutadiene and trans-1, 4-polyisoprene". In: *Journal of the American Chemical Society* 89, S. 6829–6835.
- Nolting, W. (1999). *Grundkurs Theoretische Physik, Bd.4, Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Bd. 4. Vieweg+Teubner Verlag.
- O'Brien, J., E. Cashell und G. E. Wardell (1976). "An NMR Investigation of the Interaction between Carbon Black and cis-Polybutadiene". In: *Macromolecules* 9, S. 653–660.
- Payne (1962). "The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates". In: *Journal of Applied Polymer Science* 6, S. 57–63.
- Perez, M., O. Lame und Leonforte (2008). "Polymer chain generation for coarse-grained models using radical-like polymerization". In: *The Journal of Chemical Physics* 128, S. 234904.
- Peri, J. B. und A. L. Hensley (1968). "The surface structure of silica gel". In: *The Journal of Physical Chemistry* 72.8, S. 2926–2933.
- Plueddemann, E. P. (1982). *Silane Coupling Agents*. New York: Plenum Press.
- Rappe, A. K., C. J. Casewit und K. S. Colwell (1992). "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations". In: *Journal of the American Chemical Society* 114, S. 10024–10035.
- Rappe, A. K. und W. A. Goddard (1991). "Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations". In: *The Journal of Physical Chemistry* 95, S. 3358–3363.
- Rath, J. von (2013). "Adsorption von Wasser auf Silica-Nanopartikeln via Computersimulaton". In: *Bergische Universität Wuppertal (Masterarbeit)*.
- Röthemeyer, F. und F. Sommer (2001). *Kautschuk Technologie*. Carl Hanser Verlag München Wien.
- Schaible, M. (1999). "Empirical Molecular Dynamics Modeling of Silicon and Silicon Dioxide: A Review". In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 24.4, S. 265–323.
- Sen, T. Z. u. a. (1999). "Local Dynamics of cis-1,4-Polybutadiene and cis-1,4-Polyisoprene. A Comparative Study Based on Cooperative Kinematics Theory and NMR Experiments". In: *Macromolecules* 32, S. 3017–3024.
-

- Sindorf, D. W. und G. E. Maciel (1983). “Silicon-29 NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using cross polarization and magic-angle spinning”. In: *Journal of the American Chemical Society* 105, S. 1487–1493.
- Smallwood, H. M. M. (1944). “Limiting Law of the Reinforcement of Rubber”. In: *Journal of Applied Physics* 15, S. 758–766.
- Spoel, D. van der, E. Lindahl und B. Hess (2010). *Gromacs User Manual version 4.5.4*. URL: www.gromacs.org (besucht am 25.06.2012).
- Thomas, S., C. H. Chan und L. Pothen (2013). *Natural Rubber Materials*. 2. Aufl. RSC Publishing.
- Toepperwein, Gregory N., Kenneth S. Schweizer und Robert A. Riggleman (2012). “Heterogeneous Segmental Dynamics during Creep and Constant Strain Rate Deformations of Rod-Containing Polymer Nanocomposites”. In: *Macromolecules* 45, S. 8467–8481.
- Vilgis, T.A., G. Heinrich und M. Klüppel (2010). *Reinforcement of Polymer Nanocomposites - Theory, Experiments and Applications*. Cambridge University Press.
- Williams, L., R. Landel und J. D. Ferry (1955). “The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids”. In: *Journal of the American Chemical Society* 77, S. 3701–3707.
- Wrana, C. (2009). *Introduction to Polymer Physics*. LanXESS, Leverkusen.
- Zhuravlev, L. T. (2000). “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173, S. 1–38.
-

- β – *Cristobalit*, 53
- 2D-Randbedingungen, 80
- Abrieb, 2, 3
- Abschneideradius, 74
- Affine Deformation, 11
- Agglomerat, 33
- Agglomerieren, 32
- Aggregat, 32
- Aggregat-zu-Aggregat Kontakt, 45
- Aktiver Füllstoff, 3
- Aktivierter Prozess, 28
- Alkylsilan, 36
- Amorphe Struktur, 34
- Amplitudenunabhängig, 39
- Anbindungsmodell, 36
- Anorganisch, 3
- Barostat, 79
- Bewegungsgleichung, 72
- Bifunktional, 36
- Bindungspotential, 62
- Bruchenergie, 31
- Bulk, 170
- Charakteristisches Verhältnis, 7, 86
- Charge Equilibration Methode, 68
- Chemische Bindung, 32
- Cis-1,4, 57
- Constraints, 80
- Coulomb-Wechselwirkung, 59, 66
- CTAB-Oberfläche, 149
- Deformierbarkeit, 8
- Dipolschicht, 56
- Dispersionsanziehung, 9
- Dispersionsgrad, 33
- Dispersionskorrektur, 75
- Dynamisch-Mechanische-Analyse, 6, 15
- Einstein-Smallwood Gleichung, 39
- Elastizität, 9
- Elastizitätsmodul, 13
- Elastomer, 8
- Elastomermaterial, 6
- Electrostatic Potential Fitting, 66
- Elektrostatisches Potential, 66
- End-Zu-End-Abstand, 10, 11
- Energiedichte, 16

-
- Energiedissipation, 5, 44
Entropie, 94
Entropische rückstellende Kraft, 7
Externe Kraft, 6, 46
Fülleraktiv, 36
Füllgrad, 39
Füllstoffnetzwerk, 6
Federkonstante, 100
Fließverhalten, 9
Fraktale Flocken, 44
Freie Energie, 95
Funktionelle Gruppe, 32
G1-Grenzfläche, 105
G2-Grenzfläche, 120
G3-Grenzfläche, 156
Gebundene Wechselwirkung, 61
Geminal, 35
Glasschicht, 170
Gleichgewichtsabstand, 61
Gleichverteilungssatz, 77
Grenzschicht, 5
Gromacs, 51
GROMPP, 52
Gummi, 1, 3, 4
Gummielastizität, 10
Guttapercha, 58
Haftvermittler, 3, 35
Hydrodynamische Verstärkung, 39
Hydrophile Oberfläche, 32
Hydrophobisierung, 34, 132
Hydrophobisierungskonzentration, 132
Hysterese, 46
Inaktive Füllstoffe, 31
Inkompressibler Körper, 12
Inkrementenmodell, 135
Innere Energie, 94
Isoliert, 35
Isopren, 7
IsoSil2015, 61, 126
Jump-In-Jump-Out-Modell, 44
Kautschuk, 1
Kelvin-Voigt-Modell, 23
Kettenkonformation, 11
Kettenverschlaufung, 9
Kieselsäure, 31
Kinetische Energie, 94
Komplexer Modul, 18
Kompressibilität, 8
Kontaktoberfläche, 32
Kovalente Bindung, 32
Kraftdichte, 101
Kraftkurve, 6, 94
Kraftmesser, 7, 95
Längenskala, 4
Lärmentwicklung, 3
Ladungsverteilung, 54
Leap-Frog Integrator, 72
Lennard-Jones Potential, 60
Linerare Kette, 8
Lorentz-Berthelot Kombinationsregeln,
61
-

-
- Möller-Plesset-Störungstheorie, 67
Magisches Dreieck, 2
Masterkurve, 7
Maxwell-Modell, 24
MD-Integrator, 72
MDRUN, 52
Minimum-Image-Konvention, 74
Monofunktional, 36
Monomer, 8
Mullins Effekt, 43

Nassbremsen, 2
Naturkautschuk, 58
Netzknoten, 9
Netzwerk, 12

Oberflächenaktivität, 32
Occluded Rubber-Effekt, 39
OH-Gruppe, 34
OH-Gruppendichte, 53
Organisch, 3
Organosilan, 36

Partiellladung, 66
Particle Mesh Ewald, 66
Pauli-Prinzip, 59
Payne-Effekt, 6, 37
PDB2GMX, 52
Periodische Randbedingungen, 74
Phänomenologisches Kraftfeld, 58
Physikalische Bindung, 32
Planar, 7
Polyisopren, 7, 70
Polymeraktiv, 36
Polymerisations-Algorithmus, 6
Polymerisationsrate, 89
Polymernetzwerk, 37
Potentialkurve, 91
Potentielle Energie, 7
Primärpartikelgröße, 34
Primärstruktur, 32
Primärteilchen, 32

Radiale Verteilungsfunktion, 11
Radical Like Polymerisation, 82
Reaktiv, 34
Reaktive Oberfläche, 6
Reifen, 2
Reifenindustrie, 2
Relaxationszeit, 24, 178
Reversibel, 8
Rheometer, 29
Rollwiderstand, 2
Ruß, 3, 31
Ryckaert-Bellemans Potential, 65

Schermodul, 13
Schwefelbrücke, 15, 36
Segment, 10
Segmentvektor, 10
Sekundärstruktur, 33
Shiftfaktor, 28
Silane, 56
Silanolgruppe, 34
Silica-Silan Technologie, 2
Silica-Silica Kontakt, 6
Silicaoberfläche, 52
-

-
- Siloxan, 35
- Simulationsmethoden, 72
- Simulationssoftware, 51
- Skalenunterschied, 5
- Spacer, 36
- Spannungserweichung, 30
- Spartan 08, 52
- Speichermodul, 17
- Sphärische Silicapartikel, 55
- Steepest-Descend, 81
- Struktur, 32
- Strukturebene, 32
- Substituent, 58
- Tangensdelta, 18
- Thermostat, 78
- Topologie, 52
- Torsionspotential, 65
- Trans-1,4, 58
- Treibstoffverbrauch, 2
- Ungebundene Wechselwirkung, 59
- Uniaxiale Verformung, 12
- United Atom Modell, 126
- Universal Force Field, 61
- Van der Waals-Wechselwirkung, 59
- Verlet Integrator, 72
- Verlustmodul, 17
- Verstärkender Füllstoff, 31
- Verstreckungsverhältnis, 11
- Vincinal, 35
- Virtuelles Teilchen, 95
- Viskoelastisch, 23
- Viskosität, 8
- Volumenbruch, 39
- Vulkanisation, 1, 9
- Wahrscheinlichkeitsverteilung, 10
- Wasserstoffbrücke, 35
- Wechselwirkungsoberfläche, 116
- Winkelpotential, 62
- WLF-Gleichung, 28
- Zeit-Temperatur-Superposition, 28
- Zeitskala, 4
- Zener-Modell, 25
- Zielkonflikt, 2
- Zug-Dehnungsversuch, 17
-