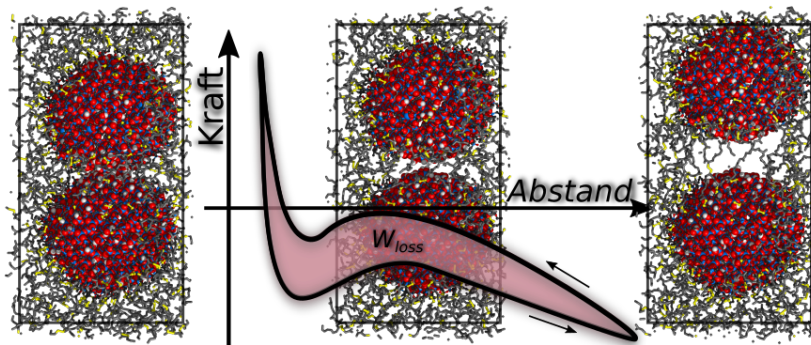


FAKULTÄT MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
FACHGRUPPE PHYSIK
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

Molekulare Modellierung der mechanischen Eigenschaften von elastomeren Nano-Kompositen



Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
in der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
(Fachrichtung Theoretische Chemische Physik)
der Bergischen Universität Wuppertal
vorgelegt von

Jan Meyer

Wuppertal, im Februar 2018

Gutachter:

Prof. Dr. R. Hentschke – Bergische Universität Wuppertal

Prof. Dr. G. Heinrich – Technische Universität Dresden / IPF Dresden e.V.

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20180620-114940-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20180620-114940-7>]

Danksagung

Zu Beginn dieser Arbeit möchte ich die Möglichkeit wahrnehmen, mich bei allen an dieser Arbeit beteiligten Personen zu bedanken.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Reinhard Hentschke, der mir durch vielfältige Erklärungen, Anregungen und Ratschläge stets eine große Hilfe war.

Ein besonderer Dank geht zudem an Herrn Prof. Dr. Gert Heinrich, der sich dazu bereit erklärte, die Zweitkorrektur meiner Arbeit zu übernehmen.

Mein Dank geht ebenfalls an Herrn Dr. Jonathan Hager, der mich zu jeder Zeit mit Rat und Tat unterstützt hat.

Für die produktive und angenehme Zusammenarbeit danke ich Frau Dr. Carla Recker und den Herren Dr. Thomas Müller-Wilke, Dr. Hossein Ali Karimi-Varzaneh, Dr. Nils Hojdis, Frank Fleck und Vivek Naik.

Darüber hinaus geht mein Dank an die Herren Sergej Berdnikow, Sven Engelmann und Norman Gundlach für die Schaffung einer sowohl freundschaftlichen als auch wissenschaftlich fundierten Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe der Theoretischen Chemischen Physik.

Ein besonderer Dank gilt zudem meiner Mutter, Frau Sabine Meyer, die mir im Bezug auf grammatikalische Hürden beim Erstellen dieses Dokuments eine große Hilfe war.

Nicht zuletzt danke ich meiner Ehefrau, Frau Lydia Meyer, deren vielfältige Unterstützung einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit einnimmt. Insbesondere in den beschwerlichen Etappen der Promotion stand sie mir stets zur Seite, baute mich auf und half mir dabei, neue Motivation zu finden.

Abstract

Filled elastomers acquire their mechanical strength through fillers forming spanning branched networks throughout the rubber matrix. In this work we apply molecular dynamics simulations to study one reversibly breakable filler aggregate-to-filler aggregate contact within a network branch and its contribution to dissipative loss. The investigated model system – denoted as contact model – consists of a pair of spherical silica particles embedded in cis-1,4- polyisoprene and is an extension of previous works [1, 2, 3]. Additional chemical options include silanes attached to the particle surfaces at varying density and surface distribution and cross-links between polymer chains as well as chemical bonding of the polymer chains to the silica particles via silanes. In the first part of this thesis the necessary experimental and theoretical background is presented. Subsequently, the contact model and its components are introduced. Key properties of the contact model including density, thermal expansion, diffusion coefficient and characteristic ratio of the pure polymer as well as the dependence of the polymer network density on sulfur content and other more general quantities like the density of hydroxyls on the particle surface are validated. The main part of this thesis starts by analysing force-vs-inter particle separation curves for cyclic loading. From the resulting hysteresis in the force-vs-inter particle separation diagram, energy dissipation in the contact depending on the aforementioned chemical parameters and temperature is determined. This step additionally confirms the viscosity of the polymer being the origin of the energy dissipation. Consequently, by investigating loss-vs-temperature curves, the segmental relaxation peak is tracked along the temperature axis while varying the filler particles displacement velocities, corresponding to a change in frequency. The position of the segmental relaxation peak shows good agreement with experimental data which enables the translation of the high frequency results of atomistic simulations to the technically relevant frequency range. By increasing the silica particles size, another loss mechanism due to spontaneous relative displacements (‘jolts’) of the filler particles is confirmed. Compared to the viscous loss this new loss mechanism becomes more important with increasing temperature. This has significant technical implications for the control and reduction of tire rolling resistance as well as for many other elastomer composite applications involving dynamic loading. The main part of this thesis closes with an approach to calculate dynamical moduli directly from the contact model. In the following chapter short studies on the contact model, including approaches to introduce polymer functionalization and silane softening, are presented. The last chapter uses the contact model to analyze structural and dynamical polymer properties in the vicinity of the particles. In the context of the so called interphase, the results are discussed together with experimental and simulative studies from literature. The major results of this thesis – primarily the investigation and interpretation of the two loss mechanisms – are published in references [4, 5].

Zusammenfassung

Die mechanische Stärke von Elastomer-Nanoverbundwerkstoffen ist eng verbunden mit der Ausbildung von Füllstoffnetzwerken innerhalb der Elastomere. In dieser Arbeit werden Molekulardynamik-Simulationen dazu verwendet, einen einzelnen Füllstoff-Füllstoff-Kontakt im Bezug auf seinen Beitrag zur dissipierten Energie zu untersuchen. Das untersuchte System, welches als Kontaktmodell bezeichnet wird, besteht aus zwei sphärischen Silica-Partikeln, die von cis-1,4-Polyisopren umgeben sind. Zusätzliche chemische Modifikationen beinhalten das Anbringen von Silanen an den Partikeloberflächen mit variierender Dichte und Verteilung, die Vulkanisation des Polymers sowie die kovalente Verbindung von Silanen und Polymeren. Das Kontaktmodell ist eine Weiterentwicklung der in [1, 2, 3] vorgestellten Ansätze. Im ersten Teil der Dissertation werden die notwendigen experimentellen und theoretischen Grundlagen vorgestellt. Anschließend findet die Einführung des Kontaktmodells unter genauer Berücksichtigung der einzelnen Ingredienzen statt. Zentrale Eigenschaften des Kontaktmodells, wie Dichte, thermische Expansion, Diffusionskoeffizient und charakteristisches Verhältnis des Polymers sowie der Grad der Vulkanisation und allgemeinere Größen, wie die Oberflächendichte der Hydroxylgruppen, werden überprüft. Der Hauptteil der Dissertation beginnt mit der Analyse des Kraft-Abstand-Verhaltens bei zyklischer Öffnung und Schließung des Zwei-Partikel-Kontakts. In der Kraft-Abstand-Ebene ergibt sich eine Hysterese, auf deren Basis die dissipierte Energie in Abhängigkeit der verwendeten chemischen Modifikationen sowie der Temperatur bestimmt wird. Dieser Schritt ermöglicht es zudem, den Ursprung der dissipierten Energie auf die Viskosität des Polymers zurückzuführen. Es schließt sich eine Untersuchung des Verlusts in Abhängigkeit der Temperatur und unter genauer Betrachtung des Segmentmoden-Peaks an. Zusätzlich wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Partikel separiert und aufeinanderzubewegt werden, entsprechend einer Variation der Frequenz variiert. Die Position des Segmentmoden-Peaks in der Frequenz-Temperatur-Ebene zeigt gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, wodurch es möglich ist, die hochfrequenten Simulationsergebnisse in den technisch relevanten Frequenzbereich zu transferieren. Durch eine Vergrößerung der Silica-Partikel tritt ein zusätzlicher Verlustmechanismus auf, der sich durch Sprungbewegungen der Partikel äußert. Im Vergleich zum viskosen Verlust gewinnt dieser Mechanismus mit steigender Temperatur an Bedeutung. Das Auftreten der beiden Verlustmechanismen ist von hoher Relevanz für das generelle Verständnis der mechanischen Eigenschaften von Elastomer-Nanoverbundwerkstoffen und wird in dieser Arbeit insbesondere im Bezug auf den Rollwiderstand diskutiert. Zum Abschluss des Hauptteils dieser Dissertation wird ein Ansatz zur expliziten Bestimmung von dynamischen Modulen anhand des Kontaktmodells vorgestellt. Das nachfolgende Kapitel beinhaltet kurze Studien am Kontaktmodell, die Ansätze zur Funktionalisierung des Polymers sowie der Versteifung der Silane untersuchen. Im letzten Kapitel wird das Kontaktmodell dazu verwendet, die strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Polymers in der Nähe der Partikel zu untersuchen und im Kontext der sogenannten Zwischenphase (engl.: Interphase) mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus der Literatur zu vergleichen. Die wichtigsten Resultate dieser Dissertation – primär die Untersuchung und Interpretation der zwei Verlustmechanismen – sind in Referenzen [4, 5] publiziert.

 Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
Variablenverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Historische Entwicklungen in der Reifenindustrie	2
1.3 Ziele der Arbeit und das Kontaktmodell	3
1.4 Aufbau der Arbeit	7
2 Physikalische und chemische Grundlagen gefüllter Elastomere	11
2.1 Polyisopren	11
2.2 Schwefelbasierte Vulkanisation	13
2.3 Silica	15
2.4 Silane (TESPT)	17
2.5 Mengenangaben in der Gummiindustrie	19
2.6 Messung mechanischer Eigenschaften	20
2.7 Viskoelastisches Verhalten reiner Polymere/Elastomere	29
2.8 Viskoelastisches Verhalten gefüllter Elastomere – Der Payne-Effekt	33
3 Grundlagen der Simulation molekularer Systeme	39
3.1 Grundlagen der Molekulardynamik	40
3.1.1 Bewegungsgleichungen und Integratoren	40
3.1.2 Temperatur- und Druckkontrolle	41
3.1.3 Zeitschritt und Coarse-Grained-Modelle	46
3.1.4 Wechselwirkungen	47
3.1.5 Abschneideradius, Dispersionskorrektur und Nachbarschaftslisten	54
3.1.6 Randbedingungen beim Modellieren atomarer Systeme	55
3.2 Der Kraftmesser	56
3.2.1 Auswertung einer Kraftmessung	61
3.3 Technische Anmerkungen	64

4	Aufbau des Kontaktmodells	67
4.1	Das Jump-in-Jump-out-Modell	68
4.2	Polyisopren	70
4.2.1	Polymerisation von Polyisopren in der Simulation	70
4.2.2	Eigenschaften polymerisierter Systeme	74
4.2.3	Polymerisation in Anwesenheit von Silica-Partikeln	80
4.3	Vulkanisation	83
4.3.1	Vulkanisation in der Simulation	83
4.3.2	Eigenschaften vulkanisierter Systeme	89
4.4	Silica-Partikel	95
4.4.1	Silica-Partikel in der Simulation	95
4.5	Silane (TESPT)	100
4.5.1	Silane in der Simulation	100
4.6	Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen	103
5	Simulation der Partikel-Partikel Wechselwirkungen im Kontaktmodell	105
5.1	Partikel im Vakuum	105
5.1.1	Unsilanierte Partikel	106
5.1.2	Silanierte Partikel	109
5.2	Partikel in Polymer	113
5.2.1	Das Referenzsystem – Test der chemischen Modifikationen	113
5.2.2	Temperaturstudie – Untersuchung der Hysterese	121
5.3	Partikel in Polymer – Große Partikel	128
5.3.1	Variation der Partikelgröße – Eingeschlossenes Polymer	129
5.3.2	Molekulare Sprünge	131
5.4	Berechnung dynamischer Module	140
6	Kurzstudien am Kontaktmodell	145
6.1	Einfluss von Abschneideradius und Masse der Wasserstoffe	145
6.2	Einfluss von Barostat und Thermostat	146
6.3	Einfluss steiferer Silane	149
6.4	Einfluss von geladenen Polymeren – Funktionalisierung	150
7	Polymerdynamik und Struktur in der Nähe der Partikel	157
7.1	Adsorptionsverhalten des Polymers	158
7.2	Relaxationszeiten des Polymers in der Nähe der Partikel	163
7.3	Torsionswinkel des Polymers in der Nähe der Partikel	167
7.4	Vergleich der Ergebnisse und Anmerkungen	169
8	Fazit	171
8.1	Ausblick	175
A	Anhang	177
A.1	Kraftfeldparameter	177
A.2	Simulationsparameter für den Aufbau des Gesamtsystems	182
A.3	Analytische Berechnung der mechanischen Arbeit	185
A.4	Umformung des Diffusionskoeffizienten	186
A.5	Kraftkurven – Variation der Silandichte	187
A.6	Kraftkurven – Variation der Schwefeldichte	192
	Literaturverzeichnis	193
	Index	203

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AMBER	Assisted Model Building with Energy Refinement – Kraftfeld
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BR	Butadien-Kautschuk (engl: Butadiene Rubber)
BWGL	Bewegungsgleichungen
CGM	Coarse-Grained Modell
CHARMM	Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics – Kraftfeld
Clay	Kraftfeld zur Beschreibung hydratisierter, multikomponenter mineraler Systeme und ihrer Oberflächen
CWCA	Spezielle Version des CHARMM-Kraftfelds für Silica
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
EM	Energieminimierung
FEM	Finite-Elemente-Methode

Abkürzung	Beschreibung
GROMACS	Groningen Machine for Chemical Simulations – Simulationssoftware
GROMOS	Groningen Molecular Simulation – Kraftfeld
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator – Simulationssoftware
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte-Carlo
MD	Molekulardynamik
mu	Monomereinheiten (engl: monomer units)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NPT	Simulation, bei der Teilchenzahl, Druck und Temperatur kontrolliert bzw. konstant gehalten werden
NR	Naturkautschuk (engl: Natural Rubber)
NVE	Simulation, bei der Teilchenzahl, Volumen und Energie kontrolliert bzw. konstant gehalten werden
NVT	Simulation, bei der Teilchenzahl, Volumen und Temperatur kontrolliert bzw. konstant gehalten werden
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations – Kraftfeld

Abkürzung	Beschreibung
phr	Massenanteil, relativ zur Masse des gesamten Polymers (engl: parts per hundred rubber)
PKW	Personenkraftwagen
PME	Particle Mesh Ewald
pp	Polymer-Polymer, bezeichnet Systeme mit vulkanisiertem Polymer
QM	Quantenmechanik
ReaxFF	Kraftfeld zur Beschreibung von chemischen Reaktionen in MD-Simulationen
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl: Styrene-Butadiene Rubber)
sp	Silan-Polymer, bezeichnet Systeme mit fester Verbindung von Silanen und Polymeren
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TESPT	Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UFF	Universal Force Field – Kraftfeld
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
WLF	Williams-Landel-Ferry

 Variablenverzeichnis

Variable	Beschreibung	Einheit
A	beliebige Fläche	m^2
A_{silan}	Oberfläche der Partikel, normiert auf die Gesamtzahl der hinzugefügten Silane	m^2
B_V	Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung	K
D	Durchmesser der Partikel, gemessen an der obersten Reihe Sauerstoffatome	m
F	Kraft, bezieht sich im Allgemeinen auf die Kraft zwischen den zwei Silicapartikeln	N
F_{ij}	Paarkraft zwischen Atom i und j	N
$F_i^{(\alpha)}(t)$	Ergebnis einer Kraftmessung in Richtung α	N
L_α	Länge der Simulationsbox in $\alpha = x, y, z$ -Richtung	m
M_W	Molekulargewicht größerer Moleküle, wie z.B. der Polymere	g
N	Teilchenzahl	-
$N(\theta)$	Anzahl Silane im Intervall $[\theta - d\theta, \theta + d\theta]$ des Kontaktbereichs	-
$N(t)$	Anzahl von Objekten (z.B. Monomere) zu einen Zeitpunkt t in einem bestimmten definierten Bereich (z.B. Kugelschale)	-
$N_{i,0}$	Anzahl von Objekten (z.B. Monomere) zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem bestimmten definierten Bereich (z.B. Kugelschale)	-
P	Druck	bar

Variable	Beschreibung	Einheit
P_{\parallel}	Dipolmoment parallel zum End-zu-End-Vektor einer Monomereinheit	C m
P_{\perp}	Dipolmoment senkrecht zum End-zu-End-Vektor einer Monomereinheit	C m
R	Radius der Partikel, gemessen an der obersten Reihe Sauerstoffatome	m
T	Temperatur	K
T_0	Lage des Relaxationspeaks im Verlust-Temperatur-Diagramm	K
T_V	Vogel Temperatur, unterscheidet VFT-Gleichung von einem rein Arrhenius-Gesetz	K
T_g	Glasübergangstemperatur	K
U	Potentielle Energie	J
U_{harm}	Potential des harmonischen Oszillators	J
V	Volumen, ggf. Simulationsvolumen ($V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$)	m ³
V_i	Rechteckiges Subvolumen des gesamten Simulationsvolumens	m ³
W_{loss}^{\pm}	Maximaler, bzw. minimaler Wert des Verlustintegrals über die Hysterese in der Kraft-Abstand-Ebene, bei Kombination der Kraftwerte und Schwankungsbreiten	J
W_{loss}	Verlustintegral über die Hysterese in der Kraft-Abstand-Ebene	J
Δb_S	Erlaubte Abweichung von der Gleichgewichtslänge beim Setzen der Schwefelbrücken	m
Δn_S	Anzahl der Monomere von einer bis zur nächsten (am selben Polymer liegend) Schwefelbrücke	-
Δt	Zeitschritt der Simulation	s
β	Fitparameter der KWW-Funktion	-
δl	Abstand von einem bis zum nächsten Dipol in Monomeren (am selben Polymer liegend)	mu
δr	Delta-Distribution	-
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante ($\approx 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	$\text{C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Variable	Beschreibung	Einheit
ϵ_{ij}	Energieparameter der Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen Partikeln bzw. Atomen i und j	J
η	Faktor, mit dem die Teilchenkoordinaten und Boxdimensionen zur Anpassung des Drucks skaliert werden	-
\hat{F}	Wert der Kraftkurve bei maximaler Auslenkung, wo der Öffnungs- in den Schließvorgang übergeht	N
λ	Faktor, mit dem die Geschwindigkeiten zur Anpassung der Temperatur skaliert werden	-
$\langle \dots \rangle_i$	Mittelwert der Größe ... über die Partikel bzw. Atome	-
$\langle \dots \rangle_t$	Mittelwert der Größe ... über die Zeit	-
\mathcal{V}	Virial	J
μ	Schermodul	N m^{-2}
μ_n^0	Verlustmodul	N m^{-2}
μ''	Verlustmodul	N m^{-2}
μ'	Speichermodul	N m^{-2}
ω	Frequenz der Bewegung des virtuellen Partikels/Kraftmessers	m s^{-2}
ω_∞	Frequenzparameter der VFT-Gleichung	s^{-1}
ω_{harm}	Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators	s^{-1}
$\bar{F}^{(\alpha)}(r)$	Mittelwert mehrerer Kraftmessungen in Richtung α	N
$\pm\delta q$	Ladungen (in Einheiten der Elementarladung), die zur Erzeugung eines Dipolmoments auf den Monomereinheiten verwendet werden	C
ρ	Dichte, ggf. mit Index, welcher die zugehörige Substanz festlegt	g m^{-3}
σ	Silandichte außerhalb des Kontaktbereichs	m^{-2}
$\sigma(t)$	Spannung zum Zeitpunkt t im Formalismus der dynamisch-mechanischen Analyse	N m^{-2}
$\sigma^{(\alpha)}(r')$	Standardfehler des Mittelwerts von mehreren Kraftmessungen in Richtung α	N

Variable	Beschreibung	Einheit
σ_0	Spannungsamplitude im Formalismus der dynamisch-mechanischen Analyse	N m^{-2}
σ_θ	Silandichte innerhalb des Kontaktbereichs	m^{-2}
σ_{OH}	Dichte der Hydroxylgruppen	nm^{-2}
σ_{eff}	Effektive Silandichte im Kontaktbereich	m^{-2}
σ_{ij}	Längenparameter der Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen Partikeln bzw. Atomen i und j	m
$\tan(\delta)$	Quotient von Verlust.- und Speichermodul	-
τ	Relaxationszeiten des Polymers	s
τ_P	Zeitkonstante für die Druckkontrolle in der MD-Simulation	s
τ_T	Zeitkonstante für die Temperaturkontrolle in der MD-Simulation	s
τ_X	Zeitkonstante des Berendsen Thermostat ($X = T$) beziehungsweise (bzw.) Barostat ($X = P$)	s
θ_c	Kontaktwinkel, ausgehend von der Verbindungslinie der Massenschwerpunkte der Partikel	$^\circ$
\tilde{k}_{ij}	Wellenvektor im Fourierraum	m^{-1}
$\vec{F}_i(t)$	Kraft auf das i .te Atom/Teilchen	N
\vec{P}_i	Dipolmoment des i -ten Monomers	C m
$\vec{R}_{n/l}$	End-zu-End-Vektor von Polymeren der Länge n bzw. Segmenten der Länge l	m
$\vec{\Phi}_i(t)$	Ortsvektor des i .ten Atoms/Teilchens relativ zum zugeordneten Schwerpunkt	m
$\vec{a}_i(t)$	Beschleunigung des i .ten Atoms/Teilchens	m s^{-2}
\vec{n}_A	Normalvektor auf die Fläche A	m
$\vec{r}_i(t)$	Ortsvektor des i .ten Atoms/Teilchens	m
$\vec{r}_s(t)$	Ortsvektor des Schwerpunkts	m
\vec{t}_i	End-zu-End-Vektor der i -ten Monomereinheit	m

Variable	Beschreibung	Einheit
$\vec{v}_i(t)$	Geschwindigkeit des i .ten Atoms/Teilchens	m s^{-1}
ζ_X	Reibungskonstante, bedingt durch Anpassung von Temperatur ($X = T$) und Druck ($X = P$)	s^{-1}
c_∞	Grenzwert des charakteristischen Verhältnisses	-
c_σ	Faktor zur Reskalierung des Längenparameters σ der Lennard-Jones-Wechselwirkung der Polymere	-
$c_{n/l}$	Charakteristisches Verhältnis von Polymeren der Länge n bzw. Segmenten der Länge l	-
$dV(r)$	Volumen einer Kugelschale der Breite dr im Abstand r zum Mittelpunkt der zugeordneten Kugel	m^3
dr	Breite einer Kugelschale	m
e	Elementarladung ($\approx 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	C
$f(x)$	Berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilung der Größe $x \in \mathcal{X}$ mit $\int_{\mathcal{X}} f(x) dx = 1$	-
$f_{CC}(T)$	Cole-Cole-Funktion zur Beschreibung von Relaxationsprozessen in Polymeren	N m^{-2}
f_{ex}	Externe anliegende Kraft im Jump-in-Jump-out-Modell	N
f_{matrix}	Anteil der Kraft im Jump-in-Jump-out-Modell, der aus der Elastizität des Polymers/Elastomers resultiert	N
f_{pp}	Anteil der Kraft im Jump-in-Jump-out-Modell, der aus der direkten Partikel-Partikel-Wechselwirkung resultiert	N
$g_{ij}(r)$	Radiale Verteilungsfunktion der Partikel bzw. Atome vom Typ i und j	-
h	Maximale Schrittweite der steepest-descent-Methode	m
k_B	Boltzmannkonstante ($\approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)	J K^{-1}
k_{pull}	Federkonstante des Kraftmessers	N m^{-1}
l_i	Lage des ersten Dipols, gezählt entlang eines Polymers beginnend mit 0	-
m	Masse einzelner Atome bzw. Punktteilchen	g

Variable	Beschreibung	Einheit
n	Länge des Polymers in Monomereinheiten	mu
n_P	Gesamtzahl der Polymere	-
n_S	Anzahl der Schwefelbrücken	-
$n_S(V_i)$	Anzahl der im Subvolumen V_i zu setzenden Schwefelbrücken	-
$n_S^*(V_i)$	Anzahl möglicher Plätze zum Setzen einer Schwefelbrücke im Subvolumen V_i	-
$q(\dots)$	Ladung von \dots in Einheiten der Elementarladung e	e
r	Abstand zweier Objekte, ggf. Abstand der Schwerpunkte	m
$r_i^{(\alpha)}(t)$	Abstände der Partikelschwerpunkte minus dem Partikeldurchmesser während der Kraftmessung in Richtung α	m
$r_{coulomb}$	Abstand, bei dem zwischen Nahordnung und Fernordnung der elektrostatischen Wechselwirkung umgeschaltet wird	m
r_{cut}	Abschneideradius für nicht-bindende Wechselwirkungen in der MD-Simulation	m
r_{ij}	Abstand zwischen den Partikeln i und j der Simulation	m
r_{min}	Mindestabstand der Anbindungspunkte zweier nacheinander gesetzter Silane ($r_{min} = \sqrt{A_{silan}(4\pi)^{-1}}$)	m
t	Zeitvariable und ggf. Dauer der Simulation	s
$u(t)$	Auslenkung zum Zeitpunkt t im Formalismus der dynamisch-mechanischen Analyse	m
u_0	Dehnungsamplitude im Formalismus der dynamisch-mechanischen Analyse	m
u_{pull}	Amplitude der Bewegung des virtuellen Partikels/Kraftmessers	m
v_{pull}	Geschwindigkeit des virtuellen Partikels/Kraftmessers	m s^{-2}
w_{loss}	Während eines Dehnungszyklusses dissipierte Energie pro Volumen	N m^{-2}
x, y, z	Raumrichtungen	-

KAPITEL 1

Einleitung

Das erste Kapitel dieser Arbeit zielt darauf ab, dem Leser sowohl eine Begründung für die Wahl des gewählten Themas als auch eine kurze Einführung in das bearbeitete Themenfeld zu geben. Zudem wird das Kontaktmodell als grundsätzlicher Bestandteil dieser Arbeit vorgestellt. Das Kapitel endet mit einer Vorstellung von Struktur und Aufbau des gesamten Dokuments.

1.1 Motivation

Der Reifen – als essenzielles Bauteil einer Vielzahl von Fortbewegungsmitteln – ist fester Bestandteil des täglichen Lebens. Auf seine einwandfreie und technologisch fortschrittliche Funktion verlassen sich täglich viele Millionen Verkehrsteilnehmer. Doch trotz mehr als 100 Jahren Erfahrung bleiben die entscheidenden molekularen Prozesse, welche die Eigenschaften eines Reifens bestimmen, unverstanden. Das ist in erster Linie auf die Komplexität und Vielfalt der verwendeten Ingredienzen zurückzuführen. Hinzu kommt, dass bei der Entwicklung neuer Reifenmaterialien jahrzehntelang vor allem empirische Ansätze verfolgt wurden. Durch diese Vorgehensweise wurden enorme Mengen an experimentellen Daten produziert, die, eine gute Datenverwaltung vorausgesetzt, trotzdem niemals ausreichen können, um den gegebenen Testraum potentieller Reifenmaterialien vollends zu erschließen. Anhand eines einfachen und im Folgenden präsentierten Beispiels kann dieser Behauptung Gewicht verliehen werden.

Gewöhnliche Mischungen von PKW-Reifen enthalten etwa 10 – 15 unterschiedliche Ingredienzen (vgl. Tabelle 1.1 aus [6]). Darunter fallen Polymere, Füllstoffe, Vernetzungsmaterialien und weitere Chemikalien, die zur Steuerung der ablaufenden Prozesse, wie zum Beispiel der Vulkanisation, hinzugegeben werden. Unter der Annahme, dass für jede Zutat 10 sinnvolle Abstufungen der hinzugefügten Menge existieren, resultieren bereits 10 Milliarden unterschiedliche Rezepte. Dabei ist die Verwendung unterschiedlicher Polymere und Füllstoffe mit entsprechenden Haftvermittlern nicht eingerechnet. Hinzu kommt der Mischprozess selbst, der weitere Variablen wie Temperatur, Druck und Zeit hinzufügt. Auch die Art der Mischung, die wiederum von den verwendeten Maschinen abhängt, ist nicht zu vernachlässigen. Die genannte Zahl von 10 Milliarden stellt demnach eine deutliche Unterschätzung des tatsächlichen Testraumes dar. Um eine Vorstellung des zeitlichen Aufwands zu erhalten, kann die zur Her-

stellung der 10^{10} Mischungen benötigte Zeit auf $2 \cdot 10^6$ Arbeitsjahre¹ abgeschätzt werden. Im Vergleich zu den folgenden Werkstofftests und Analysen stellt dies noch den weitaus geringsten Anteil des zeitlichen Aufwands dar. Aufgrund von langjähriger Erfahrung ist es sicher möglich, die Zahl der zu untersuchenden Mischungen einzuschränken. Es gilt jedoch zu bedenken, dass auch Erfahrungswerte in den meisten Fällen an einzelne Personen gebunden und damit, speziell in Zeiten vor der elektronischen Datenverarbeitung, vergänglicher Natur sind bzw. waren. Unabhängig von der Betrachtungsweise wirft das angeführte Beispiel die Frage nach Alternativen zur sukzessiven Untersuchung aller möglichen Mischungen auf.

Die einzige wirkliche Alternative zu den empirischen Ansätzen liegt in der Erforschung der zugrunde liegenden Zusammenhänge. Dabei bieten – neben experimenteller und theoretischer Forschung – Computersimulationen die Möglichkeit, polymere Materialien auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen. Wegen des rechentechnischen Aufwandes ist es jedoch nicht möglich, atomare Simulationen von makroskopischer Größe durchzuführen, um so die Eigenschaften unterschiedlicher Gummimischungen auf Basis der atomaren Zusammensetzung exakt vorherzusagen. Es geht vielmehr darum, die zugrunde liegenden Mechanismen mittels atomistischer Simulationen und geeigneter Modellsysteme zu verstehen. Im Vergleich zu den expliziten Rezepten sind hierbei eher abstrakte Erkenntnisse zu erwarten. Ein Beispiel könnte der Einfluss der Steifigkeit verschiedener langkettiger Moleküle (Silane, Polymere) auf bestimmte Zielfaktoren, wie z.B. den Rollwiderstand, sein. Je nachdem, in welche Richtung die Tendenzen zeigen, kann der Reifenentwickler ein weiches oder steiferes Polymer in den Rezepten verwenden, um den absoluten Effekt zu überprüfen.

1.2 Historische Entwicklungen in der Reifenindustrie

Den Startschuss für die Entwicklung der Reifenindustrie setzte Charles Goodyear im Jahre 1839 [7] mit der Entdeckung der Vulkanisation. Sie ermöglichte die Überführung des Naturkautschuks in einen elastischen Gummi, was Thomas Hancock 1845 [7] dazu nutzte, den historisch ersten Vollgummireifen zu entwickeln. Die Konstruktion des ersten brauchbaren und mit Luft gefüllten Reifens ist jedoch erst vierzig Jahre später (1888 [8]) datiert und geht auf John Dunlop zurück. Insbesondere im Hinblick auf die kriegerischen Konflikte des 20. Jahrhunderts stieg schon bald das Interesse an einer Alternative zur natürlichen Kautschukgewinnung. Dieser Wunsch wurde 1909 von F. Hoffmann mit der Anmeldung des ersten Patents von Synthetikautschuk erfüllt. Trotz der seitdem stetig fortschreitenden Entwicklung neuer synthetisierter Kautschuke, werden, insbesondere in der deutschen Reifenindustrie, Natur- und Synthetikautschuk zu etwa gleichen Teilen verarbeitet [9]². Dass die Reifenindustrie gleichzeitig etwa 55 % des gesamten in Deutschland verwendeten Kautschuks (jährlich etwa $6.7 \cdot 10^5$ t) verarbeitet, verdeutlicht zudem ihren wirtschaftlichen Stellenwert.

Einen Schub in der Entwicklung von Reifen initiierte die Einführung der Füllstofftechnologie (Nano-Technologie). Zunächst lediglich zum Zweck des Streckens und der Farbgebung verwendet, wurde in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts die verstärkende Wirkung spezieller Füllstoffe entdeckt [7]. Die herausstechenden Eigenschaften von Rußen (Carbon-Black) machten diese für die Reifenentwicklung über einen langen Zeitraum unersetzlich. Erst die Entdeckung der Silica-Technologie brachte eine echte Alternative hervor. Durch die Möglichkeit, die Silanolgruppen der Silica-Partikel durch hochfunktionelle Silane zu ersetzen, konnten Nachteile gegenüber der Verwendung von Rußen beseitigt und zentrale Zielgrößen, wie Rollwiderstand und Nassgriff, signifikant verbessert werden [10].

¹Angenommen wird eine Mischdauer von 30 min pro Mischung und ein achtstündiger Werktag sowie eine siebentägige Arbeitswoche.

²Alle Angaben zum Verbrauch von Kautschuk in Deutschland sind der aufgeführten Referenz entnommen und beziehen sich auf das Jahr 2016.

Die im Jahr 2009 durch die Europäische Union³ gesetzlich eingeführten Reifenlabels beflügelten die Verwendung von Silica in der Sparte der PKW-Reifen. Motiviert durch eine mögliche Senkung von Kraftstoffverbrauch und Emissionen, wurde eine generalisierte Bewertungsskala dreier ausgewählter Kriterien – Rollwiderstand, Nassgriff und Geräuschemission – eingeführt. Das bietet dem Verbraucher die Möglichkeit, unterschiedliche Reifen direkt zu vergleichen. Folglich konzentriert sich die Reifenindustrie seitdem auf die Verwendung der Silica-Technologie, die insbesondere eine direkte Verbesserung von Nassgriff und Rollwiderstand impliziert. Um eine konkrete Vorstellung davon zu erlangen, welche Auswirkungen eine Senkung des Rollwiderstands hat, sei auf ein Beispiel aus [11] verwiesen, in dem eine Senkung des Rollwiderstands um 30 % mit einer Kraftstoffersparnis von 3 – 6 % veranschlagt wird.

1.3 Ziele der Arbeit und das Kontaktmodell

Das komplexe viskoelastische Verhalten von gefüllten Elastomeren bzw. Gummimaterialien spielt sich auf einer Vielzahl von Längenskalen ab. Abbildung 1.1 verdeutlicht, wie der immer tiefer gehende Blick in ein Silica-gefülltes Elastomernetzwerk die unterschiedlichen Größenordnungen durchläuft. Auf der höchsten Ebene steht der makroskopische Werkstoff (Reifen). Anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bildern kann die nächst tiefer liegende Ebene, das Füllstoffnetzwerk, visualisiert werden. Form und Aussehen derartiger, zum Teil fraktaler Netzwerke, hängen stark von der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung und damit insbesondere von der Silanisierung ab. Über die einzelnen Netzwerkstränge wandert der Fokus auf die Füllstoff-Füllstoff-Kontakte. Auf dieser Ebene bestimmt das molekulare Detail – die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen von Silica-Partikeln, Polymeren, Schwefelbrücken und Silanen – das Geschehen. Darunter liegt die atomare bzw. subatomare Ebene, in der die Atome nicht mehr als Ganzes, sondern als Summe von Elektronen und Protonen auftreten und eine quantenmechanische Beschreibung damit unumgänglich machen. Chemische Reaktionen, wie das Bilden von Schwefelbrücken, laufen auf dieser Skala ab.

Neben experimentellen und theoretischen Ansätzen liefern Computersimulationen alternative Möglichkeiten zur Untersuchung von gefüllten Gummimaterialien. Die Einsatzgebiete der vielfältigen Methoden orientieren sich an der zu untersuchenden Längenskala. Während makroskopische Testsysteme anhand der Methode der finiten Elemente (FEM) [12] untersucht werden, wird der Einfluss von Netzwerkstrukturen bereits mit Coarse-Grained-Molekulardynamik (CGM)-Simulationen [13, 14, 15] analysiert. Studien auf diesen Längenskalen beschäftigen sich häufig mit dem direkten Spannungs-Dehnungs-Verhalten entsprechender Testsysteme. Detaillierte Simulationen, wie beispielsweise atomistische Molekulardynamik (MD), sind für diesen Zweck zu rechenintensiv. Ihr Anwendungsgebiet liegt meist im Bereich der Füllstoffkontakte (oder darunter), sodass unter anderem das Verhalten der Polymere in der Nähe von Partikeln bzw. allgemeinen Grenzschichten untersucht wird⁴. Durch die stetig wachsende Leistung der verfügbaren Computerinfrastruktur werden jedoch auch diese Limitierungen durchbrochen. Dies demonstrieren Pavlov und Khalatur [16], die das Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines mit 64 Silica-Partikeln gefüllten Polybutadiennetzwerks mittels atomistischer MD simulieren. Trotz des geringen Durchmessers der verwendeten Nanopartikel von $D = 2.5 \text{ nm}$ sind die Ausmaße der gesamten Simulation (20^3 nm^3) eindrucksvoll und zeigen auf, in welcher Richtung zukünftige Entwicklungen zu erwarten sind.

Es ist unumstritten, dass eine vollständige Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von gefüllten Elastomeren Prozesse auf mehreren der hier präsentierten Skalen bedingt. Daher finden sich in der Literatur bereits eine Vielzahl von sogenannten Multiscale-Ansätzen,

³Verordnung (EWR) Nr. 1222/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 25. November 2009.

⁴Aufgrund einer ausführlichen Diskussion der zugehörigen Literatur in Kapitel 7 wird an dieser Stelle von der Angabe von Referenzen abgesehen.

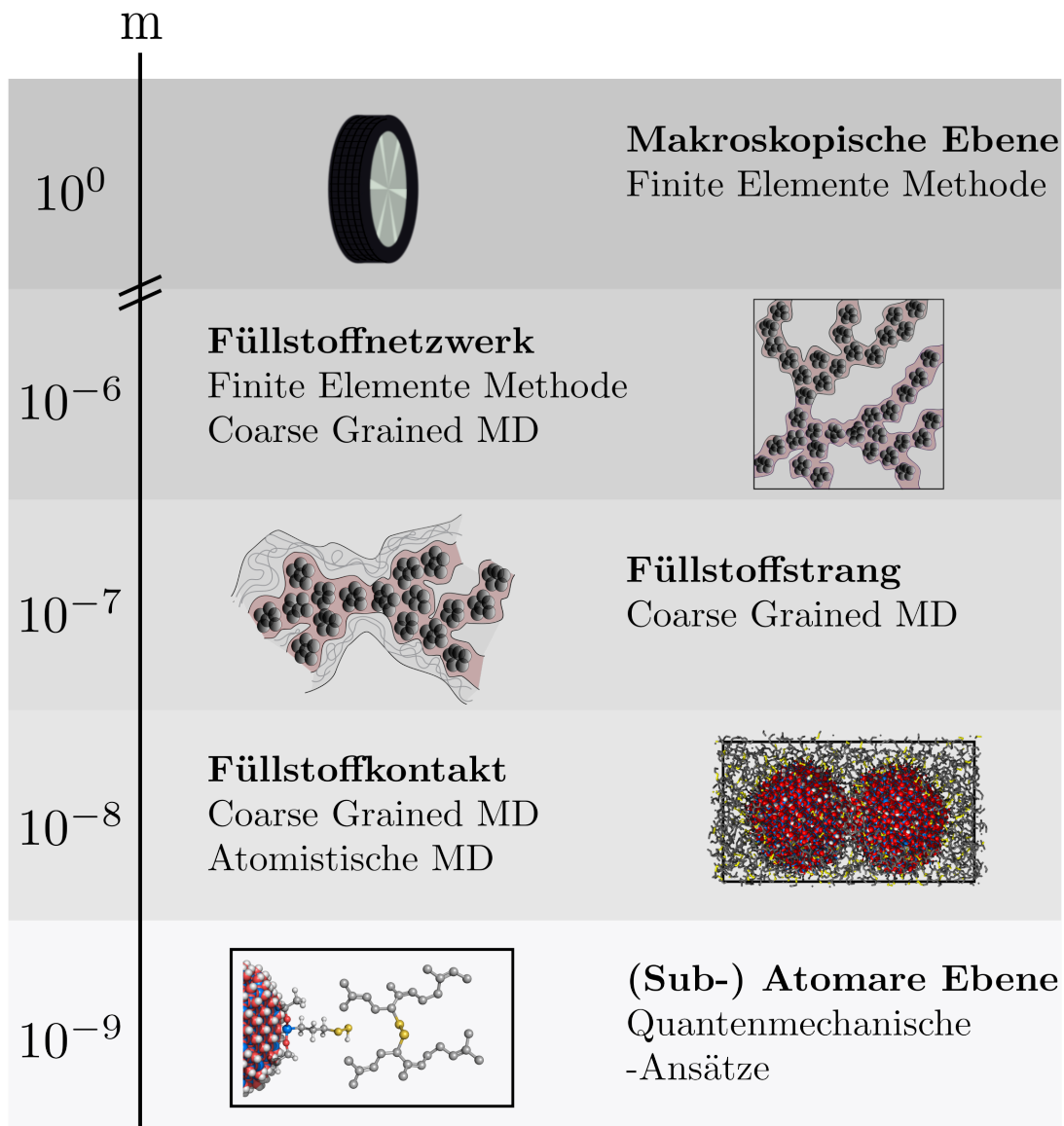


Abbildung 1.1: Blick auf die unterschiedlichen Skalen innerhalb gefüllter Elastomere sowie die zugehörigen Simulationstechniken. Die höchste Ebene ist durch den makroskopischen Werkstoff gegeben, der in dieser Darstellungsweise durch einen Reifen repräsentiert wird. Eine Stufe bzw. mehrere Größenordnungen auf der Längenskala darunter, ist, auf Basis eines TEM-Bildes, das Füllstoffnetzwerk gezeigt. Über die einzelnen Stränge dieses Netzwerks geht der Fokus auf die Füllstoff-Füllstoff-Kontakte über, die bereits durch 8 Größenordnungen von der makroskopischen Ebene getrennt sind. Darunter befindet sich die atomare bzw. subatomare Ebene, auf deren Skala chemische Reaktionen ablaufen.

die mehrere Simulationsmethoden miteinander kombinieren. Beispiele sind die Verknüpfung von Coarse-Grained-MD-Simulationen und atomistischen MD-Simulationen, um sowohl das Erzeugen von molekularen Bindungen als auch die Prozesse auf der Ebene des Füllstoffnetzwerks möglichst realistisch zu beschreiben [17, 18, 19]. Oder auf der anderen Seite die Kombination von Coarse-Grained-MD-Simulationen und Finite-Elemente-Methoden [20, 21], die unter anderem dazu verwendet werden, hybride Simulationen mit Bereichen unterschiedlicher Auflösung zu realisieren. Im naheliegenden Beispiel von Füllstoffen innerhalb einer Polymermatrix können so die Polymer-Füllstoff-Grenzschichten anhand von Coarse-Grained-MD hoch aufgelöst werden, während der verbleibende Bulk-Bereich mittels FEM-Simulationen behandelt wird. Neben den explizit aufgeführten Studien sei auf zwei Review Artikel hingewiesen, die einen guten Überblick über die generell verwendeten Methoden und deren Kombinationsmöglichkeiten im Sinne des Multiscale-Modellings heute [22] und vor 10 Jahren [23] geben.

Seit dem Jahr 2008 beschäftigt sich auch die Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Hentschke⁵ mit der Modellierung gefüllter Elastomere. Ausgangspunkt für diese Forschungen ist die simulative Untersuchung der Füllstoff-Füllstoff-Kontakte (vgl. Abbildung 1.1). Die zeitliche Entwicklung, die unter anderem den wichtigen Schritt von planaren Silica-Oberflächen zu sphärischen Silica-Partikeln beinhaltet, ist anhand der zugehörigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen [2, 3, 4, 5, 24] und Dissertationen [1, 25] nachzuvollziehen. Neben der immer weiter verbesserten Beschreibung der Füllstoff-Füllstoff-Kontakte wurde schnell deutlich, dass eine allgemeinere Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von elastomeren Nano-Kompositen die Berücksichtigung des Füllstoffnetzwerks benötigt. Aus diesem Grund wurden in der Arbeitsgruppe zusätzliche Studien mit alternativen Herangehensweisen durchgeführt. Erste Ansätze basierten auf einem Coarse-Grained-Modell, welches die periodische Scherung eines Füllstoffnetzwerks simuliert [13, 14] und die direkte Berechnung der dynamischen Module ermöglicht. Eine Folgestudie geht einen Schritt zurück und befasst sich im Detail mit der Morphologie verschiedener Füllstoffnetzwerke. Grundlage bildet ein Monte-Carlo (MC)-basierter Morphologiegenerator, dessen Resultate durch die Konstruktion von TEM- und SAXS (Kleinwinkelröntgenstreuung)-Bildern gut mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden können [26]. Die über die Jahre gewonnenen Erkenntnisse finden sich schließlich in dem Vorschlag eines mathematischen Modells [27] (Scaling-Modell) zur universellen Beschreibung der dynamischen Module wieder. Darin liefert jede der durchgeführten Studien durch die Beschreibung eines Schlüsselparameters ihren Beitrag.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung der Füllstoff-Füllstoff-Kontakte basiert auf der Betrachtung zweier, sich in Polymer befindlicher, sphärischer Silica-Partikel, dem sogenannten Kontaktmodell (vgl. Abbildung 1.2). Durch die Kopplung eines der beiden Partikel an eine mechanische Feder wird eine zyklische Bewegung initiiert, auf deren Basis das Kraft-Abstand-Verhalten zwischen den Partikeln bestimmt wird. Dieser Ansatz ist im Hinblick auf die Literatur einzigartig. Er fußt auf dem in [24] für gefüllte Elastomere vorgeschlagenen Verlustmechanismus, welcher die Dissipation auf das sprunghafte Öffnen und Schließen einzelner Füllstoff-Füllstoff-Kontakte zurückführt. Es ist wichtig hervorzuheben, dass sich das Kontaktmodell lediglich auf die Untersuchung eines einzelnen Zwei-Partikel-Kontakts beschränkt. Einflüsse, die aus der Struktur des umliegenden Füllstoffnetzwerks resultieren, sind damit nicht im Modell enthalten.

Der erste zentrale Punkt der Arbeit beinhaltet den Aufbau bzw. die Weiterentwicklung des in [1] untersuchten Kontaktmodells. Nach der Fertigstellung von [1] bestand dieses Modell aus zwei Silica-Partikeln, die von reinen Polyisoprenketten umgeben sind. Wie im Fazit des Autors angemerkt wird, fehlen dem Kontaktmodell zwei essenzielle Punkte, um im Vergleich zu experimentellen Systemen ein repräsentatives Bild zu erzeugen. Dabei handelt es sich ers-

⁵Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften, Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Straße 20, D-42097 Wuppertal.

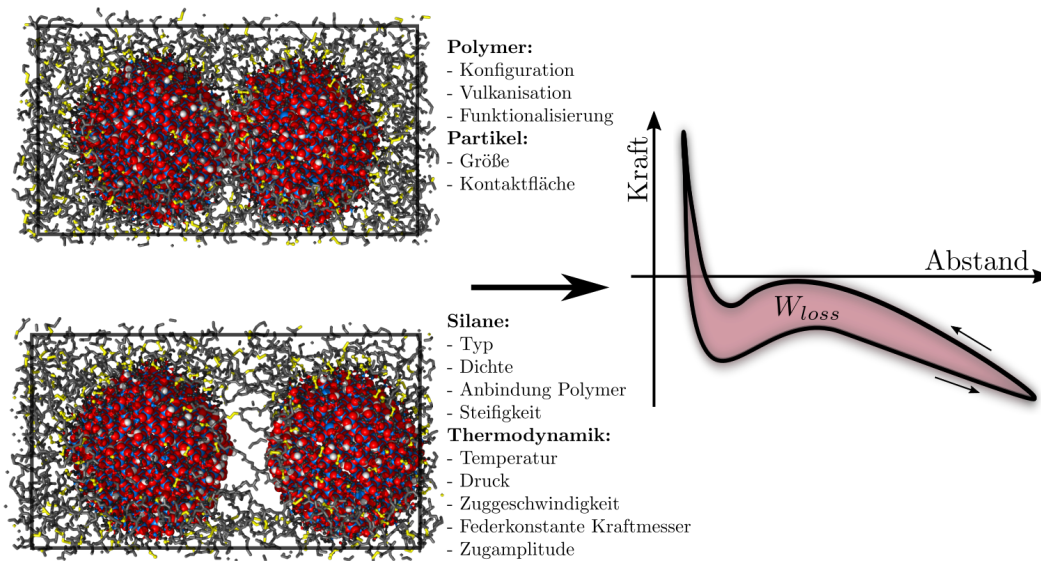


Abbildung 1.2: Das Kontaktmodell. Auf der linken Seite der Abbildung ist das Kontaktmodell im ungeöffneten (oben) und geöffneten (unten) Zustand gezeigt. Aufgeführt sind zudem die wichtigen, einflussnehmenden Parameter. Die rechte Seite skizziert das zu erwartende Kraft-Abstand-Verhalten, durch dessen Integration die Verlustenergie W_{loss} bestimmt ist.

tens um die Möglichkeit, das Polyisopren zu vulkanisieren. Zweitens sollte es möglich sein, Silane auf der Oberfläche der Silica-Partikel anzubringen und diese gleichermaßen kovalent an die umliegenden Polymere zu binden. Diese beiden Erweiterungen des Kontaktmodells müssen von Grund auf konzipiert, entwickelt und umgesetzt werden. Darüber hinaus besteht das Bestreben, die Größe der Partikel zu variieren. Neben diesen Neuerungen müssen die bestehenden Vorgehensweisen und Algorithmen überprüft werden. Insbesondere das verwendete Kraftfeld des Polymers bedarf einer Untersuchung, da es in der verwendeten Form [1] keine stabilen NPT-Simulationen (Simulation, bei der Teilchenzahl, Druck und Temperatur kontrolliert bzw. konstant gehalten werden) ermöglicht.

Der zweite zentrale Punkt der Arbeit beinhaltet die Durchführung und Auswertung von Kraftmessungen am Kontaktmodell. Dabei bildet die Identifikation von Verlust- bzw. Dissipationsmechanismen das übergeordnete Ziel. Der Fokus liegt hierbei, wie ebenfalls in [1] vorgeschlagen, auf der Variation der Temperatur. Hinter dieser Entscheidung steht der Gedanke, die frequenztechnisch im GHz-Bereich liegenden Simulationsergebnisse mittels Frequenz-Temperatur-Äquivalenzprinzip in den experimentellen Frequenzbereich zu überführen⁶. Übertragen auf die in Abbildung 1.1 gezeigten Skalenverhältnisse, könnte auf diese Weise der Sprung von mikroskopischer zu makroskopischer Ebene gelingen. Neben dem Fokus auf die Temperatur soll das Kontaktmodell eine Vielzahl an variablen Parametern, wie z.B. Schwefeldichte, Silandichte, Silanverteilung und Größe der Partikel beinhalten, deren Einfluss auf die Kraftkurven zu untersuchen ist. Sämtliche Untersuchungen der Kraftkurven zielen zudem auf die Entdeckung von fundamentalen Dissipationsmechanismen ab.

⁶Dieses in der Polymerphysik mit den Namen Williams-Landel-Ferry (WLF) verbundene Prinzip besagt, dass alle Relaxationszeiten eines Polymers dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Damit bilden Temperatur und Frequenz zueinander äquivalente Größen, sodass eine Änderung der Temperatur alternativ durch eine Änderung der Frequenz (oder umgekehrt) bewirkt werden kann (vgl. Kapitel 2.7).

Die aufgeführten Punkte können folglich in einer zentralen Aufgabenstellung:

„Aufbau und Validierung eines repräsentativen Kontaktmodells im Hinblick auf aktuell verwendete experimentelle Gummi-Füllstoff-Mischungen“

und zwei zentralen Fragestellungen:

„Welche Dissipations-Mechanismen existieren in Füllstoff-Füllstoff-Kontakten? Wie stehen diese Mechanismen in Relation zum Verhalten der dynamischen Module und wie verhält sich die erzeugte Verlustenergie in Abhängigkeit von thermodynamischen und chemischen Parametern, wie z.B. Temperatur, Frequenz, Partikelgröße, Grad der Schwefelvernetzung und Silanisierung?“

zusammengefasst werden.

1.4 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 werden Grundlagen, die für die Simulationen von gefüllten Elastomernetzwerken notwendig sind, vorgestellt. Dabei beinhalten die ersten Unterkapitel die Auseinandersetzung mit den Grundbestandteilen des Simulationssystems. Im Anschluss werden die experimentellen Herangehensweisen zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften präsentiert, was unter anderem die detaillierte Betrachtung einer weitläufig verwendeten Messgeometrie beinhaltet. Die Resultate derartiger Experimente, in Form des mechanischen Verhaltens von gefüllten und ungefüllten Elastomernetzwerken, werden im Folgenden thematisiert. Die betreffenden Abschnitte schließen die Einführung der dynamischen Module und weiterer wichtiger Begrifflichkeiten, wie der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA), den Segment- und Terminalmoden, der WLF-Gleichung und dem Payne-Effekt ein.

Kapitel 3 beinhaltet die simulationstechnischen Grundlagen, die zur Beschreibung des Kontaktmodells benötigt werden. Der erste große Abschnitt befasst sich mit allgemeinen MD-Grundlagen in Form von Bewegungsgleichungen, Temperatur- und Druckkontrolle sowie der Auswahl eines geeigneten Zeitschritts. Es schließt sich eine Diskussion der verwendeten Wechselwirkungen an, die in nicht-bindende (kovalente Bindungen, Winkel, . . .) und bindende (LJ- und Coulomb-) Wechselwirkungen sowie Zwangsbedingungen unterteilt sind. Insbesondere die spezielle Anpassung der Coulomb-Wechselwirkung weicht von den gewöhnlich verwendeten Methoden ab und wird daher genauer vorgestellt. Das folgende Unterkapitel befasst sich mit der Umsetzung der Kraftmessung. Anhand einfacher Beispiele wird der Leser an das Prinzip des Kraftmessers herangeführt, um die im Anschluss vorgestellte Auswertungsmethodik nachvollziehen zu können.

Der Aufbau des Simulationssystems ist Thema von Kapitel 4. Um zuallererst die gewählte Form und Zusammensetzung des Kontaktmodells zu motivieren, wird das sogenannte Jump-in-Jump-out-Modell [24] vorgestellt. Dieses beschreibt einen möglichen Verlustmechanismus in gefüllten Elastomernetzwerken und ist eng verknüpft mit der Entwicklung des Kontaktmodells. Es folgt die Vorstellung der einzelnen Bestandteile des Simulationssystems. An erster Stelle steht das Polyisopren sowie der zugehörige Polymerisationsalgorithmus. Anhand von Dichte, Diffusionskoeffizient und charakteristischem Verhältnis werden die erzeugten Konfigurationen mit experimentellen Systemen verglichen. Darüber hinaus findet eine Diskussion der unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Polymerisation reiner und gefüllter Systeme statt. An zweiter Stelle der verwendeten Ingredienzen steht die schwefelbasierte Vulkanisation des Polymers, deren Implementierung als nächstes thematisiert wird. Zur Überprüfung der erzeugten Schwefelbrücken finden im Anschluss Vergleiche mit Quantenchemie-Rechnungen und experimentellen Datensätzen statt. Das dritte Unterkapitel zum Thema Bestandteile des Kontaktmodells umfasst die Beschreibung der Silica-Partikel. Nachdem die Konstruktion der

Partikel, mit Fokus auf die Besetzung der Oberflächen mit Silanolgruppen, beschrieben wird, folgt eine Diskussion der Ladungsparametrisierung. Die Silanisierung der Silica-Oberflächen mit Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) in Kombination mit der festen Verbindung von Silanen und Polymeren schließt die Diskussion der Ingredienzen des Kontaktmodells ab. Zum Abschluss des Kapitels findet eine Bewertung der Gesamtsysteme im Hinblick auf das thermische Gleichgewicht und die verknüpfte Frage, welcher Simulationszeit es bedarf, um ebensolches zu erreichen, statt.

In Kapitel 5 wird das im Kontaktmodell simulierte Kraft-Abstand-Verhalten ausgewertet. Zunächst liegt der Fokus auf Systemen ohne Polymer. Die zugehörigen Studien behandeln den Einfluss von angepasster Coulomb-Wechselwirkung und Silanverteilung auf die Kraftkurven. Es folgt die Untersuchung des ersten Referenzsystems, welches Silica-Partikel vom Durchmesser $D = 4.2$ nm beinhaltet, die von Polymeren umgeben sind. Die zur Verfügung stehenden chemischen Modifikationen (Vulkanisation und Polymer-Silan-Vernetzung) werden nacheinander implementiert und miteinander kombiniert, um den Einfluss auf die Kraftkurven im Detail zu studieren. Unabhängig von der Zusammensetzung des Systems ergibt sich eine direkte Verlusthysterese im simulierten Kraft-Abstand-Verhalten. Der zugehörige Verlustwert wird im folgenden Abschnitt in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz untersucht, um anschließend eine genaue Quantifizierung des zugrundeliegenden Verlustmechanismus vorzunehmen. Die explizite Darstellung des Verlusts in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz ermöglicht zudem den direkten Vergleich mit Ergebnissen von dielektrischer und mechanischer Spektroskopie. Im folgenden Teil des Kapitels wird der Einfluss der Partikelgröße auf die Kraftkurven untersucht, was unter anderem zum Auftreten von Partikelsprüngen führt. Es schließt sich eine detaillierte Auseinandersetzung mit besagten Sprüngen an, die schließlich in der Identifikation eines weiteren Verlustmechanismus resultiert. Folglich werden die beobachteten Verlustmechanismen dazu verwendet, das reale Verhalten der dynamischen Module bzw. von $\tan(\delta)$ zu erklären. Der letzte Teil des Kapitels befasst sich mit der Berechnung von dynamischen Modulen auf Basis der im Kontaktmodell berechneten Verluste. Im Anschluss findet eine Bewertung der zugehörigen Resultate im Kontext experimenteller Ergebnisse statt.

Kapitel 6 befasst sich mit mehreren kurzen Studien, die der Überprüfung spezieller Annahmen im Kontaktmodell sowie dem Testen von neuen Ansätzen dienen. Zunächst werden die Einflüsse grundsätzlicher Simulationsparameter, wie des Abschneideradius und der angepassten Wasserstoffmasse, untersucht. Im Anschluss daran wird gezeigt, wie die Kraftverläufe auf den Wechsel der thermodynamischen Randbedingungen in Form von NVE-, NVT- und NPT-Simulationen reagieren. Die letzten beiden Unterkapitel behandeln zum einen die Eigenschaften der Silane und zum anderen die Funktionalisierung der verwendeten Polymere. Beide Studien basieren auf einfachen Anpassungen der verwendeten Kraftfelder, die ohne eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Kontaktmodells auskommen.

Kapitel 7 beinhaltet die Untersuchung der Eigenschaften des Polymers in der Nähe der Partikel. Dem Leser wird zunächst ein aktuelles Bild des Forschungsstands in der Literatur vermittelt. Daraufhin werden die Simulationen des Kontaktmodells dazu verwendet, Dichte, Relaxationszeit und das Verhalten der polymeren Torsionswinkel in Abhängigkeit des Abstands zur Partikeloberfläche zu bestimmen und sie mit Ergebnissen aus der Literatur zu vergleichen.

Die Arbeit wird abgeschlossen mit dem in Kapitel 8 befindlichen Fazit. Dieses beinhaltet eine Aufarbeitung der Ergebnisse der einzelnen Kapitel, die zusammengefasst und bewertet werden. Darüber hinaus werden Möglichkeiten für zukünftige Arbeiten diskutiert. Der Fokus liegt dabei auf weiterführenden Studien des Kontaktmodells und der Verknüpfung der erlangten Erkenntnisse mit abweichenden Simulationsansätzen. Abschließend sei auf Abkürzungs- und Formelverzeichnis sowie den Index hingewiesen, die dem Leser die Orientierung innerhalb des Dokuments erleichtern sollen.

Es bleibt anzumerken, dass die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit im Rahmen zweier Publikationen veröffentlicht sind. Dabei handelt es sich zum einen um die Zusammenstellung der in Kapitel 5 durchgeführten Temperaturstudie sowie der zugehörigen Auswertung der viskosen Hysterese im Zusammenhang mit den Relaxationszeiten der Polymere, die in der Publikation [4] mit dem Titel:

„Molecular Simulation of Viscous Dissipation due to Cyclic Deformation of a Silica-Silica Contact in Filled Rubber“
(Macromolecules, 2017)

zu finden sind. Eine weitere Publikation [5] mit dem Titel:

„A nano-mechanical instability as primary contribution to rolling resistance“
(Scientific Reports, 2017),

beinhaltet die Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Kraftkurven des Kontaktmodells im Zusammenhang mit der Vorstellung eines weiteren Verlustmechanismus (Partikelsprünge). In dieser Arbeit ist die betreffende Studie ebenfalls in Kapitel 5 zu finden.

 Physikalische und chemische Grundlagen gefüllter Elastomere

Die Modellierung von molekularen Systemen setzt chemisches und physikalisches Grundwissen über die entsprechenden Systeme voraus. Daher werden im Folgenden die Anteile des Kontaktmodells einzeln vorgestellt und die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften und Kenngrößen aufgeführt. Seitens der Literatur wird sich an [6, 7, 28, 29, 30] orientiert.

2.1 Polyisopren

Polyisopren besteht aus C_5H_8 -Monomereinheiten und kommt in natürlicher Form als cis-1,4-Polyisopren (Naturkautschuk(NR)) und trans-1,4-Polyisopren (Guttapercha) vor¹. Trotz des ausschließlich rotationsisometrischen Unterschieds weisen die beiden Polymere signifikant unterschiedliche Eigenschaften auf.

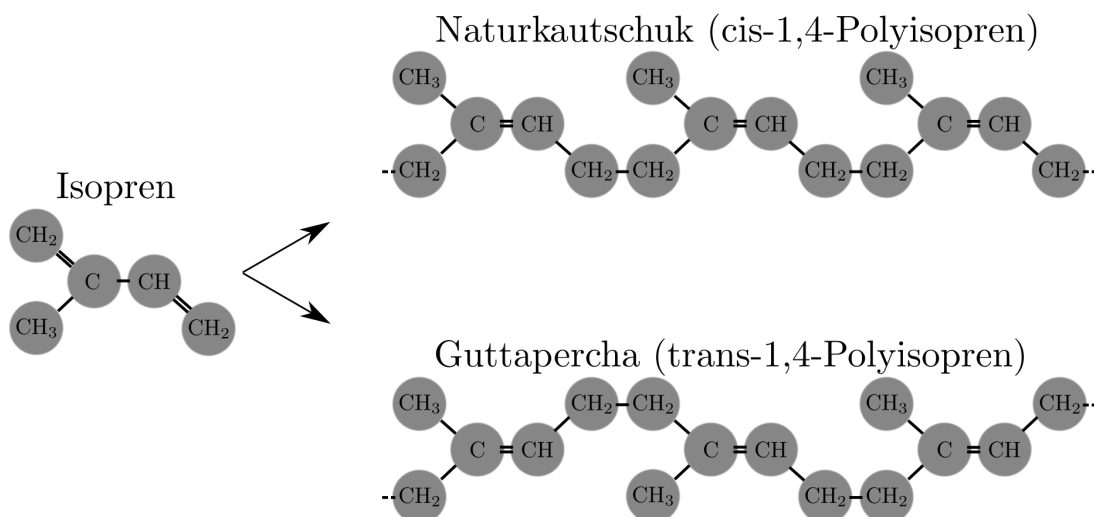


Abbildung 2.1: Die Abbildung zeigt den Vergleich der chemischen Strukturen von Naturkautschuk (cis-1,4-Polyisopren) und Guttapercha (trans-1,4-Polyisopren). Beide Polymere basieren auf dem gleichen Monomer (Isopren).

¹Außer in diesem Kapitel, wo eine explizite Unterscheidung von trans- und cis-1,4-Polyisopren vorgenommen wird, bezieht sich die Bezeichnung Polyisopren in dieser Arbeit auf cis-1,4-Polyisopren.

Naturkautschuk hebt sich insbesondere durch seine elastischen Eigenschaften von Guttapercha ab, was in Kombination mit der in Kapitel 2.2 vorgestellten Vulkanisation die Grundlage für die heutige Gummiindustrie darstellt. Neben der natürlichen Form existieren heutzutage vielzählige Möglichkeiten, Polyisopren synthetisch herzustellen. Zudem haben komplexere Polymere, wie beispielsweise der Styrol-Butadien-Kautschuk (engl: Styrene-Butadiene Rubber) (SBR) Einzug in die Gummi-Industrie gehalten. Ungeachtet dessen lag im Jahre 2016 der Anteil von Naturkautschuk, der in der gesamten deutschen Kautschukindustrie verarbeitet wurde, bei 33 % [9]. Durch die Beschränkung auf die Reifenindustrie steigt dieser Wert auf 55 % an, was die Bedeutsamkeit von Naturkautschuk unterstreicht.

Die Dichte des reinen Isopren beträgt bei Raumtemperatur $\rho = 680 \text{ kg m}^3$ [31]. Durch den Prozess der Polymerisation werden die einzelnen Isopren-Einheiten zu linearen Ketten der Länge n verbunden, woraus im Fall von cis-1,4-Polyisopren $\rho = 910 \text{ kg m}^3$ [32] resultiert (ebenfalls Raumtemperatur). Die erzeugten Polymere sind jedoch nur bis zu einer bestimmten Temperatur, ab der die Ketten beginnen zu degradieren, stabil. Messungen zur Quantifizierung dieser Größen beziehen sich auf den Massenverlust (TGA) in Abhängigkeit der Temperatur. Anhand von Abbildung 2 aus [33] kann der Beginn der Zersetzung auf $\approx 570 \text{ K}$ abgeschätzt werden, was im Einklang mit dem in [32](Tabelle 54.5) aufgeführten Wert von $\approx 560 \text{ K}$ steht. Eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften ist jedoch bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Verantwortlich für dieses Verhalten ist der zunächst ablaufende Umbau von langkettigen zu kurz-kettigen Polymeren, der zunächst keinen Einfluss auf die Masse der untersuchten Testsysteme hat. Die elastischen Eigenschaften des Polyisoprens hängen jedoch stark von der Länge der Ketten ab (vgl. Einführung des Plateaumodul in Kapitel 2.7). Eine deutliche Veränderung der Masse zeigt hingegen erst sich ab dem Punkt, ab dem die Moleküle in die Gasphase übergehen, was bei deutlich höheren Temperaturen der Fall ist. Aus diesem Grund liegt die in [32] für NR angegebene Gebrauchstemperatur mit 353 K deutlich unter dem zuvor angegebenen Beginn der Zersetzung. Einen ebenfalls nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften einer Polymerkonfiguration hat die Verteilung der Kettenlängen [34]. Dabei wird grundsätzlich in monodisperse (eine einzige Kettenlänge) und polydisperse (variierende Kettenlängen) Verteilungen unterschieden, wobei Ersteres eher als idealisierter Grenzwert zu verstehen ist.

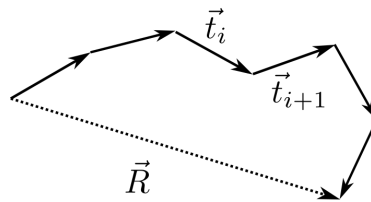


Abbildung 2.2: End-zu-End-Vektor \vec{R} eines Polymers, dessen Monomere durch \vec{t} beschrieben werden.

Eine allgemein wichtige Größe zur Quantifizierung von Polymeren stellt der in Abbildung 2.2 gezeigte End-zu-End-Vektor \vec{R} dar, welcher die beiden Enden eines linearen Polymers der Länge n verbindet und als Summe über die Monomereinheiten

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^n \vec{t}_i \quad (2.1.1)$$

definiert ist. In Verknüpfung mit der Länge des Polymers gibt er Aussage über die Steifigkeit bzw. räumliche Ausdehnung der Polymere. Sollten Länge des Polymers und End-zu-End Vektor nahezu übereinstimmen, so sind die einzelnen Ketten in gestreckter Form. Je mehr

sie miteinander verknotet sind, umso stärker sinkt die Länge des End-zu-End Vektors. Zur Charakterisierung einer Polymerschmelze können Aussagen jedoch lediglich als statistischer Mittelwert über eine Vielzahl von Polymeren getroffen werden. Für diesen Zweck wird das dimensionslose charakteristische Verhältnis c_n eingeführt

$$c_n = \frac{\langle \vec{R}^2 \rangle}{|\vec{t}|^2 n}. \quad (2.1.2)$$

Für vollkommen steife Polymere ($\vec{R} = n \cdot \vec{t}$) gilt

$$c_n = n. \quad (2.1.3)$$

Für die meisten realen Polymere läuft das charakteristische Verhältnis bei Vergrößerung von n jedoch gegen einen festen Grenzwert, der mit c_∞ bezeichnet wird. Er stellt eine feste Kenngröße in Bezug auf die Steifigkeit von Polymeren dar. Experimentelle Messungen für cis-1,4-Polyisopren ergeben $c_\infty = 4.7$ ($T = 287.5$ K [35]) bzw. $c_\infty = 5.1$ ($T \approx 300$ K [36]²). Im Vergleich hierzu weist Guttapercha eine deutlich höhere Steifigkeit auf, was sich in $c_\infty = 7.3$ ($T = 291.45$ K [37]) widerspiegelt.

Cis-1,4-Polyisopren kann auf vielfältige Weise polymerisiert werden (sowohl natürlich als auch synthetisch). Die genauen chemischen Details während der Reaktion spielen, im Hinblick auf die in der MD-Simulation durchgeführte Polymerisation, eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grund wird, mit Verweis auf [7] und [38], auf eine detaillierte Beschreibung der Prozesse verzichtet. Der Fokus liegt auf dem Ergebnis der Polymerisation, der erzeugten Konfiguration. Während die resultierende Dichte auf der Skala der Simulation lediglich ein globales Maß zur Kontrolle der Polymerisation darstellt, kann das charakteristische Verhältnis dazu verwendet werden, die innere Struktur der Polymerkonfiguration zu überprüfen. Aus diesem Grund stellt es eine zentrale Größe in Bezug auf die computergestützte Modellierung von Polymeren dar. Es sei jedoch angemerkt, dass mit Kuhn-Länge [39] und Gyrationradius [39] in der Literatur zwei weitere äquivalente Variablen zur Beschreibung der Steifigkeit bzw. räumlichen Ausdehnung von Polymeren existieren.

Anmerkung

In den meisten wissenschaftlichen Arbeiten wird die Länge der Polymere (hier n) als dimensionslose Größe angegeben, welche die Monomereinheiten zählt. Aus Gründen der Übersicht empfand es der Autor sinnvoll, eine neue Einheit mit der Bezeichnung μ (Abkürzung der englischen Bezeichnung Monomer Units) für diesen Zweck einzuführen.

2.2 Schwefelbasierte Vulkanisation

Die elastischen Eigenschaften von linearen Polymeren sind auf einen kleinen Temperatur- bzw. Frequenzbereich beschränkt (siehe Kapitel 2.7). Grund für dieses Verhalten ist, dass die einzelnen Ketten lediglich miteinander verknotet (physikalische Netzknoten) sind. Eine plastische Verformung ist daher weitestgehend möglich. Erst die Einführung direkter, kovalenter Bindungen (chemische Netzknoten) führt zur Synthese eines Elastomers³, was die elastischen

²Die Abweichung zum ersten Referenzwert wird von den Autoren selbst auf eine nicht 100%-reine cis-,1,4-Polyisopren-Schmelze zurückgeführt. Für die späteren Vergleiche wird daher lediglich der erste Wert verwendet.

³Die genaue Definition eines Elastomers laut IUPAC lautet: Polymer, das eine gummiähnliche Elastizität aufweist [40](frei übersetzt aus dem Englischen).

Eigenschaften auf einen weiten Temperaturbereich ausdehnt. Der Vergleich von physikalischen und chemischen Netzknoten ist in Abbildung 2.3 skizziert.

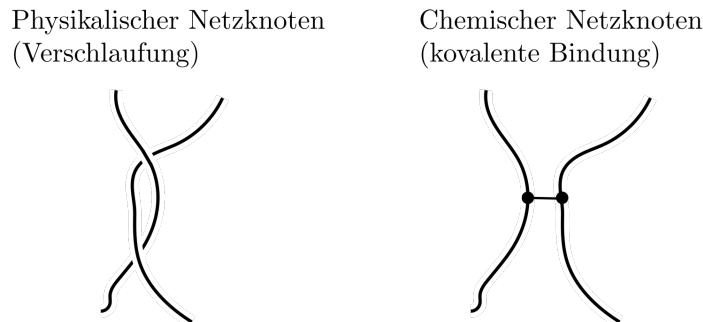


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von physikalischen und chemischen Netzknoten

Im speziellen Fall von Polyisopren wird elementarer Schwefel ($\rho_S = 2070 \text{ kg m}^{-3}$ [31]) verwendet, um die einzelnen Ketten kovalent aneinander zu binden. Zu diesem Zweck werden Polyisopren und elementarer Schwefel (0.3 – 4 phr, siehe Kapitel 2.5 für die Definition von phr) miteinander vermischt und anschließend auf mindestens 120°C erhitzt. Da die Vulkanisation in dieser Form sehr langsam verläuft, werden sogenannte Beschleuniger hinzugefügt. Anhand von Temperatur, Zeit und dem Verhältnis von Schwefel zu Beschleuniger können die resultierenden Eigenschaften des Elastomers gesteuert werden. Bekannt ist, dass die erzeugten, linearen Schwefelbrücken bis zu 8 Schwefelatome beinhalten (siehe Abbildung 2.4) und vorzugsweise an den Methylengruppen des Polyisoprens ansetzen. Laut [38] ist die zugrundeliegende chemische Reaktion jedoch noch nicht vollständig verstanden.

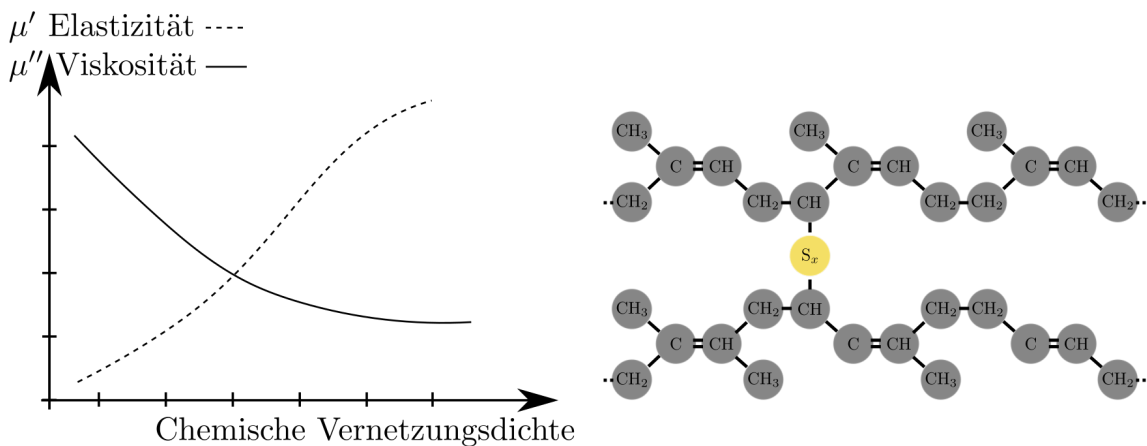


Abbildung 2.4: Auf der linken Seite der Abbildung ist der qualitative Einfluss der Vernetzung auf Verlust- und Speichermodul respektive Viskosität und Elastizität skizziert. Dieser Teil der Abbildung ist angelehnt an Abbildung 3.6 aus [7]. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die schwefelbasierte Vernetzung von Polyisopren mit Schwefelbrücken der Länge $x = 1, \dots, 8$.

Die Vulkanisation hat Einfluss auf eine Vielzahl von mechanischen Eigenschaften des Polyisopren. Von zentraler Bedeutung für diese Arbeit sind die in Kapitel 2.6 eingeführten Module, welche die während einer Deformation gespeicherte (Speichermodul) bzw. dissipierte (Verlustmodul) Energie beschreiben. Durch eine Erhöhung der Vernetzungsdichte wird das Polymersystem verhärtet und verliert gleichzeitig an Viskosität. Entsprechend nimmt der Speichermodul zu, während der Verlustmodul abnimmt (vgl. linke Seite, Abbildung 2.4).

Wie auch im Falle von reinem Polyisopren kann eine signifikante Erhöhung der Temperatur zur Degradation (Zerfall) des Elastomernetzwerks führen. Laut [33] bedingt die Vulkanisation, dass der massenbedingte Zerfall des Elastomernetzwerks im Vergleich zum reinen Naturkautschuk bei einer leicht erhöhten Temperatur ($\approx +10$ K) stattfindet. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus [41], die zudem eine Unabhängigkeit von Art und Menge des verwendeten Vernetzungsmaterials aufzeigen⁴. In Bezug auf die vernetzungsbedingte Änderung der maximalen Gebrauchstemperatur des Polyisoprens ergab die Literaturrecherche keine Ergebnisse. Lediglich die Aussagen, dass ab einer Temperatur von 420 – 430 K die einfachsten Schwefelvernetzungen (Schwefelbrücken, bestehend aus einzelnen Schwefelatomen) beginnen, aufzubrechen und die Degradation im Vergleich zu reinem Polyisopren grundsätzlich später eintritt [42], liefern einen Anhaltspunkt.

Für das Erzeugen von Gummielastizität spielen die chemischen Details der Vernetzung eine untergeordnete Rolle. Daher sind in diesem Zusammenhang die Begriffe Schwefelbrücke, Vernetzungspunkt und Netzknoten als Äquivalent zu betrachten und werden im weiteren Verlauf der Arbeit entsprechend verwendet.

Anmerkung

Aus Gründen der Übersicht wird die Vulkanisation im weiteren Verlauf der Arbeit stellenweise als pp (Polymer-Polymer) abgekürzt.

2.3 Silica

Die Entdeckung der Füllstoff-Technologie hat, in Bezug auf die viskoelastischen Eigenschaften von Gummimaterialien, einen ähnlichen Stellenwert wie die Entdeckung der Vulkanisation. Insbesondere in der Reifenentwicklung konnte, durch das Hinzufügen von Ruß oder Silica-Partikeln, die Haltbarkeit und Stärke von Reifen signifikant verbessert werden. Die in dieser Arbeit fokussierte Silica-Technologie zeichnet sich darüber hinaus durch eine Verbesserung im Zielkonflikt Rollwiderstand-Nassgriff aus. Aus diesem Grund ist sie zur Zeit, insbesondere in der Sparte der PKW-Reifen, von besonderer Wichtigkeit [43].

Für die Verwendung in Reifenmaterialien wird amorphes Siliziumdioxid (SiO_2) in Form von sogenannten Silica-Partikeln verwendet. Die Oberfläche dieser Partikel ist vollständig mit Silanol⁵- bzw. Siloxangruppen (siehe Abbildung 2.5) bedeckt, so dass sie sich hydrophil (Wasser anziehend) verhält. In Abbildung 2.5 ist gezeigt, wie die verschiedenen Oberflächen-Gruppen in der Literatur klassifiziert werden. Sofern ein bzw. zwei Hydroxylgruppen an ein einzelnes Siliziumatom der Oberfläche binden, so werden diese als isolierte bzw. geminale Silanolgruppen bezeichnet. Darüber hinaus findet eine Abgrenzung zu den isolierten oder geminalen Silanolgruppen statt, die mit ihren direkten Nachbarn Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und folglich als vicinal bezeichnet werden. Neben den Silanolgruppen können zudem Siloxangruppen auftreten.

Die spezielle Einteilung der Oberflächengeometrien geht zurück auf die Zuordnung einzelner Peaks in IR (Infrarot)- bzw. NMR (Kernspinresonanzspektroskopie)-Spektren. Durch das hydrophile Verhalten der Oberfläche ist jedoch die Existenz von adsorbierten Wassermolekülen wahrscheinlich, was die exakte Interpretation der angesprochenen Spektren erschwert [27, 44].

⁴Dies gilt zumindest für experimentelle Vernetzungsgrade. Der Vergleich beruht auf Systemen mit einem Schwefelanteil von 0.5 phr bzw. 2.0 phr sowie eines weiteren Systems mit 2.0 phr Dicumyl-Peroxid als Vernetzer.

⁵Mit dem Terminus Silanolgruppe werden unterschiedliche Konfigurationen von OH-Gruppen (Hydroxylgruppen) bezeichnet, die an ein einzelnes Siliziumatom binden.

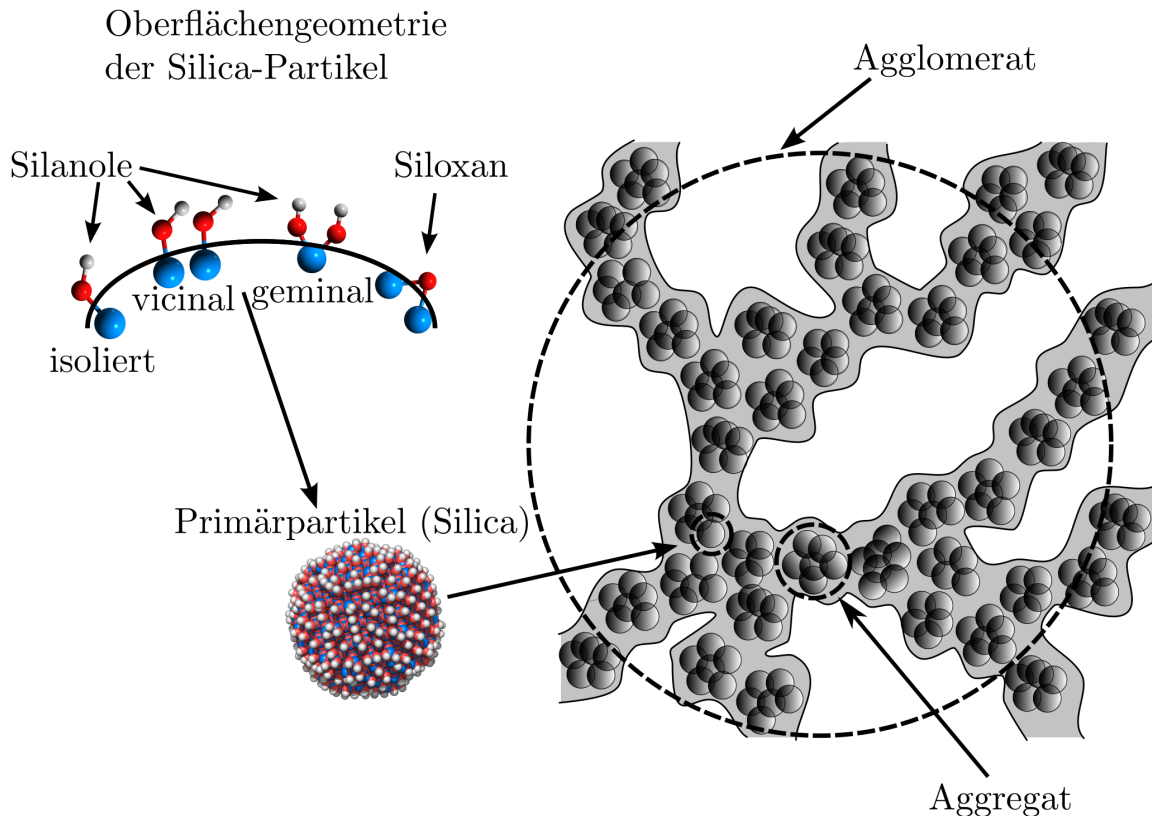


Abbildung 2.5: Schematische Abbildung der Größenverhältnisse in einem Silica-basierten Füllstoffnetzwerk. Neben Agglomeraten, Aggregaten und Silica-Partikeln sind die möglichen Oberflächengeometrien der Silica-Partikel gezeigt. Die Bezeichnungen entsprechen den in der Literatur geltenden Standards (z.B. [45]). Die Farbcodierung ist wie folgt gewählt: Wasserstoff (weiß), Sauerstoff (rot), Silizium (blau)

Aufgrund der starken Wechselwirkung der OH-Gruppen tendieren Silica-Partikel, die in diesem Zusammenhang auch als Primärpartikel bezeichnet werden, dazu, sich in Überstrukturen, den Aggregaten und Agglomeraten, anzuordnen. Das gilt insbesondere für Mischungen mit Polymeren, wo Form und Größe der Strukturen eindeutig mit den viskoelastischen Eigenschaften des Gesamtmaterials korreliert sind [46]. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge anhand von Simulationen [13, 14, 16, 47, 48] und Experimenten [46, 49, 50, 51, 52] bildet ein weites und für das Verständnis von gefüllten Elastomeren enorm wichtiges Forschungsfeld. Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen, die sich auf einzelne Füllstoffkontakte beschränken, sind daher immer im Kontext eines umliegenden Füllstoffnetzwerks zu bewerten.

Zur Herstellung von Silica-Partikeln werden sowohl thermische (Flammenhydrolyse von SiCl_4) als auch chemische Verfahren (Fällung⁶ von Silikatsalzen wie $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)$ ⁷) verwendet. Tabelle 2.1 zeigt, dass sich die synthetisierten Endprodukte in zentralen Kenngrößen, wie spezifischer Oberfläche, Silanolgruppendifichte sowie Größe von Partikeln, Aggregaten und Agglomeraten unterscheiden. In der Reifenindustrie werden nahezu ausschließlich gefällte Silica-Partikel verwendet. Dieser Umstand ist insbesondere auf die erhöhte Anzahl der zur Verfügung stehenden Silanolgruppen zurückzuführen, welche die Anknüpfungspunkte für die in Kapitel 2.4 beschriebene Silanisierung sind. Neben den Werten amorpher Silica-Partikel sind in Tabelle 2.1 die Werte von kristallinem SiO_2 aufgeführt. Diese spezielle, als β -Cristobalit bezeichnete

⁶Mit dem Begriff Fällung wird das Abscheiden eines gelösten Stoffs bezeichnet [7].

Kristallform weist eine ähnlich hohe Hydroxylgruppendichte wie die gefällten Silica-Partikel auf. Aus diesem Grund wurde es bereits mehrfach in vorausgegangenen Studien [1, 2, 3, 25] stellvertretend für gefälltes Silica verwendet. Es dient zudem als Grundlage zur Erzeugung von Silica-Partikeln für die Simulationen (siehe Kapitel 4.4.1) dieser Arbeit.

Tabelle 2.1: Die Tabelle enthält charakteristische Eigenschaften von pyrogenen und gefällten Silica-Partikeln. Die Daten der ersten beiden Spalten sind Tabelle 3.15 aus [7] entnommen. Anhand der in [44] gegebenen Daten zur Einheitszelle des β -Cristobalit wurden die Werte der dritten Spalte errechnet. Die spezifische Oberfläche wird durch die maximal absorbierte Menge an Stickstoff bestimmt (BET-Methode) und ist ein generelles Maß für die Größe der Oberfläche.

Eigenschaften	Einheiten	pyrogen	gefällt	kristallin (β ,100)
Spezifische Oberfläche (BET)	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	50 – 400	30 – 800	
Hydroxylgruppendichte	nm^{-2}	2.5 – 3.5	5 – 6	7.8
Primärpartikelgröße	nm	7 – 50	5 – 100	-
Aggregatgröße	μm	< 1	1 – 40	-
Agglomeratgröße	μm	1 – 100	3 – 100	-
Dichte	kg m^{-3}	2200	1900 – 2100	2200
Seitenlänge Einheitszelle	nm	-	-	0.716 (kubisch)

2.4 Silane (TESPT)

Mit dem Begriff Silan werden im ursprünglichen Sinn Atomverbindungen auf Silizium-Wasserstoff-Basis bezeichnet. Sie fungieren meist als Haftvermittler, um die Adhäsion zwischen mineralischen Füllstoffen und organischen, viskosen Flüssigkeiten zu erhöhen⁷. In diesem Zusammenhang hat jedoch die Beschränkung auf Wasserstoff- und Siliziumatome meist keinen Bestand. Wie [53] verdeutlicht, existiert eine enorme Vielfalt an unterschiedlichen Silanen, die sich durch ihre chemischen Details deutlich voneinander unterscheiden.

In der Reifenindustrie werden Silane eingesetzt, um die Adhäsion zwischen Silica-Oberflächen und Elastomeren zu erhöhen. Somit ist es möglich, den entscheidenden Vorteil des Carbon-Blacks gegenüber Silica – die inhärente, anziehende Wechselwirkung in Bezug auf Elastomere – auszugleichen. Durch die verbesserte Dispersion der Partikel innerhalb der Polymermatrix werden grundlegende Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Spannungswert, Abriebswiderstand, Wärmeentwicklung und Rollwiderstand [7] grundlegend verbessert. Je nach Typ des Silans ist darüber hinaus eine kovalente Bindung von Silan und Polymer möglich, was wiederum verstärkende Wirkung auf die Materialeigenschaften hat. Der sowohl industriell als auch wissenschaftlich am weitesten verbreitete Repräsentant dieser Gruppe von Silanen ist Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), dessen molekulare Struktur in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Die beiden Siliziumatome sind durch insgesamt sechs Methylgruppen und vier Schwefelatome verbunden. Zudem sind an jedes Siliziumatom drei Ethoxygruppen ($\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) gebunden. Damit besteht TESPT aus zwei vollkommen identischen Molekülsträngen. Die Anbindung an die Oberfläche erfolgt über eines der Siliziumatome, welches den Wasserstoff einer Hydroxylgruppe ersetzt. Als Nebenprodukt entsteht Ethanol ($\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$). Aus theoretischer Sicht ist es zudem möglich, dass das Silan per Siliziumatom an zwei Sauerstoffatome der Oberfläche gleichzeitig bindet. Im Vergleich zur einfachen Anbindung wird damit eine Siloxangruppe erzeugt und eine weitere Ethanol-Gruppe abgespalten. In der Literatur finden sich sowohl Referenzen mit einfacher [54, 55, 56] als auch mit zweifacher [6] (Abbildung 13.5)

⁷frei übersetzt nach [53], S.167, erster Abschnitt.

[57] Anbindung, wobei die zeitlich aktuelleren Veröffentlichungen die einfache Anbindung als Standard verwenden. Dennoch findet sich in keiner der Referenzen eine Begründung für die Verwendung eines bestimmten Anbindungsmodells. Genauer thematisiert wird diese Problematik in [58]. In der referenzierten Arbeit werden, mithilfe von IR- und NMR-Spektroskopie, sowohl die Anbindung von TESPT selbst, als auch die zugrunde liegenden Reaktionen untersucht. Die Autoren postulieren schließlich ein zweistufiges Reaktionsmodell (Abbildung 6 aus [58]⁸), welches die Bindung der Silane über ein Sauerstoffatom der Oberfläche beschreibt. Ein nachvollziehbares Argument, welches diese Hypothese stützt, ist, dass die einfache Anbindung, unter Berücksichtigung der Bindungslängen und -Winkel des Silans, vom geometrischen Aspekt her am einfachsten zu realisieren ist. Dieser Sachverhalt ist im Hinblick auf die Konstruktion in den Simulationssystemen nicht zu vernachlässigen. Auf Basis der aufgeführten Argumente wird in dieser Arbeit die Anbindung über ein einzelnes Sauerstoffatom der Oberfläche verwendet.

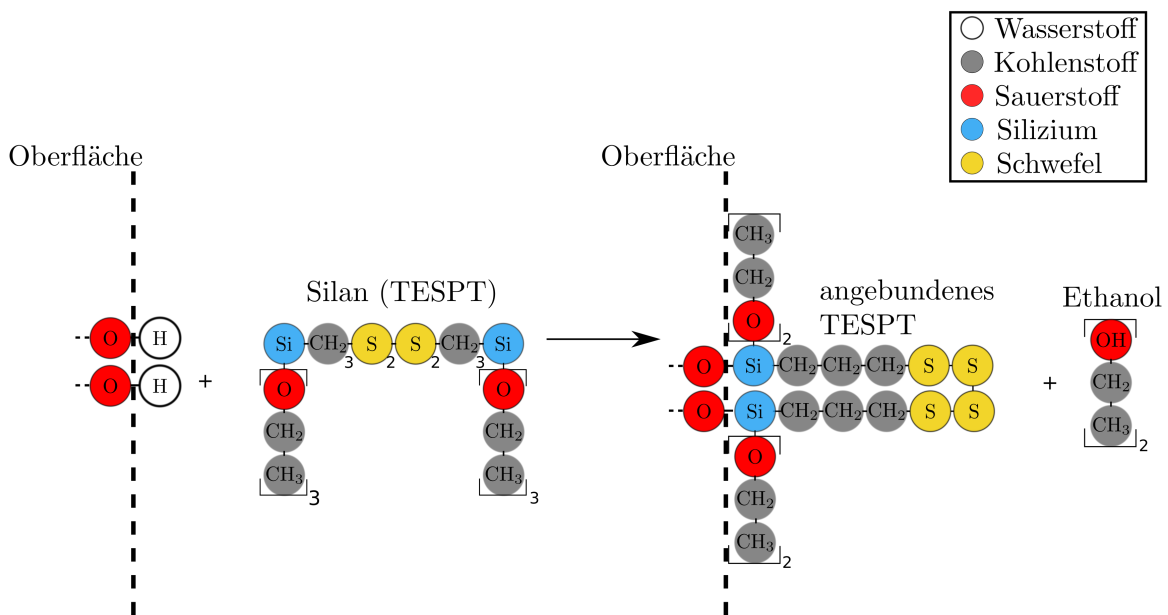


Abbildung 2.6: Die Abbildung zeigt das Anbindungsmodell des Silans TESPT, welches auf dem in [58] angegebenen Reaktionsmodell basiert. Durch die symmetrische Hufeisenform bindet TESPT an zwei Stellen an die Oberfläche.

Im makroskopischen Sinne können die Silica-Partikel vor oder während des eigentlichen Mischprozesses silanisiert werden [7]. Für die Vorbehandlung existieren sowohl Nass (Silan in Silica-Suspension)- als auch Trockenverfahren (Silica-Silan-Mischung). In-situ-Verfahren, die sich durch die Hinzugabe von Silanen zu einer bestehenden Silica-Polymer-Mischung auszeichnen, werden jedoch, aufgrund des deutlich niedrigeren Aufwands, im Allgemeinen bevorzugt. Es sei darauf hingewiesen, dass insbesondere bei den in-situ Verfahren der Anteil der ungebundenen Silane im Polymer verbleibt. Über den Einfluss derartiger, freier Silane können keine Aussagen getroffen werden. In [55] wird lediglich die resultierende Oberflächendichte von TESPT auf Silica auf $\sigma \approx 0.3 - 0.6 \text{ nm}^{-2}$ abgeschätzt. Durch die Hufeisenform des TESPT und die dadurch bedingte zweifache Anbindung des Silans an die Oberfläche ist der angegebene Wert je nach Art der Auswertung mit einem Faktor $1/2$ zu skalieren.

⁸Für die zugrunde liegenden Reaktionen ist die Anwesenheit von Wasser notwendig, worüber auch in den zu Beginn der Diskussion aufgeführten Referenzen Einigkeit herrscht.

Die kovalente Bindung von TESPT an das Polyisopren erfolgt über die Schwefelgruppen des Silans. Diese Bindung bricht während der Vulkanisation auf, sodass aus einem einzelnen Silan zwei Silane mit jeweils zwei Schwefelatomen als Endgruppe hervorgehen. Analog zur Bildung von Schwefelbrücken zwischen den Polymeren binden die Silane über die Schwefelgruppen kovalent an die Methylgruppen der Polymere. Demnach wird sowohl der Start der Polymer-internen Vernetzung als auch der Silan-Polymer-Vernetzung durch die Vulkanisation (Hinzugabe von Beschleunigern und Erhöhung der Temperatur) gesteuert und findet immer zeitlich parallel statt. Aufgrund der geschlossenen Hufeisenform findet zwischen Anbindung und Vulkanisation keine weitere Reaktion des TESPT statt.

Anmerkung

Aus Gründen der Übersicht wird die Anbindung der Silane an das Polymer im weiteren Verlauf der Arbeit stellenweise als sp (Silan-Polymer) abgekürzt.

2.5 Mengenangaben in der Gummiindustrie

Ein Rezept, welches beispielsweise zur Erzeugung einer Reifenmischung verwendet wird, beinhaltet im Normalfall keine absoluten Mengenangaben. Sämtliche Ingredienzen werden relativ zur Masse des verwendeten Polymers, in der Einheit phr (parts per hundred rubber) angegeben. In der Praxis erleichtert diese Herangehensweise die Herstellung von Mischungen. Für den Vergleich mit molekularen Simulationen stellt sie hingegen einen Mehraufwand, in Form von zusätzlichen Umrechnungen, dar.

Tabelle 2.2: Die Tabelle enthält ein Beispielrezept zur Erzeugung einer Gummimischung.

Stoff	Menge / phr
Polymer	100
Silica	20
Schwefel	2
Silane	5

Tabelle 2.2 zeigt ein einfaches Beispiel einer Gummimischung⁹. Um dieses Rezept umzusetzen, muss lediglich die Menge des verwendeten Polymers festgelegt werden. Ausgehend von 100 g Polymer müssten folglich 20 g Silica, 2 g Schwefel sowie 5 g Silane hinzugefügt werden. Stoffspezifische Kenntnisse, wie beispielsweise die Dichten der einzelnen Materialien, sind nicht erforderlich. Um hingegen auf die relevante Frage nach der mittleren Entfernung zwischen zwei Schwefelbrücken antworten zu können, ist mehr Aufwand und Wissen erforderlich. Es sei angenommen, dass es sich bei dem Polymer um Polyisopren handelt, dessen Monomereinheiten eine Masse von 68 g mol^{-1} aufweisen. Gleichzeitig sei von einer vollständigen Reaktion des Schwefels in zweiatomige Schwefelbrücken (Masse $2 \cdot 32 \text{ g mol}^{-1}$) ausgegangen. Damit stehen Monomereinheiten und Schwefelbrücken in einem Verhältnis von ungefähr 1 zu 50:

$$\frac{2/100 \cdot 68 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 32 \text{ g mol}^{-1}} \approx 50^{-1}. \quad (2.5.1)$$

Jede Schwefelbrücke bindet jedoch an zwei Polymere, womit sich ein mittlerer Abstand von etwa 23 nm zwischen zwei Schwefelbrücken (entlang desselben Polymers) ergibt.

⁹Reale Mischrezepte enthalten zusätzliche Chemikalien, die zur Beschleunigung und Steuerung der ablaufenden chemischen Prozesse verwendet werden. Diese zusätzlichen Details sind hier bewusst vernachlässigt, da sie auch in den später durchgeführten Simulationen nicht berücksichtigt werden.

2.6 Messung mechanischer Eigenschaften

Für die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Polymer-Nanoverbundwerkstoffen existiert eine Vielzahl an Kenngrößen. Sie reichen von Viskositäten, Reibungskoeffizienten über Young-Module, Poissonzahlen bis hin zu Schermodulen, dynamischen Modulen und Relaxationszeiten [39]. Trotz der Vielzahl an beschreibenden Variablen geht es letzten Endes immer um die Frage, welche Reaktion eine auf das Testobjekt ausgeübte, externe Kraft hervorruft. Grundlage für die mathematische Beschreibung liefert die Elastizitätstheorie. Auf eine detaillierte Einführung wird an dieser Stelle mit Verweis auf das bekannte Lehrbuch der theoretischen Physik von Landau und Lifschitz [59] verzichtet. Eine gute Verknüpfung zur Welt der Polymere bieten das bereits angesprochene Standardwerk von Strobl [39] sowie das Buch von Wrana [28] in deutscher und englischer Sprache.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit besteht in der Verknüpfung der im vorherigen Abschnitt genannten mechanischen Kenngrößen mit den chemischen Details auf der molekularen Ebene. Aufgrund der limitierten Computer-Leistung ist es in den meisten Fällen nicht direkt möglich, die standardisierten Experimente simulativ umzusetzen. Dennoch ist ein grundsätzliches Verständnis der zugrunde liegenden Experimente, insbesondere für den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten wichtig. Daher werden in den folgenden Abschnitten die für diese Arbeit relevanten, experimentellen Methoden kurz erläutert.

Die Antwort auf die Frage, wie ein Polymer- oder Elastomer-Nanoverbundwerkstoff auf eine externe, einwirkende Kraft reagiert, wird in weiten Teilen der wissenschaftlichen Forschung anhand von drei verschiedenen Methoden [39],

1. dem Kriechtest,
2. dem Relaxationstest,
3. der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA)

untersucht. Alle drei genannten Experimente haben gemeinsam, dass die Relation zwischen anliegender Spannung¹⁰ und Deformation¹¹ untersucht wird. Bei der Durchführung eines Kriechtests wird eine zeitlich konstante Spannung angelegt und die Antwort des Materials, in Form einer zeitlichen Deformation, gemessen. Der Relaxationstest invertiert diese Vorgehensweise, indem eine konstante Deformation angelegt wird und die zeitliche Entwicklung der Spannung als Antwort fungiert. Abweichend von diesen statischen Ansätzen wird die Probe bei der dynamisch-mechanischen Analyse einer periodischen, meist sinusodialen Kraft oder Deformation ausgesetzt. Die Antwort, in Form der jeweils unbeeinflussten Variable, ist daher ebenfalls periodischer Natur.

Die Ergebnisse der drei Messmethoden beinhalten theoretisch betrachtet allesamt die gleichen physikalischen Informationen über das geprüfte Material. Das gilt zumindest, sofern der untersuchte Zeit- bzw. Frequenzbereich unendlich ausgedehnt wird. In diesem Fall kann jede beliebige mechanische Deformation oder Spannung als Summe bzw. Faltungsintegral über Delta-Impuls-Anregungen (Delta-Distribution) beschrieben werden. Die gesamte Antwort des Materials besteht wiederum aus einer entsprechenden Faltung mit der Antwortfunktion des Delta-Impulses, die rückwirkend bestimmt werden kann. Folglich gilt, dass sofern die Antwort auf eine Delta-Impuls-Anregung bekannt ist, gleichermaßen die Antwort auf jede andere Anregung bekannt ist und somit das Material im mechanischen Sinne vollständig beschrieben wird. Da die Ausdehnung des untersuchten Frequenz- bzw. Zeitbereichs in der Praxis durch

¹⁰Einwirkende Kräfte werden meist als Kraft pro Fläche (Spannung) angegeben. Eine weitere äquivalente Größe stellt beispielsweise das Drehmoment dar.

¹¹Deformationen beschränken sich in den meisten Fällen auf Dehnungen, Scherungen oder Torsionen.

die experimentellen Randbedingungen eingeschränkt ist, ist eine direkte Umrechnungen zwischen den unterschiedlichen Messmethoden standardmäßig nicht vorgesehen bzw. möglich. Hinzu kommen weitere Hindernisse, wie beispielsweise die unterschiedliche, vom jeweiligen Experiment abhängende Beanspruchung der Materialien, die einen deutlichen Unterschied zwischen Theorie und Praxis hervorruft. Es sollte jedoch niemals unbeachtet bleiben, dass trotz unterschiedlicher numerischer Resultate, die zugrundeliegenden Prozesse bei allen drei Messmethoden die gleichen sind.

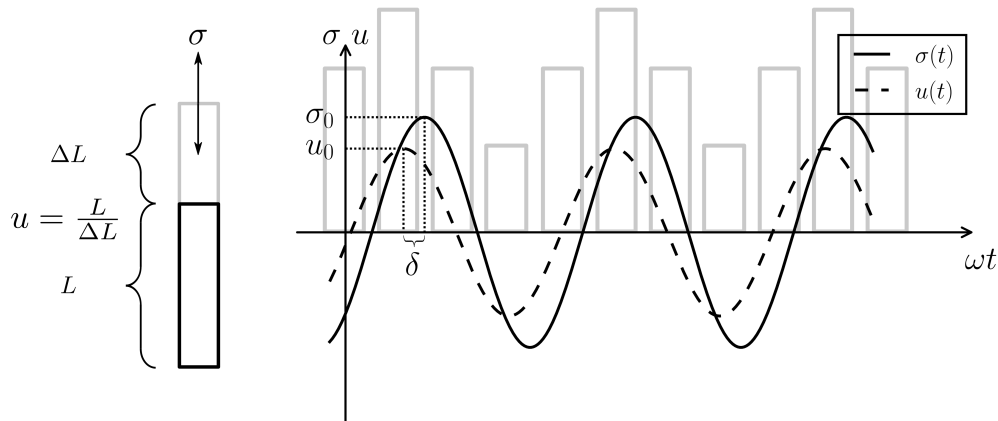


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Anregungs- und Antwortfunktion in der Beschreibung der DMA am Beispiel eines deformierten Quaders der Länge L . Hervorgehoben sind die Amplituden von Spannung (σ_0) und Deformation (u_0) sowie die Phasenverschiebung δ .

Zu den in dieser Arbeit simulierten periodischen Kraftmessungen stellt die dynamisch-mechanische Analyse das geeignete experimentelle Pendant dar. Um den existierenden mathematischen Formalismus einzuführen, wird zunächst das simple und lineare, in Abbildung 2.7 gezeigte Beispiel einer sinusförmigen Anregung $u(t)$ (Dehnung) verwendet. Dieses Beispiel liegt zudem, rein geometrisch betrachtet, nah an den Gegebenheiten des Kontaktmodells, sodass eine Übertragung der Ergebnisse möglich ist. Auf die Frage, inwieweit eine derartige Geometrie auch in der Praxis Verwendung findet, wird später eingegangen.

$$u(t) = u_0 \sin(\omega t) \quad (2.6.1)$$

Die sinusförmige Anregung gibt zu erwarten, dass die Antwort eine ähnliche, gegebenenfalls zeitlich verzögerte Charakteristik aufweist. Aus diesem Grund wird für die Beschreibung der resultierenden Spannung $\sigma(t)$ eine Sinusfunktion gleicher Frequenz mit zusätzlichem Phasenfaktor δ angesetzt.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.6.2)$$

Damit weisen $u(t)$ und $\sigma(t)$ die gleiche Periodizität auf, was die Eindeutigkeit der Zuweisung von Anregung und Antwort aufhebt. Sämtliche aus diesem Ansatz hervorgehenden Resultate gelten daher gleichermaßen im Fall einer anregenden Spannung.

In der Praxis stellt dieser einfache Ansatz zumindest für reine Polymere bzw. Elastomere, die nicht zu stark deformiert werden, eine gute Beschreibung dar. Das Hinzufügen von Füllstoffen führt hingegen häufig dazu, dass die Antwortfunktionen aus der vielfachen Überlagerung von Harmonischen der Grundfrequenz ω besteht. In der Industrie sowie in weiten Teilen der wissenschaftlichen Forschung herrscht jedoch der Konsens, nur den auf der Grundfrequenz basierenden Anteil der Antwortfunktion mittels Fouriertransformation zu filtern und weiter zu verwenden. Die Beschreibung der DMA anhand von Gleichung (2.6.1) ist demnach im Kontext gängiger Auswertungsmethoden korrekt. Im rein physikalischen Kontext darf jedoch nicht unbeachtet bleiben, dass diese Form der Datenanalyse gegebenenfalls nur einen Teil der viskoelastischen Eigenschaften der untersuchten Probe einschließt.

Für die weiterführende Quantifizierung der DMA werden Speicher

$$\mu' := \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \quad (2.6.3)$$

und Verlustmodul

$$\mu'' := \frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta) \quad (2.6.4)$$

eingeführt. Die Namensgebung erhält Bedeutung im Kontext der mechanischen Energie $w_{loss}(t_0)$, die von der untersuchten Probe im Zeitintervall $[0, t_0]$ aufgebracht wird:

$$w_{loss}(t_0) := \int_{u(0)}^{u(t_0)} \sigma(t) du \quad (2.6.5)$$

$$= \int_0^{t_0} \sigma(t) \frac{du}{dt} dt \quad (2.6.6)$$

$$\stackrel{A.3}{=} u_0 \sigma_0 \omega \cos(\delta) \left[\frac{\sin^2(\omega t)}{2\omega} \right]_0^{t_0} + u_0 \sigma_0 \omega \sin(\delta) \left[\frac{t}{2} - \frac{\sin(\omega t) \cos(\omega t)}{2\omega} \right]_0^{t_0} \quad (2.6.7)$$

$$\stackrel{\text{Def.}}{\mu' \mu''} u_0^2 \omega \mu' \left[\frac{\sin^2(\omega t)}{2\omega} \right]_0^{t_0} + u_0^2 \omega \mu'' \left[\frac{t}{2} - \frac{\sin(\omega t) \cos(\omega t)}{2\omega} \right]_0^{t_0}. \quad (2.6.8)$$

Die Energie spaltet in zwei Summanden auf. Wird das Integral über eine volle Periode ($t_0 = 2\pi\omega^{-1}$) ausgewertet, so bleibt lediglich der mit dem Verlustmodul in Verbindung gebrachte zweite Summand bestehen:

$$w_{loss} \left(\frac{2\pi}{\omega} \right) := w_{loss} \quad (2.6.9)$$

$$= \frac{W_{loss}}{V} \quad (2.6.10)$$

$$= u_0^2 \mu'' \pi. \quad (2.6.11)$$

Er bestimmt die während eines Dehnungszyklus dissipierte Verlustenergie (pro Volumen), wobei W_{loss} die gesamte Verlustenergie und V das Volumen der Probe bezeichnen. Der erste Summand, der mit dem Speichermodul in Verbindung gebracht wird, beschreibt hingegen die

während der Deformation in der Probe gespeicherte und anschließend wieder freigegebene Energie. Die Definition von Speicher- und Verlustmodul spaltet demnach die mechanische Energie in einen elastischen (reversibel) und einen viskosen (irreversibel) Anteil auf.

Neben der weiten Verbreitung von Speicher- und Verlustmodul in der rein wissenschaftlichen Literatur haben die Module in der Reifenindustrie eine besondere Bedeutung. Sie stellen, zusammen mit $\tan(\delta)$ (Quotient aus Verlust- und Speichermodul), direkte Indikatoren für Eigenschaften wie Rollwiderstand und Nassgriff dar. Da ein Großteil der Reifenentwicklung immer noch auf empirischen Ansätzen basiert, ist die Motivation, das Verhalten der Module durch gezielte molekulare Anpassungen steuern zu können, besonders groß.

Während die in Abbildung 2.7 skizzierte lineare Versuchsgeometrie in Bezug auf die in dieser Arbeit simulierten Kraftmessungen praktikabel ist, wird sie in Experimenten nur selten verwendet. Der Grund für diesen Umstand ist die Existenz von stark inhomogenen Spannungsfeldern in der Probe, was in einer ungleichmäßigen Belastung des Materials resultiert. Eine experimentell weit verbreitete Alternative stellt die in Abbildung 2.8 gezeigte bikonische Geometrie dar. Die runde Probe wird passgenau in die Messapparatur eingesetzt und einer Torsion um den Winkel φ mit der Rotationsachse $\vec{\varphi}$ ausgesetzt. Das resultierende Drehmoment \vec{N}_φ wird an der gesamten oberen Probenoberfläche gleichmäßig abgegriffen, sodass eine homogene Beanspruchung der gesamten Probe gegeben ist. Um diese wichtige Aussage zu beweisen, wird die bikonische Messgeometrie im Folgenden genauer untersucht. Durch Ansätze auf Basis der Elastizitätstheorie ist es möglich, explizite Formeln für die Bestimmung von Schermodul und Verlustmodul herzuleiten. Zudem kann durch die Identifikation von Dehnung und Spannung (vgl. Abbildung 2.7) mit Torsion und Drehmoment die mathematische Äquivalenz zum linearen Ansatz bewiesen werden. Um die mechanischen Eigenschaften der bikonischen Messgeometrie genauer spezifizieren zu können, ist zunächst die innerhalb der Probe erzeugte mechanische Arbeit δw (pro Volumenelement) zu bestimmen. Mathematisch definiert ist sie durch eine Variation des Verzerrungstensors u_{ik} ¹²

$$\delta w = \sigma_{ik} \delta u_{ik} \quad (2.6.12)$$

entlang des Spannungstensors σ_{ij} . Die Definition des Verzerrungstensors¹³ ist in [59] oder anderen Lehrbüchern der Elastizitätstheorie zu finden:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_k} + \frac{\partial u_k}{\partial r_i} \right). \quad (2.6.13)$$

Diese enthält die Verschiebungsvektoren u_i , welche die Verschiebung eines infinitesimalen Volumenelements in i -Richtung beschreiben. Der Spannungstensor kann im Fall isotroper, elastischer Materialien, von denen an dieser Stelle ausgegangen wird, vollständig durch den Verzerrungstensor ausgedrückt werden [59]:

$$\sigma_{ik} = 2\mu \left(u_{ik} + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll} \delta_{ik} \right). \quad (2.6.14)$$

Mit μ und ν werden Schermodul und Poissonzahl bezeichnet. Gleichung (2.6.14) beschreibt den – gemeinhin als Hooksches-Gesetz bekannten – linearen Zusammenhang von Spannung und Dehnung. Im Fall eines Würfels vom Volumen $V = L^3$, der um ΔL in x -Richtung gedehnt wird (ähnlich dem linearen Ansatz in Abbildung 2.7), ergibt sich

$$u_{ik} = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{\Delta L}{L} & \text{für } i = x, k = x \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (2.6.15)$$

¹²Für alle im Folgenden gezeigten Gleichungen gilt die Einsteinsche Summenkonvention.

¹³Diese Definition des Verzerrungstensors ist nur für kleine Auslenkungen u_i zutreffend [59].

woraus für die Dehnungsrichtung x

$$\sigma_{xx} = \mu \left(\frac{1-\nu}{1-2\nu} \right) \frac{\Delta L}{L} \quad (2.6.16)$$

$$\Leftrightarrow \frac{F_{xx}}{L^2} = \mu \left(\frac{1-\nu}{1-2\nu} \right) \frac{\Delta L}{L} \quad (2.6.17)$$

$$\Rightarrow F_{xx} \propto \Delta L \quad (2.6.18)$$

das weithin bekannte Äquivalent einer harmonischen Federkraft folgt. Ein Beispiel für die Verwendung einer solchen harmonischen Kraft zur Modellierung elastischer Materialien ist der in Kapitel 4.1 vorgestellte Verlustmechanismus.

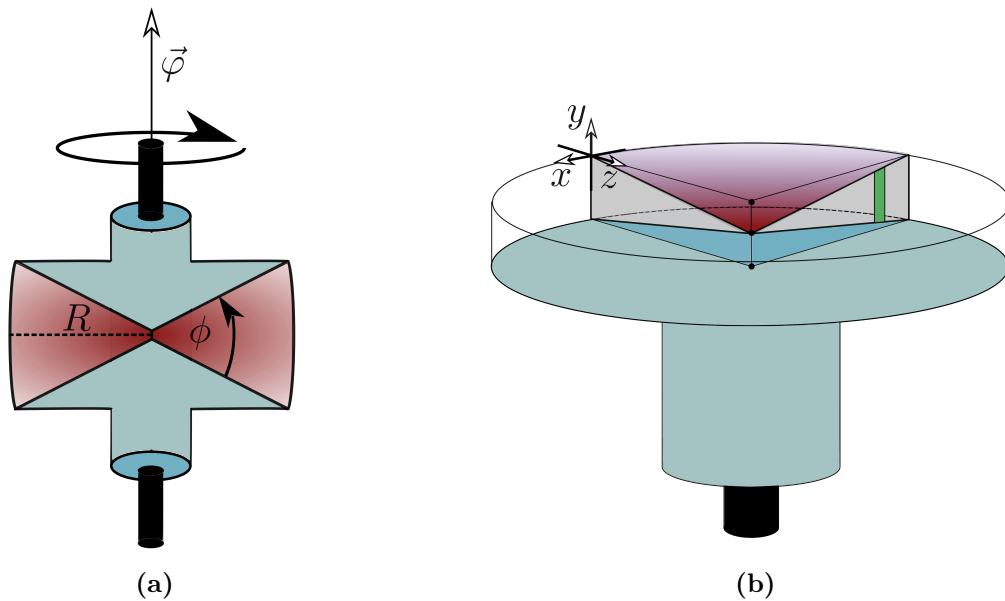
Um den Spannungstensor (Gleichung (2.6.14)) für den Fall der bikonischen Messgeometrie weiter vereinfachen zu können, muss die Definition des Verzerrungstensors (Gleichung (2.6.13)) genauer betrachtet werden. Bedingt durch die gewählte Geometrie (Abbildung 2.8b) treten Verschiebungen jedoch einzig in tangentialer Richtung u_x auf. Durch die gleichmäßige Belastung der rotationssymmetrischen Probe entlang der gesamten Oberfläche variieren die Verschiebungen zudem einzig in Richtung von r_y . Daher bleibt lediglich eine Komponente des Verzerrungstensors von null verschieden

$$u_{ik} = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{\partial u_x}{\partial r_y} & \text{für } i = x, k = y \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.6.19)$$

und die Arbeit pro Volumenelement (Gleichung (2.6.12)) vereinfacht sich entsprechend

$$\delta w = \frac{\mu}{2} \frac{\partial u_x}{\partial r_y} \delta \left(\frac{\partial u_x}{\partial r_y} \right). \quad (2.6.20)$$

Um die einzige verbleibende Variable, den Differenzenquotient von u_x und r_y mit dem Scherwinkel φ in Verbindung zu setzen, werden die in Abbildung 2.8c und 2.8d gezeigten Skizzen bemüht.



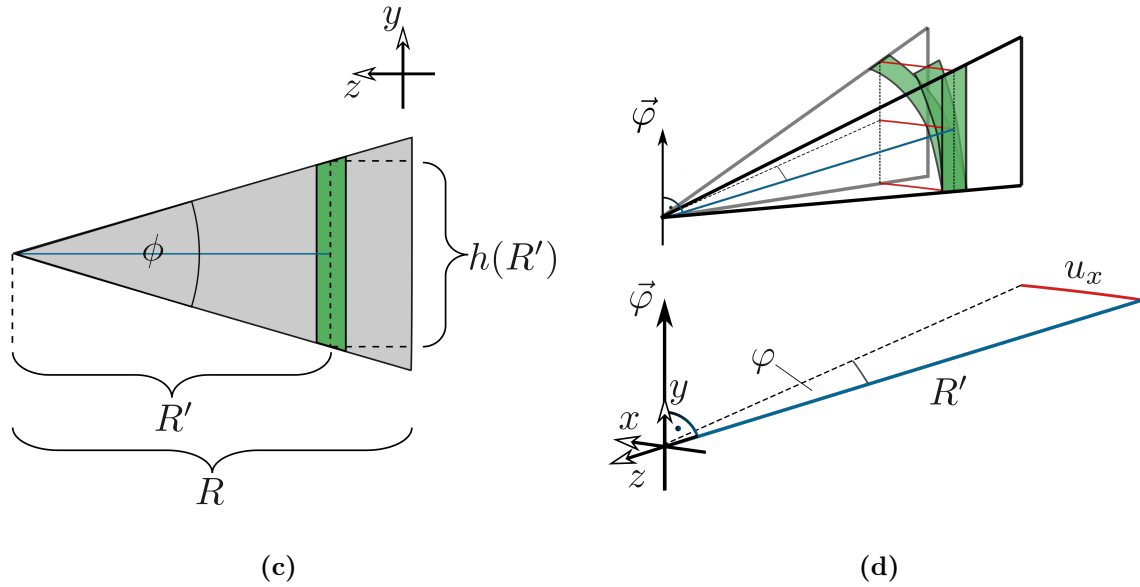


Abbildung 2.8: Bikonische Messgeometrie. Die Abbildungen 2.8a-2.8d skizzieren den Aufbau einer bikonischen Probe sowie der zugehörigen Messgeometrie. Abbildung 2.8a zeigt, wie die Probe (rot), definiert durch den Öffnungswinkel ϕ und den Radius R , in der Messapparatur platziert und um den Winkel φ mit Rotationsachse $\vec{\varphi}$ verdreht wird. Dabei steht die gesamte Probenober- und unterseite in Kontakt mit der Messapparatur (blau), sodass eine gleichmäßige Verformung gewährleistet ist. In der Praxis würden die glatten Oberflächen jedoch aneinander abrutschen. Aus diesem Grund befinden sich Lamellen auf der Probe (hier nicht gezeigt), zu denen die Messapparatur das Gegenstück aufweist, sodass eine Verzahnung resultiert. In Abbildung 2.8b ist ein Ausschnitt der Probe gezeigt, der die dreieckige Querschnittsfläche hervorhebt (grau), deren spitzes Ende im Zentrum der rotationssymmetrischen Geometrie liegt. Der zusätzlich hervorgehobene grüne Streifen markiert ein Volumenelement, dessen Höhe $h(R')$ und Abstand R' (projiziert in die xz -Ebene) zum Zentrum in Abbildung 2.8c mit dem Öffnungswinkel ϕ in Relation gesetzt werden. In Abbildung 2.8d ist gezeigt, wie sich der grüne Streifen bei einer anliegenden Torsion um den Winkel φ verhält. Darauf basierend ist die Relation zwischen φ , R' und der Verschiebung u_x gezeigt. Um die Lage der abgebildeten Skizzen zueinander zu verdeutlichen, sind in Abbildungen 2.8b-2.8d Koordinatensysteme eingezeichnet.

Aus den geometrischen Überlegungen von Abbildung 2.8d geht

$$\tan(\varphi) = \frac{u_x}{R'} \quad (2.6.21)$$

hervor, sodass für kleine Auslenkungen

$$u_x \approx \varphi \cdot R' \quad (2.6.22)$$

folgt. Mit R' wird der auf die z -Achse projizierte Abstand zum Zentrum der Probe bezeichnet. Eine Verschiebung r_y verläuft hingegen entlang des Wegelements $h(R')$, das wiederum durch

den Öffnungswinkel der Probe ϕ und den Abstand R' festgelegt ist (Abbildung 2.8c).

$$\tan\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{h(R')}{2R'}, \quad (2.6.23)$$

Somit gilt für flache Messgeometrien, die einen kleinen Öffnungswinkel ϕ aufweisen

$$h(R') \approx \phi \cdot R'. \quad (2.6.24)$$

Laut [60] liegen die für gewöhnlich verwendeten Öffnungswinkel im Bereich von $\phi \approx 10^\circ$, womit die Bedingung für die durchgeführte Näherung erfüllt ist. Damit kann der in Gleichung (2.6.20) verbleibende Differenzenquotient ebenfalls genähert werden

$$\frac{\partial u_x}{\partial r_y} \stackrel{\text{Gl. (2.6.22)}}{\approx} \frac{R' \cdot \varphi}{R' \cdot \phi} \quad (2.6.25)$$

$$= \frac{\varphi}{\phi}, \quad (2.6.26)$$

wodurch schließlich

$$\delta w \approx \frac{\mu}{2} \cdot \frac{\varphi}{\phi} \cdot \delta\left(\frac{\varphi}{\phi}\right) \quad (2.6.27)$$

$$= \frac{\mu}{2} \cdot \frac{\varphi}{\phi^2} \cdot \delta\varphi \quad (2.6.28)$$

und damit

$$w = \int \delta w \quad (2.6.29)$$

$$\approx \int_0^\varphi \frac{\mu}{2} \cdot \frac{\varphi'}{\phi^2} \delta\varphi' \quad (2.6.30)$$

$$= \mu \cdot \left(\frac{\varphi}{\phi}\right)^2 \quad (2.6.31)$$

folgt. Dieser Ausdruck verdeutlicht, warum die gezeigte Messgeometrie besonders praktikabel ist. Die mechanische Arbeit pro Volumenelement w hängt allein von der momentanen Auslenkung φ ab und ist daher insbesondere unabhängig von der Lage innerhalb der Probe. Jeder Bereich der Probe wird gleichermaßen beansprucht, wodurch eine homogene Belastung des Materials gewährleistet ist.

Aus Sicht eines externen Betrachters, der die Probe einer entsprechenden Torsion aussetzt, berechnet sich die geleistete Arbeit (pro Volumenelement) durch das Integral von Kraft (pro Volumen) \vec{f} und Weg $\delta\vec{s}$.

$$\delta w_{ext} = \vec{f} \cdot \delta\vec{s} \quad (2.6.32)$$

Die Verschiebung $\delta\vec{s}$ entspricht u_x und verläuft daher in tangentialer Richtung, sodass in vektorieller Form (vergleiche Abbildung 2.8)

$$\delta\vec{s} = \delta\left(\vec{\varphi} \times \vec{R}'\right) \quad (2.6.33)$$

gilt. Durch Einsetzen in Gleichung (2.6.32) und der Einführung eines Drehmoments \vec{n}_φ (eben-

falls pro Volumenelement definiert) folgt:

$$\delta w_{ext} = \vec{f} \cdot \delta (\vec{\varphi} \times \vec{R}') \quad (2.6.34)$$

$$= \vec{f} \cdot (\delta (\vec{\varphi}) \times \vec{R}') \quad (2.6.35)$$

$$= \delta (\vec{\varphi}) \cdot \underbrace{(\vec{R}' \times \vec{f})}_{=\vec{n}_\varphi} \quad (2.6.36)$$

$$= \frac{\vec{N}_\varphi \cdot \delta \vec{\varphi}}{V_P}. \quad (2.6.37)$$

Im letzten Schritt wird angenommen, dass sich das Drehmoment gleichmäßig über die Probe verteilt und sich somit als Quotient aus dem gesamten anliegenden Drehmoment \vec{N}_φ und Probenvolumen¹⁴ $V_P = 2/3 \cdot \pi R^3 \phi$ schreiben lässt. Bedingt durch den Probenaufbau sollten, bei nicht allzu großen Deformationen der Drehwinkel $\vec{\varphi}$ und das anliegende Drehmoment \vec{N}_φ in die gleiche Richtung zeigen, wodurch auf die vektorielle Schreibweise verzichtet werden kann

$$\delta w_{ext} = \frac{N_\varphi \cdot \delta \varphi}{V_P} \quad (2.6.38)$$

und sich das Endresultat durch Integration ergibt:

$$w_{ext} = \int \delta w_{ext} \quad (2.6.39)$$

$$= \int_0^\varphi \frac{N_\varphi}{V_P} \delta \varphi' \quad (2.6.40)$$

$$= \frac{N_\varphi \cdot \varphi}{\frac{2}{3} \pi R^3 \phi}. \quad (2.6.41)$$

Durch Gleichsetzen von intern (Gleichung (2.6.31)) und extern (Gleichung (2.6.41)) geleisteter Arbeit ergibt sich ein Ausdruck für den Schermodul

$$\mu = \frac{\left(\frac{N_\varphi}{V_P}\right)}{\left(\frac{\varphi}{\phi}\right)} \cdot \phi \quad (2.6.42)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N_\varphi}{\left(\frac{\varphi}{\phi}\right) \pi R^3} \quad (2.6.43)$$

in Abhängigkeit von Drehmoment N_φ und Torsion φ . Im Vergleich zum ursprünglich gewählten Ansatz in Gleichungen (2.6.1) und (2.6.2), der die Beschreibung in Abhängigkeit von Dehnung und Spannung beinhaltet, stellen bei der realen Messgeometrie Drehmoment und Torsion die beschreibenden Größen dar.

¹⁴Das Volumen lässt sich durch Subtraktion zweier Kegelvolumen $V_K = 1/6 \cdot \pi R^3 \phi$ vom einschließenden Zylindervolumen $V_Z = \pi R^3 \phi$ berechnen. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Volumenformeln ist, dass für den Öffnungswinkel ϕ die Kleinwinkelnäherung $\tan(\phi) \approx \phi$ gilt.

Um die beiden Ansätze besser miteinander vergleichen zu können, müssen zunächst die Anregungs- und Antwortvariablen zueinander in Relation gesetzt werden:

$$\text{Anregung:} \quad u \leftrightarrow \frac{\varphi}{\phi} \quad (2.6.44)$$

$$\text{Antwort:} \quad \sigma \leftrightarrow \frac{N_\varphi}{V_P}. \quad (2.6.45)$$

Die Normierung von φ durch den Öffnungswinkel ϕ ist notwendig, da u eine dimensionslose Größe darstellt. Zudem ist σ als Spannung pro Volumen definiert, sodass das Drehmoment ebenfalls auf das Probenvolumen V_P normiert werden muss. Sinngemäß zum ursprünglichen Ansatz können für Drehmoment und Torsion ebenfalls phasenverschobene Sinusfunktionen angesetzt werden. Die zuvor angesprochenen Normierungen bleiben dabei zunächst unberücksichtigt

$$\varphi(t) = \varphi_0 \sin(\omega t) \quad (2.6.46)$$

$$N_\varphi(t) = N_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (2.6.47)$$

Durch Einsetzen dieser Zeitfunktionen in die Formel der externen Arbeit (Gleichung (2.6.41)) ergibt sich:

$$w_{ext}(t) = \frac{1}{V_P \phi} N_\varphi(t) \cdot \varphi(t) \quad (2.6.48)$$

$$\stackrel{\text{A.3}}{=} \frac{1}{V_P \phi} N_0 \cdot \varphi_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \sin(\omega t) \quad (2.6.49)$$

$$= \frac{1}{V_P \phi} N_0 \cdot \varphi_0 \cdot (\sin^2(\omega t) \cos(\delta) - \sin(\omega t) \cos(\omega t) \sin(\delta)). \quad (2.6.50)$$

Um die geleistete Arbeit pro Periode $2\pi\omega^{-1}$ zu bestimmen, muss, bis auf abweichende Vorfaktoren, dasselbe Integral wie in Gleichung (2.6.6) (siehe Anhang A.3) gelöst werden:

$$w_{loss} = \int_0^{2\pi/\omega} dt w_{ext}(t) \quad (2.6.51)$$

$$= \frac{N_0 \varphi_0}{V_P \phi} \pi \sin(\delta) \quad (2.6.52)$$

$$= \pi \left(\frac{\varphi_0}{\phi} \right) \left(\frac{N_0}{V_P} \right) \sin(\delta). \quad (2.6.53)$$

An diesem Punkt ist der Vergleich der Verlustenergien w_{loss} pro Periode der beiden Ansätze sinnvoll. Die Symmetrie in den Ergebnissen kann, unter Berücksichtigung der Normierungen aus Gleichungen (2.6.44) und (2.6.45), dazu verwendet werden, den Verlustmodul einheitlich einzuführen.

Dehnung-Spannung:

$$\begin{aligned}
 w_{loss} &\stackrel{\text{Gl. (2.6.11)}}{=} \pi u_0 \sigma_0 \sin(\delta) \\
 &= \pi u_0^2 \underbrace{\frac{\sigma_0}{u_0} \sin(\delta)}_{\stackrel{\text{Gl. (2.6.4)}}{=} \mu''}
 \end{aligned}$$

Torsion-Drehmoment:

$$\begin{aligned}
 w_{loss} &\stackrel{\text{Gl. (2.6.53)}}{=} \pi \left(\frac{\varphi_0}{\phi}\right) \left(\frac{N_0}{V_P}\right) \sin(\delta) \\
 &= \pi \left(\frac{\varphi_0}{\phi}\right)^2 \underbrace{\left(\frac{N_0}{V_P}\right) \left(\frac{\varphi_0}{\phi}\right)}_{=} \sin(\delta) \\
 &= \mu''
 \end{aligned}$$

Damit ist gezeigt, dass die beiden Ansätze in enger Relation zueinander stehen und, in Bezug auf die dynamischen Module, miteinander vergleichbare Resultate liefern.

2.7 Viskoelastisches Verhalten reiner Polymere/Elastomere

Das viskoelastische Verhalten von polymeren Materialien ist insbesondere in Abhängigkeit der Temperatur von großem Interesse. Im Kontext der Reifenforschung sind es daher Einflüsse durch jahreszeitlich oder geografisch bedingte Temperaturschwankungen, die berücksichtigt werden müssen.

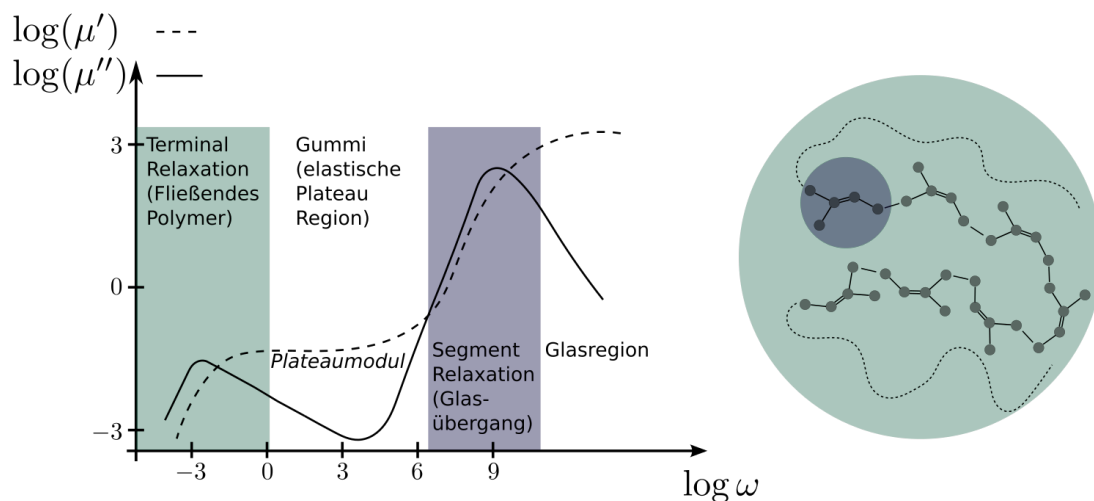


Abbildung 2.9: Schematischer Verlauf von Speicher- und Verlustmodul polymerer Materialien in Abhängigkeit der Frequenz. Die Einteilung in verschiedene Frequenzregionen ist analog zur Darstellung in Abbildung 5.12 aus [39] vorgenommen, wobei der Verlauf der Module auf Abbildung 1 in [61] basiert. Die rechte Seite der Abbildung enthält zudem die Skizze eines Polymers, wobei Segment- und Terminal-Relaxation den entsprechenden Komponenten des Polymers farblich zugeordnet sind.

Die Verläufe von Speicher- und Verlustmodul von reinem Polyisopren (in Abhängigkeit der Frequenz bei konstanter Temperatur) sind in Abbildung 2.9 skizziert. Da die gezeigten Modulverläufe für die meisten Polymere qualitativ sehr ähnlich¹⁵ ausfallen, ist es durchaus sinnvoll, sie etwas genauer zu betrachten. Von besonderer Bedeutung sind die beiden auftretenden Maxima bzw. Peaks des Verlustmoduls. Der Peak niedrigerer Frequenz ist korreliert

¹⁵Gemeint ist der relative Verlauf. Die absoluten Modulwerte können von Polymer zu Polymer durchaus stark variieren.

mit dem Fließverhalten, das bedeutet, dem Drift vollständiger Polymerketten und wird daher auch mit dem Begriff der Terminal-Mode bezeichnet. Bei deutlich höheren Frequenzen tritt der zweite charakteristische Peak auf, welcher durch die Relaxation einzelner Monomersegmente hervorgerufen wird. Dementsprechend wird er als Segment-Mode bezeichnet. Bei Erhöhung der Frequenz über den Bereich der Segment-Mode hinweg durchläuft das Polymer einen Phasenübergang und geht über in den Glaszustand. Bei diesem festen Zustand bleiben, im Unterschied zur kristallinen Phase, Teile des betreffenden Materials weiterhin amorph. Daher fällt in diesem Zusammenhang häufig der Begriff semi-kristallin. Die Segment-Mode wird folglich auch als Glasübergang bezeichnet. Eine Unterscheidung der beiden beobachteten Relaxationsmoden ist insbesondere durch die unterschiedliche Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. der Kettenlänge möglich. Sofern die Polymerketten nicht zu kurz sind, hat die Länge der Polymere keinen Einfluss auf die Dynamik der einzelnen Monomersegmente¹⁶. Die Segment-Mode bleibt daher unverändert. Hingegen hängt die Bewegung von vollständigen Polymeren signifikant von der Länge selbiger ab, was sich entsprechend auf die Terminal-Moden auswirkt.

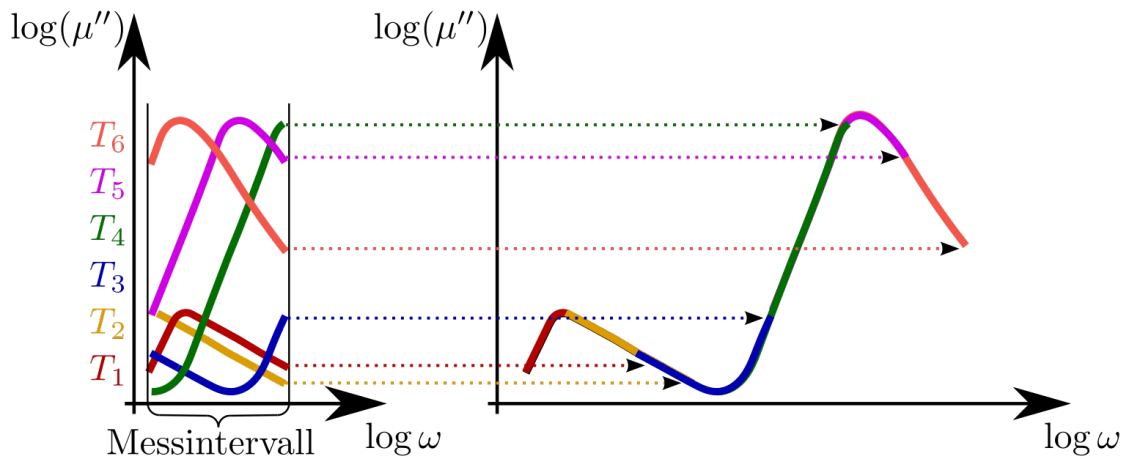


Abbildung 2.10: Temperatur-Frequenz-Äquivalenz-Prinzip, angewandt auf experimentelle Messungen zum Erzeugen einer Masterkurve. Der Verlustmodul wird in einem festen Messintervall für variierende Temperaturen $T_1 > T_2 > \dots > T_6$ bestimmt. Durch horizontale Verschiebung, gegeben durch den Shift-Faktor a_T , wird aus den einzelnen Messkurven die Masterkurve gebildet.

Zwischen den beiden Peaks des Verlustmoduls bleibt der Speichermodul in guter Näherung konstant. In diesem begrenzten Frequenzbereich weist das unvernetzte Polymer die für Gummimaterialien typischen elastischen Eigenschaften auf. Der Wert des Speichermoduls an dieser Stelle wird auch als Plateaumodul bezeichnet und ist direkte Konsequenz der physikalischen Vernetzungen des Polymers. Aus diesem Grund wird die Ausbildung eines derartigen Plateaus lediglich bei sehr langkettigen Polymerkonfigurationen beobachtet. Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Polyisoprens ist es ab einer Kettenlänge von $10^3 - 10^4$ mu zu beobachten (vgl. Abbildung 4 [62]). Durch das Hinzufügen von chemischen Vernetzungen (Vulkanisation) findet, auch im Falle kürzerer Polymere, eine Ausdehnung des Plateaus in Richtung kleinerer Frequenzen statt. Damit verschwindet der charakteristische Abfall im Bereich der terminalen Relaxation, was letztlich zu den weitreichenden elastischen Eigenschaften des durch Vulkanisation erzeugten Elastomers führt. Darstellungsweisen wie in Abbildung

¹⁶Es ist bekannt, dass sich das Verhalten von Monomersegmenten in einer reinen Monomerflüssigkeit deutlich vom Verhalten in gebundenen Polymeren unterscheidet.

2.9, bei der die Module über einen weiten Frequenzbereich (Temperatur konstant) dargestellt werden, fallen unter den Begriff der Masterkurve. Nach dem derzeitigen Stand der Technik gibt es jedoch keine Messapparaturen, die in der Lage sind, ein derart weites Frequenzspektrum direkt zu durchlaufen. Hilfreich ist an dieser Stelle, dass die Dynamik der Polymere gleichermaßen an Frequenz und Temperatur koppelt. In Abbildung 2.10 ist gezeigt, wie sich die Messung des Speichermoduls in einem im Vergleich zur Masterkurve kleinen, festen Frequenzintervall bei Variation der Temperatur verhält. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Lage des beobachteten Relaxationspeaks mit variierender Temperatur wandert. Der Zusammenhang zwischen Frequenz und Temperatur ist keinesfalls willkürlich, sondern wird durch die Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung beschrieben.

$$\omega(T_0) = \omega_\infty \exp\left(\frac{B_V}{T_0 - T_V}\right) \quad (2.7.1)$$

Die Parameter ω_∞ , B_V und T_V weisen je nach Polymer und betrachteter Relaxationsmode feste Werte auf. Hervorzuheben ist die sogenannte Vogel-Temperatur T_V , welche die VFT-Gleichung von einem reinen Arrhenius-Gesetz unterscheidet. Ein weiterer, feststehender und bereits angesprochener Begriff in der Terminologie von Polymeren ist der Glasübergang bzw. die zugehörige Glasübergangstemperatur T_g . Im Zusammenhang mit Relaxationszeiten wird als exakte Definition die Temperatur verwendet, bei welcher die Segment-Mode einen Wert von

$$\omega_{segm}(T_g) = 10^{-2} \text{ Hz} \quad (2.7.2)$$

aufweist [63].

Der Vergleich von VFT-Parametern unterschiedlicher Polymere zeigt, dass der Verlauf von Segment- und Terminal-Moden in der Temperatur-Frequenz-Ebene qualitativ wenig variiert. Zudem verschiebt eine Temperaturänderung ($T_1 \rightarrow T_1 + \Delta T$) die Lage von Segment- und Terminalmoden um den gleichen Faktor (auf der logarithmischen Skala)¹⁷

$$T_1 \rightarrow T_1 + \Delta T \Rightarrow \begin{cases} \omega_{segm} \rightarrow \omega_{segm} \cdot a_T(\Delta T) \\ \omega_{term} \rightarrow \omega_{term} \cdot a_T(\Delta T) \end{cases}, \quad (2.7.3)$$

obwohl eindeutig $\omega_{segm}(T_1) \neq \omega_{term}(T_1)$ gilt. Die Größe a_T wird als Shift-Faktor bezeichnet und stellt für jedes Polymer den universalen Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenz her. Damit ist ein einziger fester Referenzwert (T_1 im obigen Beispiel) notwendig, um jegliche Temperaturänderung durch eine Frequenzänderung zu ersetzen. Diese Äquivalenz von Temperatur- und Frequenz wird verwendet, um aus Messungen in kleinen Temperatur- oder Frequenzintervallen Masterkurven aufzubauen (siehe Abbildung 2.10). Der Shift-Faktor a_T wird durch die sogenannte Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung bestimmt, weshalb der beschriebene Vorgang zur Erzeugung von Masterkurven auch als WLF-Verschiebung bezeichnet wird.

Es sei angemerkt, dass das oben angeführte Beispiel ebenfalls zeigt, warum die Verwendung des Shift-Faktors für gefüllte Polymere bzw. Elastomere grundsätzlich problematisch ist. Das Beimischen von Füllstoffen (Silica, Ruße) fügt den Polymeren weitere Verlustmechanismen und damit einhergehend weitere Relaxationsmoden hinzu. Diese weisen im Normalfall jedoch ein gänzlich anderes Temperaturverhalten als Segment- und Terminal-Moden auf. Die globale Beschreibung anhand eines einzelnen Shift-Faktors (Gleichung (2.7.3)) ist daher nicht länger möglich. Gleiches gilt auch für Mischungen zweier oder mehrerer unterschiedlicher Polymere, da die Abhängigkeit des Shift-Faktors von der Temperatur für jedes Polymer un-

¹⁷Dies gilt in erster Linie für lineare Polymere, wie z.B. Polyisopren, Polystyrene oder Polybutadien.

terschiedlich ist. Bis zum jetzigen Zeitpunkt existiert keine, in der wissenschaftlichen oder industriellen Gemeinschaft mehrheitlich anerkannte Vorgehensweise zur Erzeugung von Masterkurven gefüllter Systeme. Die bekanntesten Ansätze gehen auf Klüppel [64] und Persson et al. [65] zurück.

Neben der DMA bietet die dielektrische Spektroskopie eine Alternative zur Untersuchung von Relaxationsprozessen in Polymeren. Imaginär- und Realteil der dielektrischen Leitfähigkeit können vollkommen analog zu Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur ausgewertet werden. Sofern die Polymere entsprechende Dipole besitzen, sind auch die entsprechenden Relaxationsmoden sichtbar. Im Falle des Polyisoprens weist das Dipolmoment einzelner Monomere sowohl einen Anteil parallel \vec{P}_{\parallel} als auch einen Anteil senkrecht \vec{P}_{\perp} zur Richtung des Monomers auf¹⁸. Die parallelen Anteile summieren sich entlang des Polymers auf und beschreiben daher das Verhalten der gesamten Kette (Terminal-Moden). Die Relaxation des senkrechten Dipolmoments ist hingegen charakteristisch für das Verhalten der einzelnen Monomere (Segment-Moden). Die absoluten Messwerte der dielektrischen Spektroskopie in Form von ϵ' und ϵ'' sind im Normalfall nicht identisch mit denen der Module μ' und μ'' . Da hier jedoch die zugrunde liegenden Prozesse identisch sind, enthalten die resultierenden Spektren letztlich die gleichen Informationen in Bezug auf die Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz¹⁹. Es sei angemerkt, dass nicht jedes Polymer bzw. Monomer senkrechte und parallele Dipolanteile aufweist. So können bestimmte Moden, die im mechanischen Spektrum auftreten, im dielektrischen Pendant ausbleiben. Durch die unterschiedlichen Messmethoden haben sich zudem unterschiedliche Bezeichnungen entwickelt, die jedoch letztlich dasselbe beschreiben. So werden Segment-Moden alternativ als α -Moden bezeichnet, während die Terminal-Moden zusätzlich unter dem Terminus Normal-Mode auftreten.

Sowohl in mechanischen als auch dielektrischen Experimenten wird die empirische Havriliak-Negami-Gleichung [66] zur Beschreibung der Relaxationspeaks verwendet. Sofern letztere symmetrisch sind, ist die Beschreibung mit der weniger komplexen Cole-Cole-Gleichung [67]

$$f_{CC}(T) = G_0 \cdot r(\alpha, T_0)^{-\frac{1}{2}} \cdot \sin(\phi(\alpha, T_0)) \quad (2.7.4)$$

$$r = X_1^2 + X_2^2$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{X_2}{X_1}\right)$$

$$X_1 = \sin\left(\frac{\alpha \cdot \pi}{2}\right) \cdot (1 + \exp\{(T_0 - T)(1 - \alpha)\})$$

$$X_2 = \cos\left(\frac{\alpha \cdot \pi}{2}\right) \cdot \exp\{(T_0 - T)(1 - \alpha)\},$$

einem Spezialfall der Havriliak-Negami-Gleichung, ausreichend. Dabei stellen die Variablen G_0 und α Fit-Parameter dar, welche die Form der Verlustkurve beschreiben, während T_0 den Ort des Maximums festlegt. Für die in Kapitel 5.2.2 durchgeführten Auswertungen zeigten die Fitergebnisse der Havriliak-Negami- und Cole-Cole-Gleichung keine signifikanten Unterschiede, weshalb auf eine explizite Diskussion ersterer verzichtet wird.

¹⁸Um eine Verwirrung des Lesers in Bezug auf die später vorgestellte Modellierung von Polyisopren zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, dass die Dipolmomente des Polyisoprens vergleichsweise klein sind. Daher werden sie für gewöhnlich in MD-Simulationen vernachlässigt, was auch auf diese Arbeit zutrifft.

¹⁹Erwartungsgemäß treten in realen Messergebnissen leichte Abweichungen voneinander auf (vgl. Abbildung 4 in [61]), was jedoch für die Anwendung in dieser Arbeit vernachlässigbar ist.

2.8 Viskoelastisches Verhalten gefüllter Elastomere – Der Payne-Effekt

Symptomatisch für den verstärkenden Einfluss von Füllstoffen auf Gummimaterialien steht der von Payne in den Jahren 1962-1964 [68, 69, 70] untersuchte und nach ihm benannte Payne-Effekt. Seine Arbeiten führte Payne ausschließlich an mit Carbon-Black gefüllten Gummimischungen durch. Da die alternative Verwendung von Silica, qualitativ betrachtet, zu den selben Ergebnissen führt (betrachte z.B. Abbildung 5 aus [71] oder Abbildung 6 aus [72]), wird im Folgenden auf eine füllstoffspezifische Unterscheidung verzichtet. Es sei zudem angemerkt, dass ein Großteil der hier aufgeführten Literatur aus [28] und [73] entnommen ist.

In Abbildung 2.11 ist das qualitative Verhalten des Speichermoduls von ungefüllten und gefüllten Systemen gezeigt. Bei kleinen Dehnungen, im Bereich weniger Prozente, heben sich die gefüllten Systeme deutlich ab. Im Vergleich zu den ungefüllten Systemen bleibt der Speichermodul bei einer Erhöhung der Dehnungsamplitude jedoch nicht konstant. Je nach Zusammensetzung des Systems zeichnet sich im Bereich zwischen 0.1 – 10% Dehnungsamplitude ein signifikanter Abfall des Speichermoduls ab, der als Payne-Effekt bezeichnet wird.

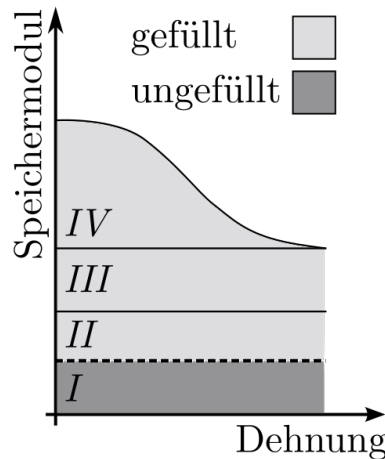


Abbildung 2.11: Die Abbildung zeigt das Verhalten des Speichermoduls für ungefüllte und gefüllte Gummimaterialien in Abhängigkeit der Dehnungsamplitude. Die Aufteilung I-IV ordnet den Anteilen der Kurven unterschiedliche verstärkende Prozesse zu, die im Text genauer erläutert werden. *I*: Vernetzung des Gummi (Vulkanisation), *II*: Hydrodynamische Verstärkung, *III*: stabile Füllstoff-Füllstoff- bzw. Füllstoff-Gummi-Kontakte, *IV*: instabile Füllstoff-Füllstoff- bzw. Füllstoff-Gummi-Kontakte

Für die Erklärung des Payne-Effekts existiert eine Vielzahl an möglichen Modellen. In den meisten Fällen wird die Fläche unter dem Speichermodul, wie in Abbildung 2.11 gezeigt, in vier Abschnitte eingeteilt. Bezüglich der Punkte *I* und *II* herrscht in der Literatur weitestgehend Einigkeit. So wird Anteil *I* mit den Eigenschaften des vulkanisierten Polymers (Gummi) und Anteil *II* mit der hydrodynamischen Verstärkung begründet. Letzteres geht zurück auf die von Einstein [74] und Smallwood [75] beschriebene Erhöhung der Viskosität η einer Flüssigkeit, der kugelförmige Füllstoffe (Volumenanteil Φ)²⁰ hinzugefügt werden

$$\eta(\Phi) = \eta_0 (1 + 2.5\Phi) . \quad (2.8.1)$$

²⁰Weitere Bedingungen sind, dass der Füllstoff eine deutlich höhere Viskosität als die Flüssigkeit aufweist und keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Füllstoffpartikeln vorliegt.

Für die Erklärung der Anteile *III* und *IV* existieren im weitesten Sinne zwei mögliche Ansätze. Ersterer sieht die Wechselwirkung zwischen Gummi und Füllstoff als Ursache für das Auftreten des Payne-Effekts an, während im zweiten Fall die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung als entscheidend betrachtet wird. In beiden Fällen werden Anteile *III* und *IV* Kontakten (Füllstoff-Gummi oder Füllstoff-Füllstoff) zugeordnet, die im mechanischen Sinne stabil (*III*) bzw. instabil (*IV*) sind. Das Aufbrechen der Kontakte mit steigender Dehnungsamplitude wird als Erklärung für den Abfall des Payne-Effekts herangezogen. Ein bekannter Vertreter der Füllstoff-Füllstoff-Theorie ist u.a. das Cluster-Cluster-Aggregation-Modell (Klüppel et al. [76]), während das Maier-Göritz-Modell (Maier und Göritz [77]) sowie das Bound-Rubber-Modell (Kraus [78]) auf Seiten der Füllstoff-Gummi-Theorien stehen. Für ausführlichere Beschreibungen der unterschiedlichen Modelle sei auf [28] und [79] verwiesen.

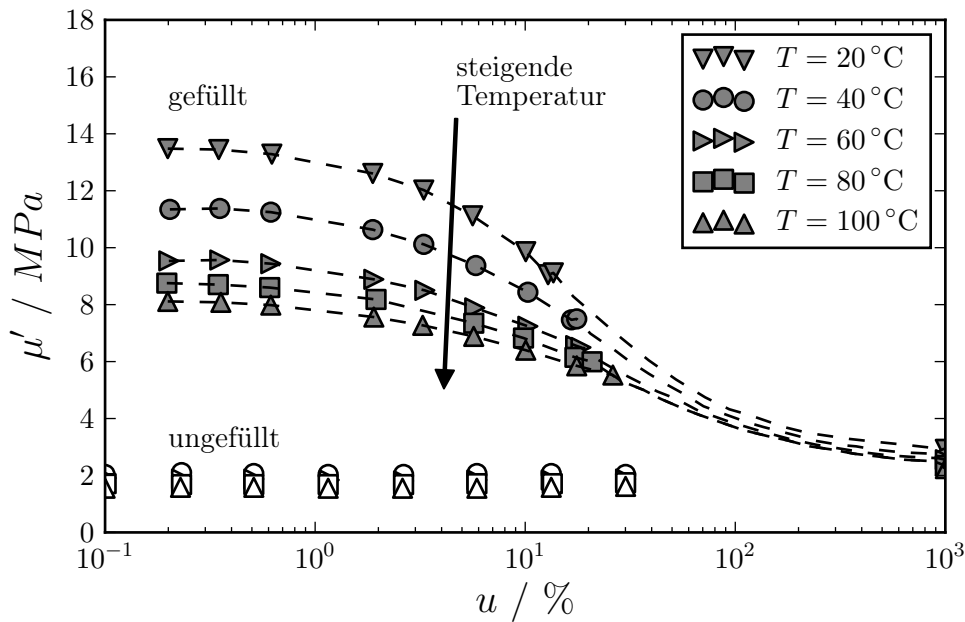


Abbildung 2.12: Die Abbildung zeigt den Speichermodul von ungefülltem (weiße Symbole) und mit 40 phr Silica (Aerosil 200) gefülltem (graue Symbole) SBR in Abhängigkeit der Dehnungsamplitude bei verschiedenen Temperaturen und fester Frequenz ($\omega = 10 \text{ Hz}$). Eine Dehnungsamplitude von $u = 100\%$ entspricht einer Verdopplung der Länge. Die Datenpunkte entstammen Abbildung 11 aus [80].

Einen starken Beleg dafür, dass die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung für das amplitudenabhängige Verhalten des Payne-Effekts verantwortlich ist, liefern Montes et al. in [46]. Verglichen werden die Verläufe des Speichermoduls zweier gefüllter Systeme, deren chemische Zusammensetzung identisch ist. Sie unterscheiden sich lediglich in der Verteilung der Füllstoffpartikel. Im ersten Fall liegt die bekannte Netzwerkstruktur vor, während die Füllstoffpartikel im zweiten Fall gleichmäßig verteilt sind, sodass keine Netzwerkstruktur auftritt. Abbildung 4 besagter Referenz zeigt, dass, einhergehend mit der Abwesenheit des Füllstoffnetzwerks, auch der Payne-Effekt ausbleibt. Der Speichermodul zeigt ein weitestgehend amplitudenunabhängiges Verhalten, während die chemisch identischen Systeme mit Füllstoffnetzwerk den charakteristischen Abfall des Speichermoduls aufweisen. Die Autoren Montes et al. betrachten sogenannte Glasschichten (Glassy Layers) des Polymers, die sich um die Partikel herum bilden, als Ursache für den Payne-Effekt. Diesen Schichten wird eine Breite von näherungsweise 3.5 nm zugeschrieben. Im Fall von agglomerierten Füllstoffpartikeln überlappen sie und

bilden ebenfalls ein Netzwerk, welches als entscheidend für das Auftreten des Payne-Effekts angegeben wird. Eine Begründung auf Basis der direkten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, die ohne ein existierendes Füllstoffnetzwerk ebenfalls wegfällt, ist jedoch aus Sicht des Autors dieser Arbeit gleichermaßen möglich.

Ein generelles Problem bei der mathematischen Beschreibung des Payne-Effektes ist die zusätzliche, starke Abhängigkeit von der Temperatur. In Abbildung 2.12 ist der Speichermodul von reinem und mit 40 phr Silica gefülltem SBR gegen die Dehnungsamplitude aufgetragen. Zusätzlich findet eine Differenzierung in Bezug auf unterschiedliche Temperaturen im Bereich $T = 20 - 100^\circ\text{C}$ statt. Der Vergleich von ungefülltem und gefülltem System bestätigt zunächst, unabhängig von der Temperatur, den in Abbildung 2.11 skizzierten, charakteristischen Verlauf des Payne-Effektes. Während der reine Gummi einen näherungsweise konstanten Speichermodul von etwa 2 MPa aufweist, fällt der Speichermodul des mit Silica gefüllten Systems von anfänglichen 14 MPa bzw. 8 MPa auf 3 MPa ab. Die Temperatur nimmt somit insbesondere im Bereich kleiner Amplituden Einfluss, wobei eine Erhöhung der Temperatur den Modul absenkt.

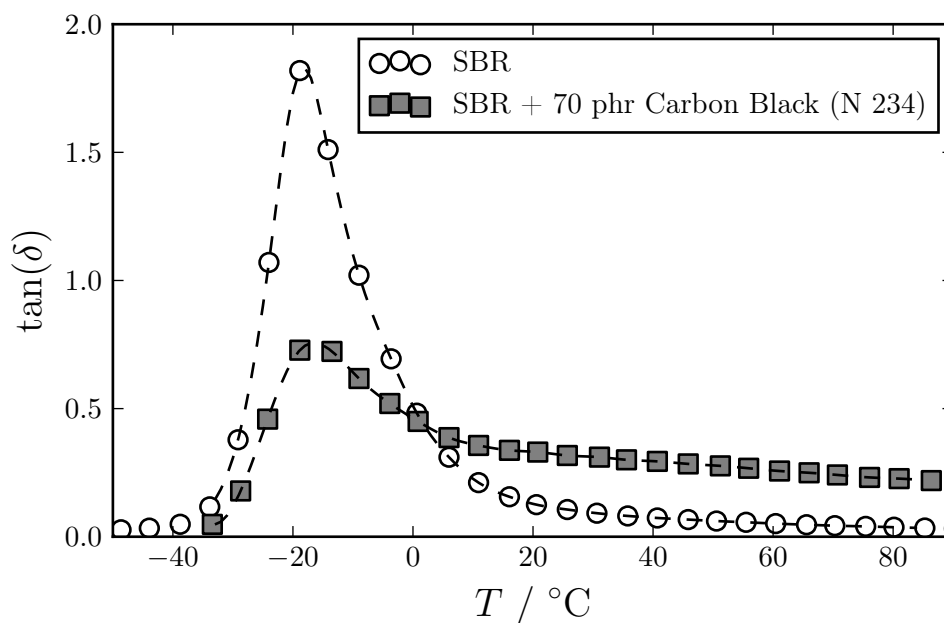


Abbildung 2.13: Die Abbildung zeigt den $\tan(\delta)$ von ungefülltem (weiße Symbole) und mit 70 phr Carbon Black (N 234) gefülltem (graue Symbole) SBR in Abhängigkeit der Temperatur bei fester Dehnungsamplitude ($u = 5\%$) und Frequenz ($\omega = 10\text{ Hz}$). Die Datenpunkte sind Abbildung 6 aus [81] entnommen. Weitere Beispieldatensätze, die die gleiche Relation zwischen gefüllten und ungefüllten Systemen (u.a. mit Silica als Füllstoff) aufweisen, stellen Abbildung 8 aus [80] bzw. Abbildungen 3.65 und 3.66 aus [28] dar.

Werden die Funktionen von Temperatur und Dehnungsamplitude vertauscht (Amplitude fest, Temperatur variabel), so lässt sich der Payne-Effekt in anderer Form betrachten. Zur Quantifizierung wird in diesem Fall $\tan(\delta) = \mu''/\mu'$, der Quotient aus Verlust- und Speichermodul, herangezogen, der in Abbildung 2.13 sowohl für ein ungefülltes als auch für ein gefülltes System gezeigt ist. Das ungefüllte System zeigt im Bereich $T = -20^\circ\text{C}$ einen charakteristischen Peak, welcher den Segment-Moden und damit dem Glasübergang zugeordnet wird (vgl. Kapitel 2.7). Jenseits des Peaks konvergieren die Werte gegen null. Auch das gefüllte System zeigt den charakteristischen Peak, der jedoch im Vergleich zum ungefüllten System deutlich

schwächer ausgeprägt ist. Grund für dieses Verhalten ist, dass die Hinzugabe von Füllstoff den viskosen Verlust des reinen Polymers senkt und gleichzeitig das Gesamtsystem verstärkt (Speichermodul erhöht). Im Gegensatz dazu führt das Hinzufügen von Füllstoffen im Bereich $T > 0^\circ\text{C}$ zu einem Anstieg des Verlusts (-moduls). Damit liegt auch der $\tan(\delta)$ des gefüllten deutlich über dem des ungefüllten Systems.

Im Hinblick auf die Entwicklung von Reifenmaterialien stellt der $\tan(\delta)$ eine wichtige Bezugsgröße dar. Der Bereich $T \approx 30 - 50^\circ\text{C}$ (vgl. Abbildung 9 [82] und Abbildung 3 und 4 [11]) wird als Indikator für den Rollwiderstand verwendet, während der Wert im Bereich $T = -10^\circ\text{C}$ bis $T = 20^\circ\text{C}$ mit dem Nassgriff korreliert ist und $T = -40^\circ\text{C}$ bis $T = -20^\circ\text{C}$ den Eisgriff beschreibt. Im Hinblick auf die Ergebnisse von Abbildung 2.13 führt das Hinzufügen des Füllstoffs zu einer leichten Verbesserung des Nassgriffs²¹ bei gleichzeitiger Erhöhung des Rollwiderstands²².

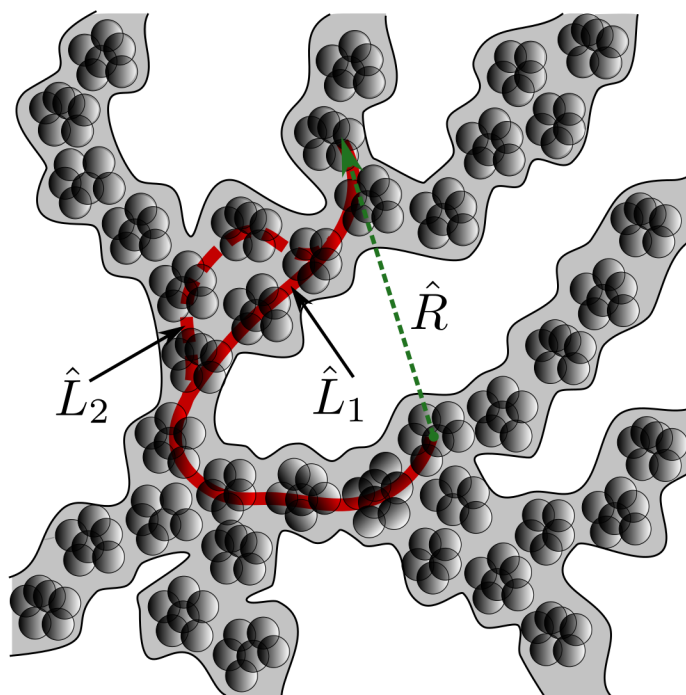


Abbildung 2.14: Die Abbildung zeigt Pfade entlang eines Füllstoffnetzwerks, die durch Länge \hat{L} und End-zu-End-Vektor \hat{R} definiert sind. Wird \hat{R} durch eine externe Deformation gedehnt, so ist zunächst der Pfad \hat{L}_1 derjenige, der die Last zwischen den verbundenen Aggregaten trägt. Erst wenn er an entsprechender Stelle bricht, übernimmt \hat{L}_2 die Last.

Viele mathematische Modelle sind in der Lage, das Verhalten der dynamischen Module anhand geeigneter Fitfunktionen zu beschreiben. Die Verbindung der Fitparameter mit aussagekräftigen Variablen des Systems (molekulare Prozesse, chemische Zusammensetzung, ...) ist jedoch in den meisten Fällen nicht gegeben. Mit dem Ziel, genau diese Bedingung zu erfüllen und sowohl die Temperatur- als auch die Amplitudenabhängigkeit der Module zu beschreiben, wurde von Hentschke das Scaling-Modell [73] vorgestellt. Das Modell stellt die Füllstoff-Füllstoff-Kontakte in den Fokus der Beschreibung. Innovativ ist der in Abbildung 2.14 gezeigte Ansatz, die Kontakte entlang von Pfaden innerhalb des Füllstoffnetzwerks zu beschreiben. Diese Pfade werden durch ihre Länge \hat{L} und die Länge des End-zu-End-Vektors \hat{R} beschrieben. Wie in Abbildung 2.14 verdeutlicht wird, können zwei Punkte des Netzwerks

²¹Ein höherer $\tan(\delta)$ entspricht besserem Nassgriff.

²²Ein niedrigerer $\tan(\delta)$ entspricht besserem Rollwiderstand.

durch eine Vielzahl verschiedener Pfade (\hat{L}_1, \hat{L}_2) verbunden werden. Entscheidend für das mechanische Verhalten des Gesamtmaterials sind jedoch die minimalen Pfade (hier \hat{L}_1), die bei einer anliegenden Dehnung die Last tragen. Mit steigender Dehnung brechen diese Pfade auf, wodurch die Last auf andere, zuvor unbelastete Pfade umgeleitet wird ($\hat{L}_1 \rightarrow \hat{L}_2$). Ausschlaggebend für das Verhalten des Speichermoduls ist daher die Verteilung der minimalen Pfade in Abhängigkeit der Amplitude.

Die Temperaturabhängigkeit des Modells wird durch Betrachtung einzelner Füllstoffkontakte eingeführt. Jeder Kontakt wird als Summe sogenannter Bindungen angesehen. Der Terminus Bindung wird in diesem Kontext stellvertretend für jegliche Form von molekularer Verbindung zweier (oder mehrerer) Füllstoffpartikel verwendet, die im mechanischen Sinne geöffnet und geschlossen werden können²³. Die chemische Struktur des Systems bestimmt Art und Anzahl der vorhandenen Bindungen, die in Summe die Stärke eines einzelnen Kontakts bilden. Je nach anliegender Temperatur ist jedoch nur ein Teil der potentiellen Bindungen geschlossen, was die Stärke des Systems entsprechend beeinflusst.

Neben dem Speichermodul ist das Scaling-Modell in der Lage, den Verlauf des Verlustmoduls zu beschreiben. Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Einflussgrößen spielt hierbei die dissipierte Energie der einzelnen Kontakte (pro Dehnungszyklus), die ebenfalls stark von der chemischen Zusammensetzung des Systems abhängt, eine entscheidende Rolle. An dieser Stelle findet sich die Verbindung zum Kontaktmodell (diese Arbeit), welches eine Möglichkeit bietet, die benötigten Verlustwerte in Abhängigkeit chemischer Details zu quantifizieren.

²³Beispiele sind einzelne Wasserstoffbrückenbindungen oder an beiden beteiligten Partikeln adsorbierte Polymerketten.

Grundlagen der Simulation molekularer Systeme

Das technische Fundament der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des Kontaktmodells beruht auf dem Prinzip klassischer Molekulardynamik(MD)-Simulationen. Anhand dieser Methode ist es möglich, die Dynamik atomistischer Systeme durch die Einführung phänomenologischer Kraftfelder zu beschreiben. Der Verzicht auf die explizite Berücksichtigung der Quantenmechanik macht diese Methode insbesondere für vergleichsweise große Systeme¹ praktikabel. Die erste Durchführung von MD-Simulationen ist auf den Zeitraum 1950 – 1965 datiert und mit den Namen bekannter Wissenschaftler wie Fermi et al. [83], Alder und Wainwright [84] und Rahman [85] verbunden. Seitdem hat die Entwicklung fortschrittlicher numerischer Methoden sowie auch die sukzessive Verbesserung von Computern einen neuen Forschungszweig eröffnet, der mittlerweile neben der experimentellen und theoretischen Forschung besteht. Der Erfolg zeigt sich in der immer weiter steigenden Anzahl an Publikationen. Hervorzuheben ist, dass neben Chemie und Physik mittlerweile weitere Fachgebiete, wie Biologie und Medizin, auf MD-Simulationen zurückgreifen.

Im ersten Abschnitt (3.1) des folgenden Kapitels werden die Grundlagen zur Durchführung von MD-Simulationen kurz erläutert. Die Beschreibungen fußen u.a. auf dem Buch von Allen und Tildesley [86], welches als eines der Standardwerke in Bezug auf MD-Simulationen gilt. Weitere sinnvolle Nachschlagewerke sind das Handbuch der verwendeten Simulationssoftware GROMACS [87] (speziell für die Umsetzung genannter Methoden) sowie das in deutsch verfasste Skript “Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern“ [88]. Darüber hinaus sind Anteile der Unterkapitel 3.1.1, 3.1.5 und 3.1.6 aus einer vorherigen Arbeit des Autors [89] übernommen, während die Motivation der LJ-Wechselwirkung auf der Vorgehensweise in [90] basiert. An die Diskussion der Grundlagen schließt sich in Kapitel 3.2 die Beschreibung von Umsetzung und Auswertung der im Kontaktmodell durchgeführten Kraftmessungen an. Abgeschlossen wird das Kapitel in Abschnitt 3.3 mit einigen kurzen Anmerkungen bezüglich der verwendeten Simulationssoftware.

Eine wichtige Vorbemerkung betrifft die verwendete Terminologie in Bezug auf die mittels MD-Simulationen modellierten Objekte. Abstrakt betrachtet, besteht jede MD-Simulation aus Punktteilchen, deren gegenseitige Wechselwirkung durch die entsprechenden Potentialfunktionen festgelegt ist. Je nach Wahl dieser Funktionen können diese Punktteilchen Atome, Moleküle oder noch größere Strukturen beschreiben. Eine allgemeingültige Zuweisung existiert nicht. Daher verwendet der Autor bei der Beschreibung der unterschiedlichen Simula-

¹Der Terminus groß bezeichnet in diesem Fall Systeme, die größenordnungsmäßig aus mehr als 10^2 Atomen bestehen.

tionsmethoden (z.B. Thermostat und Barostat) die Begriffe Atom, Partikel und Teilchen als äquivalente Bezeichnung für Objekte, die mit der Simulation beschrieben werden. Im Hinblick auf die Simulationen der ausgedehnten Silica-Partikel erhält der Begriff des Partikels eine Sonderstellung, was jedoch im Kontext der entsprechenden Kapitel eindeutig klar wird.

3.1 Grundlagen der Molekulardynamik

Die Entwicklung der MD-Simulationen hat in den letzten Jahrzehnten eine große Zahl numerischer Methoden hervorgebracht, welche die Anwendung der Simulationen deutlich vielseitiger und zuverlässiger gestalten. Gleichzeitig wird es jedoch dadurch deutlich schwieriger, die benötigte Software selbst zu entwickeln. Aus diesem Grund hat es sich etabliert, auf bestehende Softwarepakete zurückzugreifen. Im Fall dieser Arbeit wird die Simulationssoftware GROMACS (Versionen 4.5 [91] und 5.1.4 [92]) verwendet. Auch im Umgang mit externer Software ist es von erhöhter Wichtigkeit, die ablaufenden Prozesse und Methoden zu verstehen und deren Einflüsse bewerten zu können. Aus diesem Grund werden ausgesuchte und für besonders wichtig erachtete Grundlagen der durchgeführten Simulationen im Folgenden vorgestellt.

3.1.1 Bewegungsgleichungen und Integratoren

Das grundsätzliche Prinzip von Molekulardynamik (MD)-Simulationen besteht in der Anwendung eines Verfahrens, mit dem die Newtonschen Bewegungsgleichungen (BWGL) eines Vielteilchensystems

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (3.1.1)$$

$$= m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (3.1.2)$$

numerisch gelöst werden. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Integration der BWGL ist der Leap-Frog-Verlet-Algorithmus (kurz: Leap-Frog)

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = \vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \Delta t \cdot \vec{a}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.1.3)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (3.1.4)$$

welcher sich aus der Kombination der zeitlichen Taylor-Entwicklungen von Orten $\vec{r}_i(t)$ und Geschwindigkeiten $\vec{v}_i(t)$ (Gleichungen (3.1.4) und (3.1.3)) ergibt. Mit m_i wird die Masse der simulierten Punktteilchen bezeichnet, während Δt den Zeitschritt der Simulation festlegt. Der Index i zählt an dieser Stelle die Atome des Systems und nicht die einzelnen Vektorkomponenten. Für eine detaillierte Herleitung sei auf [86] verwiesen.

Die fehlerfreie Durchführung von MD-Simulationen ist stark mit der verwendeten Startkonfiguration verknüpft. Atome, die sich zu Beginn der Simulation weit entfernt von ihrer Gleichgewichtslage befinden, führen häufig zum Abbruch der Simulation. Bei der Größe der simulierten Systeme kann es mitunter schwierig sein, sämtlichen Atomen Beachtung zu schenken. In den meisten Fällen ist es daher praktikabel, die untersuchten Systeme zunächst einer Energieminimierung (EM) zu unterziehen, wofür in dieser Arbeit die Steepest-Decent-Methode verwendet wird. Zu diesem Zweck wird zunächst eine maximale Schrittweite h festgelegt. Davon ausgehend wird ein neuer Koordinatensatz bestimmt:

$$\vec{r}_i' = \vec{r}_i + \frac{1}{\max|\vec{F}_i|} \cdot \vec{F}_i \cdot h. \quad (3.1.5)$$

Mit $\max|\vec{F}_i|$ wird die Vektorkomponente der Kraft bezeichnet, die betragsmäßig am größten ist. Die Partikelkoordinaten \vec{r}_i werden demnach in Richtung der auf sie wirkenden Kraft \vec{F}_i verschoben. Falls die Gesamtenergie des Systems durch die neuen gestrichenen Koordinaten \vec{r}_i' verkleinert wird ($U' < U$), so werden die neuen Koordinaten angenommen und die maximale Schrittweite vergrößert $h' = 1.2h$. Im Fall, dass die Gesamtenergie ansteigt ($U' > U$), werden die alten Koordinaten beibehalten und die maximale Schrittweite verkleinert $h' = 0.2h$. Diese Schritte werden so lange wiederholt, bis die eingestellte maximale Schrittzahl erreicht wird oder sämtliche wirkenden Kräfte \vec{F}_i einen festgelegten Wert betragsmäßig unterschreiten. Somit bietet die Steepest-Decent-Methode die Möglichkeit, energetisch ungünstige Startkonfigurationen zu relaxieren, sodass die resultierende Konfiguration problemlos für eine MD-Simulation weiter verwendet werden kann. Im Vergleich zu alternativen Methoden der Energieminimierung ist sie für die exakte Bestimmung von energetischen Minima nicht geeignet, bringt die betreffenden Systeme jedoch schnell in die Nähe besagter Zustände [87]. Durch die ohnehin angeschlossene MD-Simulation ist dies in den meisten Fällen vollkommen ausreichend.

3.1.2 Temperatur- und Druckkontrolle

Ein Teilchensystem, dessen Bewegungsgleichungen nach Gleichungen (3.1.3) und (3.1.4) gelöst werden, ohne weitere Anpassungen vorzunehmen, beschreibt die zeitliche Entwicklung bei konstanter Teilchenzahl (N), konstantem Volumen (V) und konstanter innerer Energie (E). Entsprechend wird eine derartige Simulation auch als NVE-Simulation bezeichnet. Da die innere Energie jedoch eine experimentell schwer zu kontrollierende Größe darstellt, sind derartige NVE-Simulationen, im Hinblick auf den Vergleich mit dem Experiment, in den meisten Fällen nicht zielführend. Experimentell deutlich einfacher zu kontrollieren sind hingegen Druck (P) und Temperatur (T). Daher wird im Folgenden thematisiert, wie diese Größen in einer MD-Simulation mittels Thermostat und Barostat angepasst werden. Die zugeordneten Simulationen erhalten entsprechend die Bezeichnungen NVT bzw. NPT.

Das entscheidende Hilfsmittel zur Konstruktion von Thermostat und Barostat stellt der verallgemeinerte Gleichverteilungssatz [93] dar

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (3.1.6)$$

Die Größen δ_{ij} und k_B sind das Kronecker-Delta sowie die Boltzmann-Konstante. Darüber hinaus beschreibt \mathcal{H} die Hamiltonfunktion eines N -Teilchensystems (Punktteilchen) mit den verallgemeinerten Koordinaten und Impulsen x_i , die hier in kartesischer Form ($r_i \rightarrow$ Koordinaten, $m_i v_i \rightarrow$ Impulse) verwendet werden². Die Klammern $\langle \dots \rangle$ bezeichnen den Mittelwert über das betrachtete System. Seine exakte Bezeichnung lautet Ensemble-Mittelwert. Da die simulierten Systeme jedoch maximal näherungsweise ein thermodynamisches Ensemble beschreiben, muss mit derartigen Bezeichnungen vorsichtig umgegangen werden. Für zeit- und geschwindigkeitsunabhängige Wechselwirkungspotentiale U ergibt sich

$$\mathcal{H} = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2 + U(r_1, \dots, r_{3N}). \quad (3.1.7)$$

²Je nachdem, ob sich die betreffenden Gleichungen auf vektorielle Größen (u.a. Gleichungen (3.1.10), (3.1.11)) oder einzelne Komponenten (u.a. Gleichungen (3.1.6), (3.1.7)) beziehen, läuft i über N oder $3N$.

Werden für x_i und x_j in Gleichung (3.1.6) Impulse eingesetzt, so folgt

$$\left\langle \underbrace{\sum_i^{3N} \frac{1}{2} m v_i^2}_{=K} \right\rangle = 3Nk_B T \quad (3.1.8)$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{2}{3Nk_B} \langle K \rangle. \quad (3.1.9)$$

Dabei bezeichnet K die gesamte kinetische Energie des Systems. Die Verknüpfung von Temperatur und kinetischer Energie (Gleichung (3.1.9)) legt es nahe, die Temperatur über Anpassungen der Geschwindigkeiten zu kontrollieren.

$$\vec{v}_i \rightarrow \lambda \vec{v}_i \quad (3.1.10)$$

Die Variable λ bezeichnet einen noch näher zu bestimmenden Skalierungsfaktor. Wird dieser Zusammenhang unter der Annahme, dass die Anpassung der Geschwindigkeit nach Gleichung (3.1.10) die einzige Änderung am System ist (keine Kraftberechnung), in die Bewegungsgleichung (3.1.3) eingesetzt, so ergibt sich

$$\vec{a}_i(t) = - \underbrace{\frac{1-\lambda}{\Delta t}}_{\zeta_T} \vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t). \quad (3.1.11)$$

Die resultierende Beschleunigung $\vec{a}_i(t)$ ist der Geschwindigkeit des einzelnen Teilchens i entgegengesetzt. In klassischen Lehrbüchern [94] wird eine derartige Bewegung als Bewegung mit Reibung, mit Reibungskoeffizient ζ_T , bezeichnet.

Die Konstruktion einer Formel zur Beschreibung des Drucks erfordert mehr Aufwand als im Falle der Temperatur. Auch wenn der verallgemeinerte Gleichverteilungssatz (Gleichung (3.1.6)) den Druck nicht direkt beinhaltet, so ist es doch möglich, durch das Einsetzen der Ortskoordinaten, für selbigen einen Ausdruck zu konstruieren. Unter der bereits verwendeten Voraussetzung von zeit- und geschwindigkeitsunabhängigen Potential

$$-\frac{\partial U(r_1, \dots, r_{3N})}{\partial r_i} = F_i \quad (3.1.12)$$

ergibt sich

$$\left\langle \underbrace{\sum_i^N \vec{r}_i \vec{F}_i}_{=\mathcal{V}} \right\rangle = -3Nk_B T. \quad (3.1.13)$$

Die eingeführte Größe \mathcal{V} wird in der Fachliteratur als Virial bezeichnet.

In jeder MD-Simulation existiert ein Druck, der verursacht wird durch die Kohäsion der Bestandteile der Simulation. Andernfalls würde sich keine stabile Dichte einstellen. Das System würde auseinanderlaufen, was meist zu einem Abbruch der Simulation führt. Anschaulich betrachtet, stellt die Kohäsion daher eine Kraft dar, die von außen auf das Teilchensystem einwirkt und es somit in einem Volumen V hält. Aus diesem Grund können die Kräfte \vec{F}_i aus Gleichung (3.1.13) in zwei Anteile aufgespalten werden

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{(ext)} + \vec{F}_i^{(int)}, \quad (3.1.14)$$

deren Ursprung in Abbildung 3.1 veranschaulicht wird.

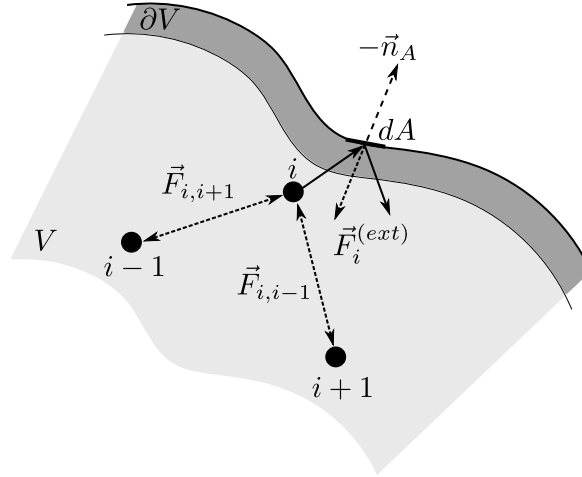


Abbildung 3.1: Die Abbildung zeigt die Aufteilung der wirkenden Kräfte (gestrichelt) in interne und externe Kräfte. Die Bewegung des Partikels ist durch einen durchgezogenen Vektor skizziert. Die Berandung des Systems ∂V übt über das Flächenelement dA auf Teilchen i eine externe Kraft $\vec{F}_i^{(ext)}$ aus, sodass es im Volumen V verbleibt.

$\vec{F}_i^{(int)} = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}$ bezeichnet die Wechselwirkung des Teilchens i mit den restlichen $N - 1$ Teilchen im System, während $\vec{F}_i^{(ext)}$ den Einfluss der Systemberandung, die letztlich für die Kohäsion des Systems verantwortlich ist, beschreibt. Die Wechselwirkungen im System sind, bedingt durch Abschirmungseffekte³, allesamt als kurzreichweitig anzusehen, sodass externe Kräfte nur auf Teilchen in der unmittelbaren Nähe zum Rand des Systems (hier mit ∂V bezeichnet) wirken. Aufgrund der kurzreichweitigen Wechselwirkungen kann zudem angenommen werden, dass die externe Kraft im Mittel immer senkrecht zum zugehörigen Flächenelement dA wirkt. Da die in dieser Arbeit simulierten Systeme in erster Näherung einer isotropen Flüssigkeit entsprechen, ist die externe Kraft an jedem Punkt der Berandung gleichermaßen durch den Druck P gegeben.

$$\vec{F}^{(\partial V)}(\vec{r}) = dA(\vec{r}) P \vec{n}_A \quad (3.1.15)$$

Hierbei beschreibt \vec{n}_A den Normalenvektor des Flächenelements dA . Unter diesen Annahmen kann die Summe über die externen Kräfte in ein Integral über die Berandung überführt und unter Zuhilfenahme des Satzes von Gauß [95] weiter vereinfacht werden:

$$\left\langle \sum_i^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{(ext)} \right\rangle = \left\langle \sum_{i \in \partial V}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{(ext)} \right\rangle \quad (3.1.16)$$

$$= -P \int_{\partial V} dA \vec{n}_A \vec{r} \quad (3.1.17)$$

$$\stackrel{\text{Satz v. Gauß}}{=} -3PV. \quad (3.1.18)$$

³Die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung ist in den Simulationen dieser Arbeit auf die Silica-Partikel beschränkt und hat somit keinen Einfluss auf die umlagernden Polymere, die sich insbesondere am Rand des Simulationsvolumens befinden und gegenseitig abschirmen.

Wiedereinsetzen von Gleichung (3.1.18) in die Ursprungsgleichung (3.1.13) liefert:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \mathcal{V}^{(int)} \quad (3.1.19)$$

$$= \frac{2}{3V} (K - \mathcal{V}^{(int)}). \quad (3.1.20)$$

Es sei angemerkt, dass sich für ein System ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen ($\vec{F}_i^{(int)} = 0$) das ideale Gasgesetz

$$P^{(id)} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (3.1.21)$$

ergibt.

Die einfachste Möglichkeit, den Druck über Gleichung (3.1.19) anzupassen, besteht in der Skalierung des Volumens. Da jedoch unter anderem die kinetische Energie, die bereits durch den Thermostaten angepasst wird, Einfluss nimmt⁴, ist die Kontrolle des Drucks deutlich diffiziler als ihr Pendant in der Temperatur. Unter der Annahme eines würfelförmigen Volumens $V = L^3$ mit Seitenlängen L wird ein Skalierungsfaktor η eingeführt, mit dem die Seitenlängen und die Teilchenpositionen

$$L \rightarrow \eta \cdot L \quad (3.1.22)$$

$$\vec{r}_i \rightarrow \eta \cdot \vec{r}_i \quad (3.1.23)$$

gleichermaßen angepasst werden. Letzteres ist notwendig, da sich andernfalls die Teilchenzahl im System ändern könnte. Die Anpassung der Koordinaten bewirkt zudem eine Änderung der Geschwindigkeiten (Gleichung (3.1.4)) und resultiert schließlich, wie im Fall des Thermostaten, in einer Bewegung mit Reibung.

$$\vec{a}_i(t) = -\zeta_P \vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t). \quad (3.1.24)$$

Die gleichzeitige Verwendung von Thermostat und Barostat verändert damit die Bewegungsgleichungen, sodass

$$\vec{a}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i - (\zeta_T + \zeta_P) \vec{v}_i \quad (3.1.25)$$

gilt, wobei die Form von ζ_T und ζ_P durch die Wahl des Thermostaten bzw. Barostaten festgelegt wird.

In dieser Arbeit werden für die Kontrolle von Druck und Temperatur der Berendsen-Thermostat bzw. Barostat verwendet⁵. Die Grundidee besteht darin, dass für die thermodynamische Größe X ($X = T/P$) ein Sollwert X_S gegeben ist. Das simulierte System koppelt virtuell an ein im Vergleich deutlich größeres, umliegendes System (siehe Abbildung 3.2), für das zu jedem Zeitpunkt $X(t) = X_S$ gilt⁶. Die Konsequenz ist ein Strom J_X in das Simulationsvolumen

$$J_X \propto \frac{dX}{dt}, \quad (3.1.26)$$

der eine zeitliche Änderung der Größe X bewirkt. Die Vorgehensweise nach Berendsen bestimmt, dass dieser Strom linear in der Differenz $X - X_S$ ist

⁴Das Virial wird zudem direkt von einer Volumenänderung beeinflusst.

⁵Für alternative Thermostate und Barostate sowie Details zur Methode nach Berendsen sei auf [87] verwiesen.

⁶Ein derartiges System wird in der Thermodynamik auch als Wärme- bzw. Druckbad bezeichnet.

$$J_X = \tau_X \cdot (X - X_S) \quad (3.1.27)$$

und zusätzlich durch die Kopplungskonstante α_X bestimmt wird. Die Kombination von Gleichungen (3.1.26) und (3.1.27) ergibt eine Differentialgleichung erster Ordnung, deren Lösung von der Form

$$X(t) \propto X_S - (X_S - X(0)) \cdot \exp(-t \tau_X) \quad (3.1.28)$$

ist. Ausgehend vom Anfangswert $X(0)$ wird sich die Größe X (respektive Temperatur T bzw. Druck P) exponentiell an den Sollwert X_S annähern. Die Zeitkonstante τ_X ergibt sich durch Bestimmung der Proportionalitätskonstanten aus Gleichung (3.1.26) und setzt somit gleichzeitig die Reibungskoeffizienten ζ_X fest, die in die Bewegungsgleichung (3.1.25). Für die zugehörigen Formeln sei auf [88] verwiesen.

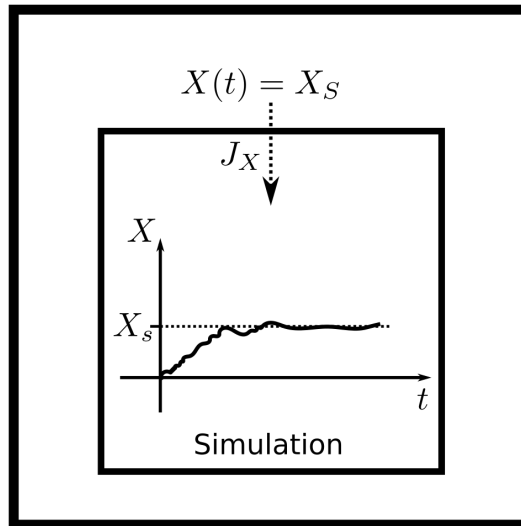


Abbildung 3.2: Modellvorstellung für die Implementierung von Thermostat bzw. Barostat

An dieser Stelle soll kurz darauf eingegangen werden, inwiefern die gezeigten Rechnungen für die Kontrolle des Drucks, die für ein aus N Punktteilchen bestehendes, isotropes System durchgeführt wurden, in Bezug auf das untersuchte System Bestand haben. Das Resultat der Druckberechnung hängt in erster Linie von der angenommenen Isotropie ab, was auch für die komplexeren Systeme dieser Arbeit in erster Näherung gilt. Aufgrund der Form des Kontakts, definiert durch die Verbindungslinie der Silica-Partikel (vgl. Abbildung 1.2), konnte keine Anisotropie festgestellt werden. Das zeigt die Untersuchung der Korrelationsfunktion von Monomereinheiten (vgl. Kapitel 4.2.3). Darüber hinaus hängen jegliche Potentialfunktionen der in Kapitel 3.1.4 vorgestellten Wechselwirkungen lediglich von den Koordinaten der beteiligten Atome ab, womit die Annahme $U = U(r_1, \dots, r_{3N})$ aus Gleichung (3.1.7) gerechtfertigt ist.

3.1.3 Zeitschritt und Coarse-Grained-Modelle

Die zeitliche Dauer t_{MD} einer MD-Simulation ergibt sich als Produkt aus der Anzahl der zu berechnenden Schritte n_{steps} und der Größe des Zeitschritts Δt :

$$t_{MD} = n_{steps} \cdot \Delta t. \quad (3.1.29)$$

Dabei stellt die Balance zwischen Rechengenauigkeit und realer Simulationsdauer einen stets gegenwärtigen Interessenkonflikt dar. Auf der einen Seite muss der Zeitschritt so klein gewählt werden, dass er die Dynamik des Systems richtig beschreibt. Je kleiner die Wahl ausfällt, desto größer muss die Zahl der berechneten Schritte sein, damit die angestrebte Simulationszeit erreicht wird. Auf der anderen Seite bestimmt die Zahl der berechneten Schritte jedoch die reale Simulationsdauer, was letztlich gleichbedeutend mit den Kosten der Simulation ist.

Die in dieser Arbeit simulierten Systeme werden auf atomarer Ebene durchgeführt. Je geringer die Masse der berücksichtigten Atome ist, desto kleiner muss auch der Zeitschritt gewählt werden, was an einem einfachen Beispiel deutlich wird. Die Partikel einer MD-Simulation bewegen sich in einem Potential, welches durch die lokale Umgebung definiert ist. Das Resultat dieses Potentials ist die Kraft \vec{F}_i , die auf das Teilchen i wirkt und nach Gleichungen (3.1.1)-(3.1.3) seine Bewegung bestimmt. Sei nun ein zufälliges Partikel i am Ort \vec{r}_i ausgewählt. Ausgehend von der Annahme, dass sich besagtes Partikel in einem lokalen Gleichgewicht befindet, kann sein Potential für kleine Änderungen von \vec{r}_i durch ein harmonisches Potential genähert werden

$$U(\vec{r}_i) \approx U_{harm}(\vec{r}_i). \quad (3.1.30)$$

Die zugehörige Eigenfrequenz ω_{harm} ist eine charakteristische Größe, welche die Dynamik des Partikels in der Nähe der Gleichgewichtslage beschreibt und in folgender Form von der Masse m_i des Partikels abhängt:

$$\omega_{harm} \propto \frac{1}{\sqrt{m_i}} \quad (3.1.31)$$

Je höher die Eigenfrequenz ist, desto kleiner muss der Zeitschritt gewählt werden ($\Delta t \propto \omega_{harm}^{-1}$), damit die Bewegung des Partikels richtig, im Sinne der angesprochenen numerischen Genauigkeit, beschrieben wird. Entsprechend folgt

$$\Delta t \propto \sqrt{m_i}. \quad (3.1.32)$$

Damit legt das leichteste Objekt der Simulation den benötigten Zeitschritt fest. Gleichzeitig liefert Gleichung (3.1.32) die Motivation dafür, sogenannte Coarse-Grained-Modelle zu verwenden, in denen bestimmte Partikel der Simulation zu Überstrukturen zusammengefasst werden. Ein prominentes Beispiel stellen United-Atom-Modelle dar, in denen die einzelnen Atome von Kohlenwasserstoffgruppen (CH_X) zu einem Wechselwirkungszentrum zusammengefasst werden. Jede Kohlenwasserstoffgruppe erhält ein effektives Potential, welches die Wechselwirkung der gesamten Gruppe beschreibt. Aus dem Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff kann abgeschätzt werden, dass der Zeitschritt gegenüber einer Simulation, in der Wasserstoff explizit berücksichtigt wird, um einen Faktor $\sqrt{12} \approx 3.5$ erhöht werden kann. Gleichzeitig ergibt sich ein zusätzlicher Zeitgewinn durch die Reduktion der zu berücksichtigenden Teilchen. Für das naheliegende Beispiel von Polyisopren C_5H_8 verringert sich deren Anzahl von $8 + 5$ auf 5 (Faktor 2.6). Unter der Annahme, dass zwischen sämtlichen N Teilchen des Systems Wechselwirkungen zu berechnen sind, reduziert sich die benötigte Simulationszeit daher um den Faktor $((8+5)/5)^2 \approx 7$. Anzumerken ist, dass in Kapitel 3.1.5 gezeigt wird, dass es durch die Verwendung geeigneter Algorithmen möglich ist, die quadratische Abhängigkeit von der Teilchenzahl N zu umgehen. Obwohl damit die Effizienz von Coarse-Grained-Modellen effektiv sinkt, bleibt der grundsätzliche Gedankengang in Bezug auf das Zeitersparnis erhalten.

3.1.4 Wechselwirkungen

Die Basis einer jeden klassischen MD-Simulation bilden die verwendeten Potentiale bzw. Kräfte, die zwischen den Bestandteilen des Systems existieren. Allgemein betrachtet, wird die Wechselwirkung zwischen Atomen bzw. Gruppen von Atomen durch die Quantenmechanik beschrieben. Das Prinzip von klassischen MD-Simulationen beruht darauf, komplexe quantenmechanische Berechnungen (Lösen der Schrödingergleichung) zu umgehen, indem phänomenologische Kraftfelder zur Beschreibung der Dynamik herangezogen werden. Diese können in

1. ungebundene Wechselwirkungen,
2. gebundene Wechselwirkungen,
3. Zwangsbedingungen

aufgeteilt werden, sodass die potentielle Energie U eines einzelnen Atoms von der folgenden Form ist:

$$U = U_{ungebunden} + U_{gebunden} + U_{zwang}. \quad (3.1.33)$$

Der erste Term ($U_{ungebunden}$) beschreibt die Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen Atomen, wie sie beispielsweise in einem Edelgas zu finden sind und wird entsprechend als ungebundene Wechselwirkungen bezeichnet. Wechselwirkungen, die für den Zusammenhalt von Molekülen verantwortlich sind, werden unter dem Begriff bindende Wechselwirkungen zusammengefasst ($U_{gebunden}$). Der dritte Term beinhaltet spezielle Wechselwirkungen, die durch Randbedingungen der Simulation erzwungen werden. Ein Beispiel stellt die Fixierung von Atomen an einem festen Ort dar. In Abbildung 3.3 sind Beispiele für die verschiedenen Wechselwirkungen gezeigt. Im Folgenden werden sie – als essenzieller Bestandteil der durchgeführten Simulationen – genauer diskutiert.

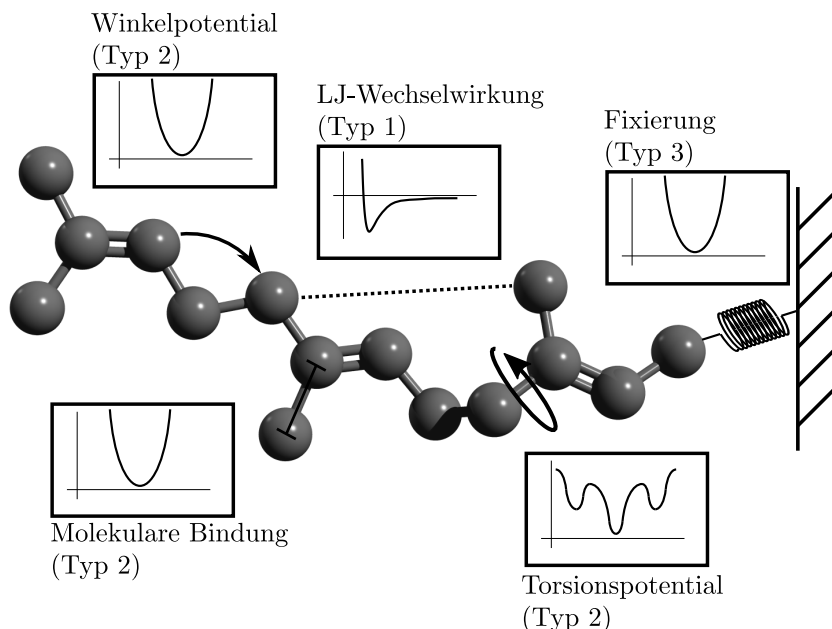


Abbildung 3.3: Anhand einer United-Atom Polyisopren-Kette skizziert die Abbildung das Auftreten der drei Wechselwirkungstypen: ungebundene Wechselwirkungen (Typ 1), gebundene Wechselwirkungen (Typ 2), Zwangsbedingungen (Typ 3).

Nicht-bindende Wechselwirkungen

In Abbildung 3.3 ist gezeigt, wie das Potential zwischen zwei neutral geladenen Atomen grundsätzlich aussieht. Dieser charakteristische Verlauf wird auf zwei Anteile zurückgeführt. Der abstoßende Anteil, der für kleine Abstände r dominiert, resultiert zunächst aus der positiven Ladung beider Atomkerne. Darüber hinaus kommt es zum Überlappen von Wellenfunktionen der Elektronen beider Atome. Aufgrund des Pauli-Prinzips können zwei Elektronen sich jedoch niemals im gleichen Zustand befinden. Sie müssten auf höhere Orbitale ausweichen, was energetisch ungünstig ist und zu entsprechender Abstoßung führt. Hinzu kommt die Abstoßung der positiv geladenen Atomkerne. Der anziehende Anteil der Wechselwirkung ist die Konsequenz daraus, dass, auch wenn die Atome selbst neutral geladen sind, Elektronen und Protonen räumlich voneinander getrennte Ladungszentren darstellen. Daher induzieren die Atome gegenseitig Dipolmomente (oder Momente höherer Ordnung), was in einer schwachen Anziehung resultiert, die auch unter dem Namen Dispersions bzw. Van-der-Waals-Wechselwirkung bekannt ist.

Der in Abbildung 3.4 gezeigte Verlauf der atomaren Wechselwirkung kann in den meisten Fällen durch ein sogenanntes Lennard-Jones (LJ)-Potential beschrieben werden:

$$U_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right). \quad (3.1.34)$$

Die Konstanten σ_{ij} und ϵ_{ij} sind spezifisch für die Materialien i und j . Die r^{-6} -Abhängigkeit des anziehenden Terms, welcher die Van-der-Waals Wechselwirkung beschreibt, kann mittels quantenmechanischer Störungstheorie explizit hergeleitet werden [88], während der Abstoßungsterm von phänomenologischer Natur ist. Für Letzteren existieren daher weitere mögliche Beschreibungen, wie z.B. durch Verwendung einer Exponentialfunktion (Buckingham-Potential [96]).

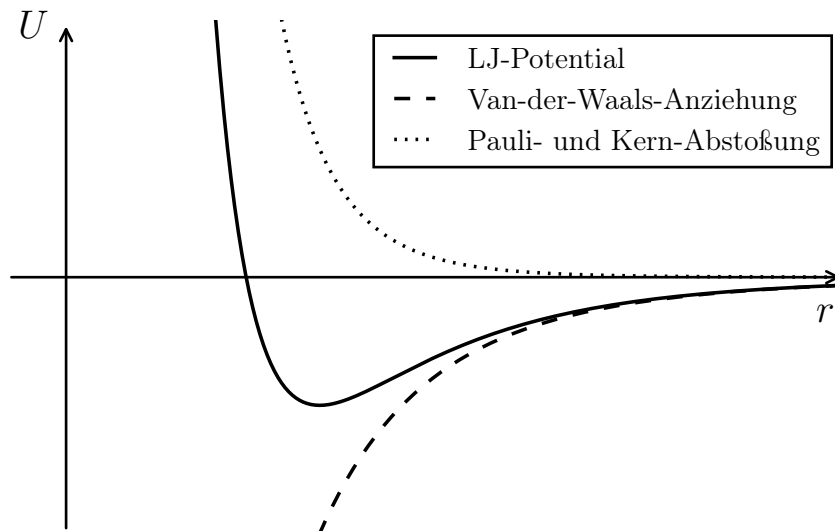


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen zwei neutral geladenen Atomen, die in ihrer Gesamtheit durch das Lennard-Jones (LJ)-Potential beschrieben wird. Dieses teilt sich in einen anziehenden (Van-der-Waals-Wechselwirkung) und einen abstoßenden Anteil (Pauli- und Kern-Abstoßung) auf.

Für Systeme aus neutral geladenen Atomen, wie z.B. Edelgasen, kann die Wechselwirkung vollständig durch das LJ-Potential beschrieben werden. Bei komplexeren Systemen ist es jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Atome permanente Ladungen tragen, deren elektrostatische Wechselwirkung gesondert berücksichtigt werden muss. Eines der prominentesten Beispiele sind die Partialladungen des Wassermoleküls. Darüber hinaus fallen jedoch auch permanent geladene Ionen in diese Kategorie. Die elektrische Wechselwirkung zweier beliebiger elektrostatischer Ladungsverteilungen wird beschrieben durch die Multipolentwicklung [97]. In vielen MD-Studien, wie auch in dieser Arbeit, wird jedoch lediglich der Term führender Ordnung, der unter dem Namen Coulombsches-Gesetz bekannt ist und die Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen q_i und q_j im Abstand r_{ij} beschreibt (hier im Vakuum),

$$U_{\text{coulomb}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.1.35)$$

verwendet. Mit ϵ_0 wird die elektrische Feldkonstante bezeichnet. Die Coulomb-Wechselwirkung fällt aufgrund ihrer r^{-1} Abhängigkeit nur sehr langsam ab. Aus diesem Grund ist die Verwendung eines Abschneideradius (siehe Kapitel 3.1.5) zur Reduzierung der zu berücksichtigenden Wechselwirkungen nicht möglich. Ein entsprechender Radius würde die Dimensionen der verwendeten Simulationsbox in den meisten Simulationen überschreiten.

Um die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen auf andere Art zu beschleunigen, wird die sogenannte Ewald-Summation verwendet. Bei besagter Methode wird das Potential $U_{\text{coulomb}}(r_{ij})$ in zwei Anteile aufgespalten.

$$U_{\text{coulomb}}(r_{ij}) = U_{\text{coulomb}}^+(r_{ij}) + U_{\text{coulomb}}^-(r_{ij}) \quad (3.1.36)$$

Der Anteil $U_{\text{coulomb}}^+(r_{ij})$ ist kurzreichweitig und kann daher analog zur Vorgehensweise bei der Berechnung der LJ-Wechselwirkung, unter Verwendung eines Abschneideradius, bestimmt werden. $U_{\text{coulomb}}^-(r_{ij})$ beschreibt hingegen den langreichweitigen Anteil des Potentials, für dessen Berechnung die periodischen Randbedingungen ausgenutzt werden. In Analogie zur Beschreibung von kristallinen Festkörpern⁷ bestimmt die Simulationsbox eine Einheitszelle, die in allen Raumdimensionen periodisch fortgesetzt bzw. wiederholt wird. Somit ist es möglich, $U_{\text{coulomb}}^-(r_{ij})$ in den Fourier-Raum zu transformieren.

$$U_{\text{coulomb}}^-(r_{ij}) \rightarrow \tilde{U}_{\text{coulomb}}^-(\tilde{k}_{ij}) \quad (3.1.37)$$

Aufgrund dessen Eigenschaften ist $\tilde{U}_{\text{coulomb}}^-(\tilde{k}_{ij})$ eine kurzreichweitige Funktion der Wellenzahl \tilde{k}_{ij} . Die Auswertung des zweiten Anteils kann daher auf $\tilde{k}_{ij} < k_{\text{cut}}$ reduziert werden, wobei eine geeignete Wahl k_{cut} gefunden werden muss.

Trotz des gezeigten mathematischen Kunstgriffs bleibt die Berechnung von elektrostatischen Wechselwirkungen mittels Ewald-Summation der zeitintensivste Anteil von MD-Simulationen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl numerischer Methoden entwickelt wurden, um die Geschwindigkeit der Ewald-Methode zu erhöhen. Hierzu gehört unter anderem die Particle Mesh Ewald (PME)-Methode, bei der das gesamte elektrostatische Potential des Systems auf fest definierten Knotenpunkten berechnet wird. Für die Bestimmung der elektrostatischen Energie einer Ladung am Ort \vec{r} wird der Wert des Potentials am nächstgelegenen Knotenpunkt verwendet. Anzumerken bleibt, dass die Ewald-Summation und ihre Verwandten im Allgemeinen nicht auf die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung beschränkt sind. Sofern eine Aufspaltung des Wechselwirkungspotentials nach Gleichung (3.1.36) möglich ist, kann die Methode verwendet werden. Für mathematische Details und die Umsetzung sei auf [99] (ursprüngliche Methode), [88] (explizite Berechnung für die Coulomb-Wechselwirkung) und [87] (technische Umsetzung) verwiesen.

⁷Für einen tieferen Einstieg in die Festkörperphysik von Kristallen sei auf [98] verwiesen.

Die Verwendung von Gleichung (3.1.35) impliziert, dass die geladenen Atome durch Punktladungen approximiert werden. Für Atome, die einen Abstand⁸ zueinander aufweisen, der sicherstellt, dass die räumliche Ausdehnung (Elektronenorbitale) selbiger keinen Einfluss auf die Wechselwirkung hat, ist die Näherung der Punktladung vertretbar. In Gleichgewichtssimulationen ist diese Bedingung zumeist erfüllt, da unter anderem die zusätzlich wirkende LJ-Wechselwirkung atomare Abstände im oben genannten Bereich verhindert. Bei dem in dieser Arbeit bestimmten Kraft-Abstand-Verhalten zwischen zwei Silica-Partikeln werden die Oberflächen der Partikel zum direkten Kontakt gebracht. Insbesondere bei den dort angesiedelten Atomgruppen ist die angesprochene Abstandsbedingung daher zeitweise nicht erfüllt, was zu unphysikalischem Verhalten in den resultierenden Kraftkurven führt (vgl. Kapitel 5.1.1).

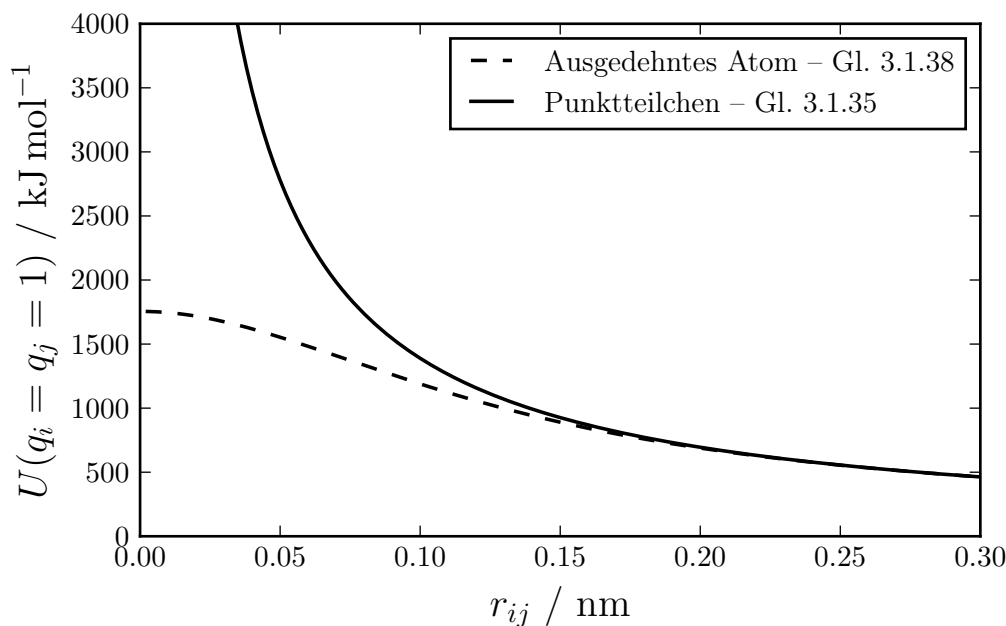


Abbildung 3.5: Die Abbildung zeigt die elektrostatische Wechselwirkung zweier Modellatome mit Nettoladung $q = 1$ e. Unterschieden wird, ob die Wechselwirkung anhand der Näherung für Punktteilchen (Coulombsches-Gesetz, Gleichung (3.1.35)) oder unter Beachtung der räumlichen Ausdehnung des Elektron-Valenzorbitals (Coulomb-Integral Gleichung (3.1.38)) berechnet wird.

In Abbildung 3.5 ist gezeigt, welche Konsequenz die räumliche Ladungsverteilung auf den Verlauf der elektrostatischen-Wechselwirkung hat. Als Grundlage werden zwei Modellatome (i, j) mit Nettoladung $q = 1$ e verwendet, die lediglich ein Elektron im 1-s-Orbital aufweisen. Verglichen wird der Verlauf bei Verwendung von Gleichung (3.1.35) und einer Näherungslösung des Coulomb-Integrals J_{ij} , welches die quantenmechanisch korrekte Wechselwirkungsenergie bestimmt.

$$J_{ij} = \int d\tau d\tau' |\Psi_i(\tau)|^2 \frac{1}{|\tau - \tau' + r_{ij}|} |\Psi_j(\tau' + r_{ij})|^2 \quad (3.1.38)$$

Dabei bezeichnet Ψ_i die Wellenfunktion der Elektronen des äußersten besetzten Orbitals des Atoms i , während der Abstand r_{ij} der Atomkerne fixiert ist. Unter der Annahme, dass die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in erster Näherung radialsymmetrisch sind, kann das gezeigte Integral berechnet werden. Eine Motivation dieser Vorgehensweise sowie weitere Details sind in [100] zu finden.

⁸Als Abschätzung kann $r > 0.25$ nm verwendet werden.

Im Gegensatz zur Divergenz des Punktladungspotentials für $r_{ij} \rightarrow 0$, zeigt die Wechselwirkung auf Basis des Coulombintegrals Konvergenz gegen einen endlichen Energiewert. Je näher sich die beiden Atome kommen, desto größer ist der durch Gleichung (3.1.35) verursachte Fehler. Aus diesem Grund findet in Bezug auf die Simulation eine Überarbeitung der Nahordnung der Coulomb-Wechselwirkung statt. Unter der Annahme, dass die elektrostatische Wechselwirkung zweier Atome in erster Näherung durch die Wechselwirkung der äußersten s-Orbitale gegeben ist (eine weitere Vereinfachung aus [100]), werden die benötigten Coulombintegrale bestimmt⁹. Da für große Abstände die Coulombintegrale allesamt mit dem reinen r^{-1} Verlauf übereinstimmen, wird in der Simulation ein weiterer Abschneideradius r_{coulomb} eingeführt. Für $r < r_{\text{coulomb}}$ werden die atomspezifischen Ausdrücke der Coulombintegrale verwendet, während ab $r \geq r_{\text{coulomb}}$ wie zuvor das Coulombsche-Gesetz gilt. Somit kann für letzteren Fall weiterhin die effiziente Ewald- bzw. PME-Methode verwendet werden.

Bindende Wechselwirkungen

Unter dem Begriff Bindende Wechselwirkungen werden alle intramolekularen Wechselwirkungen zusammengefasst. Sie legen Eigenschaften wie Form, Steifigkeit, Konfiguration sowie Konformation von Molekülen fest. Zwischen welchen Atomen derartige Wechselwirkungen bestehen, wird zu Beginn einer Simulation festgelegt. Chemische oder physikalische Reaktionen, die das Brechen bzw. Erzeugen von festen Bindungen (meist kovalenter Art) betreffen, finden in dieser Arbeit nicht während der MD-Simulation selbst statt. Diese Randbedingung war lange Zeit durch die Form klassischer Kraftfelder bedingt. Mittlerweile existieren neuartige Kraftfelder, wie z.B. ReaxFF [101], welche unter anderem die Möglichkeit bieten, chemische Reaktionen in MD-Simulationen zu integrieren. Im Vergleich zu den klassischen Kraftfeldern ergibt sich jedoch ein deutlich erhöhter Rechenaufwand, der, sofern nicht explizites Interesse an der Synthese der untersuchten Systeme besteht, nicht zu rechtfertigen ist. Hinzu kommt, dass es sich im Vergleich zur expliziten quantenmechanischen Beschreibung immer noch um eine klassische Modellierung handelt. Aus den genannten Gründen geht hervor, weshalb in den Simulationen dieser Arbeit weiterhin auf etablierte klassische Kraftfelder für die Beschreibung bindender Wechselwirkungen zurückgegriffen wird.

Der Aufbau von Molekülen bedingt zunächst die feste chemische, in den meisten Fällen kovalente Verbindung von Atomen (siehe Abbildung 3.6). Zur Beschreibung dieser Bindungen werden im Allgemeinen harmonische Potentiale der Form

$$U_{ij}(r_{ij}) = 0.5 \cdot k_{ij} \cdot \left(r_{ij} - r_{ij}^{(0)} \right)^2 \quad (3.1.39)$$

verwendet. Hierbei legt k_{ij} die Stärke und $r_{ij}^{(0)}$ die Gleichgewichtslage der Bindung zwischen den Atomen i und j fest. Mit r_{ij} wird der Abstand der beiden Atome bezeichnet, sodass eine einzelne Bindung für $r_{ij} \neq r_{ij}^{(0)}$ ungedämpfte Schwingungen ausführt. Der nächste Schritt im Aufbau von intramolekularen Strukturen besteht in der Spezifizierung von Bindungswinkeln. Analog zu den gewöhnlichen Bindungen wird ein harmonisches Potential zur Beschreibung verwendet

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}) = 0.5 \cdot k_{ijk} \cdot \left(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{(0)} \right)^2, \quad (3.1.40)$$

wobei die Abstandsvariable r_{ij} durch die Winkelvariable θ_{ijk} ersetzt wird. Der Ansatz über ein harmonisches Potential findet darüber hinaus Anwendung bei der Beschreibung von sogenannten harmonischen Torsionswinkeln, die jedoch nur einen sehr einfachen Spezialfall darstellen.

$$U_{ijkl}(\psi_{ijkl}) = 0.5 \cdot k_{ijkl}^{(h)} \cdot \left(\psi_{ijkl} - \psi_{ijkl}^{(0,h)} \right)^2 \quad (3.1.41)$$

⁹Durchgeführt von Prof. Dr. R. Hentschke (Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften, Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Straße 20, D-42097 Wuppertal).

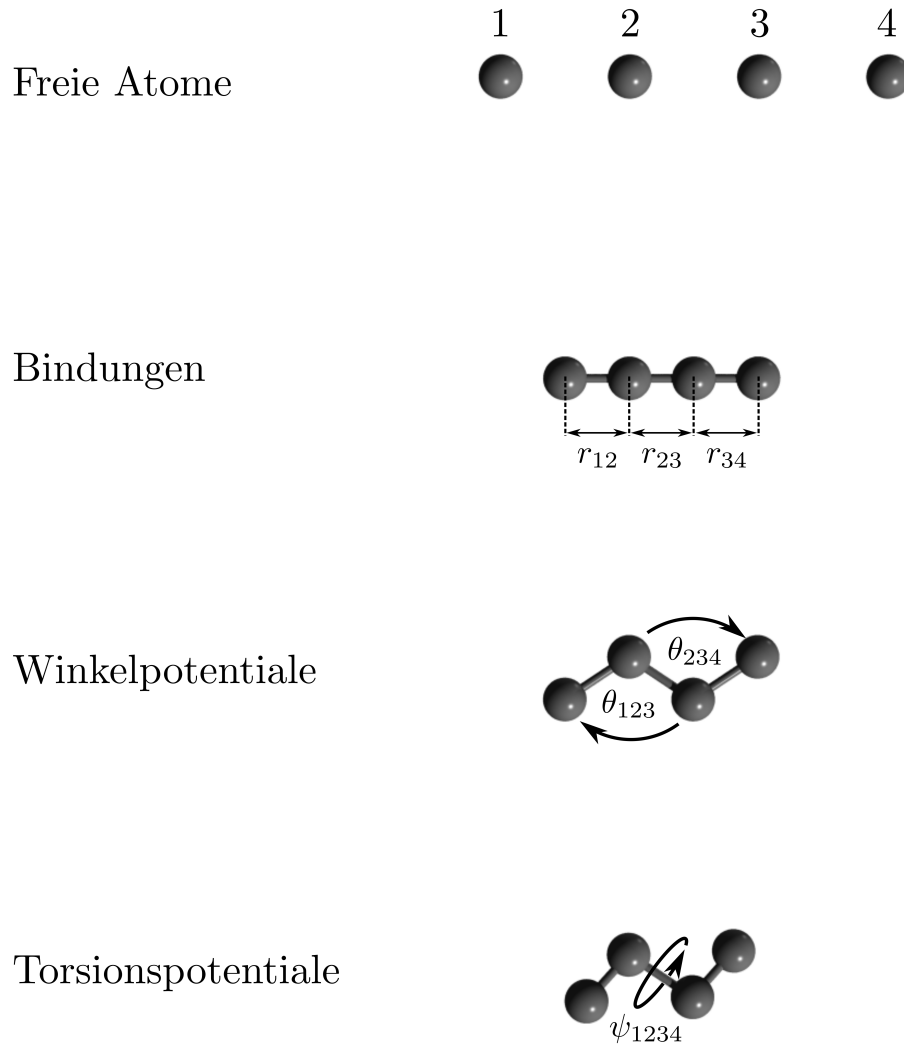


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung, wie das Hinzufügen von bindenden Wechselwirkungen Einfluss auf ein System aus vier Punktteilchen nimmt.

Torsionswinkel zeigen im Allgemeinen deutlich komplexere Potentialverläufe als die bisher beschriebenen Bindungen und Bindungswinkel, da sie unter anderem mehrere Gleichgewichtstellungen (Minima) aufweisen können. Der erste Ansatz zur Beschreibung von derartig komplexen Torsionspotentialen besteht daher naheliegenderweise in der Linearkombination harmonischer Potentiale (3.1.41)

$$U_{ijkl}(\psi_{ijkl}) = 0.5 \sum_{\alpha} k_{ijkl}^{(h,\alpha)} \cdot \left(\psi_{ijkl} - \psi_{ijkl}^{(0,h,\alpha)} \right)^2, \quad (3.1.42)$$

die folglich als periodische Torsionspotentiale bezeichnet werden. Darüber hinaus wird die Darstellung über sogenannte Ryckaert-Bellemans-Torsionspotentiale verwendet, welche die Beschreibung weiter verfeinern.

$$U_{ijkl}(\psi_{ijkl}) = \sum_{m=0}^5 C_{ijkl}^m \cdot \cos(\psi_{ijkl})^m \quad (3.1.43)$$

Es ist naheliegend, zu fordern, dass, sofern zwischen zwei Atomen eine bindende Wechselwirkung¹⁰ besteht, keine nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen ihnen berücksichtigt werden. Für Atome, die entlang einer Kette miteinander verbunden sind (wie z.B. auf einem Polymer), folgt, dass erst zwischen erstem und fünftem, zweitem und sechstem, etc. Atom LJ- und elektrostatische Wechselwirkung berechnet werden. An bestimmten Stellen kann es jedoch notwendig sein, dass bereits zwischen erstem und viertem Atom (die Reihe entsprechend fortführend wie oben) nicht-bindende Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Diese Form der Wechselwirkung wird als 1-4-Wechselwirkung bezeichnet und separat in den Topologie-Dateien der Simulation festgehalten. Ein Anwendungsbeispiel ist die Beschreibung spezieller Konfigurationsisomere, wie z.B. cis und trans, bzw. die Begünstigung eines dieser Zustände.

Anzumerken bleibt, dass die hier gezeigten Potentialformen lediglich die in dieser Arbeit verwendete und nicht die einzige Möglichkeit darstellen, bindende Wechselwirkungen zu beschreiben. Je nach verwendetem Kraftfeld können Abweichungen auftreten, wobei die grundsätzliche Herangehensweise in den meisten gängigen Kraftfeldern identisch zu der hier gezeigten ist.

Zwangsbedingungen

Neben den Wechselwirkungen, die zwischen den einzelnen Atomen simulierter Systeme berücksichtigt werden, ist es möglich, durch speziell definierte Randbedingungen Einfluss auf das Verhalten der Simulation zu nehmen. Für diese Arbeit ist insbesondere die Möglichkeit, Atome an bestimmten Stellen des Simulationssystems zu fixieren bzw. ihre Bewegungsfreiheit generell einzuschränken, von Bedeutung. Zu diesem Zweck werden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Erstens können die Freiheitsgrade der Translation eingefroren (die genaue Bezeichnung in GROMACS lautet Freeze Groups) werden, was gleichbedeutend damit ist, dass jegliche Bewegung der ausgewählten Atome in x , y oder z -Richtung ignoriert wird. Zweitens können sogenannte Restraints verwendet werden, welche festgelegte Atome an ihre Anfangskoordinaten $\vec{r}_i(t=0)$ binden. Die technische Umsetzung beinhaltet ein harmonisches Potential (ähnlich dem der kovalenten Bindung, vgl. Gleichung (3.1.39))

$$U_i(\vec{r}_i) = 0.5 \cdot k_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}(t=0)_i)^2, \quad (3.1.44)$$

mit der Besonderheit, dass diese Potentiale auf einzelne Koordinatenrichtungen eingeschränkt werden können. Der Vorteil, den die Verwendung von Restraints gegenüber der Freeze Groups-Methode liefert, ist eine mögliche Skalierung der Referenzkoordinaten $\vec{r}_i(t=0)$. Somit wird die Kontrolle des Drucks weiterhin ermöglicht, was hingegen bei der Verwendung der Freeze Groups-Methode nicht der Fall ist.

Auch die in Kapitel 4.2.2 angesprochenen Constraints stellen Zwangsbedingungen dar. In diesem Fall wird ein spezieller Algorithmus verwendet, der ausgewählte Bindungen und Bindungswinkel nach jedem simulierten Zeitschritt wieder in die Gleichgewichtslage zurückbringt. Bei der Simulation von Polymeren wird nicht selten auf diese Methode zurückgegriffen, da die kovalenten Bindungen zwischen zwei Atomen einer Kette meist wenig flexibel sind. Darüber hinaus können mithilfe dieser Methode starre Körper simuliert werden. Aufgrund der während der Kraftmessungen zu erwartenden Dehnung der Polymerketten ist die Verwendung von Constraints jedoch nicht möglich.

Unabhängig von der Wahl der Potentialfunktionen steht und fällt die Qualität eines Kraftfelds mit seiner Parametrisierung. Da die Parameter eines Kraftfelds im Allgemeinen keine experimentell messbaren Größen darstellen, basieren die Werte in den meisten Fällen auf Vergleichen von klassischen und quantenmechanischen Rechnungen anhand kleiner Testsysteme (≤ 10 Atome). Ein Beispiel stellt die Überprüfung der Schwefelbrücken in Kapitel 4.3.1

¹⁰Bindungs-, Winkel- oder Torsionspotential

dar. Nur für sehr einfache Konfigurationen, wie z.B. reine Lennard-Jones-Fluide¹¹, sind direkte Vergleiche mit experimentellen Systemen anhand der Betrachtung von Virialkoeffizienten möglich. Grundsätzlich gilt jedoch, dass die Kraftfelder nicht explizit auf die final simulierten Systeme angepasst sind. Unabhängig davon, wie etabliert eine Kraftfeldparametrisierung ist, sollten daher Struktur und Dynamik der erzeugten Systeme anhand von experimentell bekannten Eigenschaften, wie z.B. der Dichte, überprüft werden.

3.1.5 Abschneideradius, Dispersionskorrektur und Nachbarschaftslisten

Bei der Berechnung von Potentialen bzw. Kräften der nicht bindenden Wechselwirkungen spielen weit voneinander entfernte Teilchen eine untergeordnete Rolle. Daher wird ein Abschneideradius (r_{cut}) definiert. Zwischen Teilchen, deren Abstand größer als dieser Radius ist, wird, um Rechenzeit zu sparen, die Berechnung der Potentiale bzw. Kräfte komplett vernachlässigt. Es ist intuitiv klar, dass die Wahl eines sehr großen r_{cut} (solange er kleiner als die Abmessungen des Simulationsvolumens ist) lediglich den Rechenaufwand vergrößert. Eine zu kleine Wahl hingegen würde zu Fehlern in den Berechnungen führen. Die Wahl des Abschneideradius r_{cut} muss an die verwendeten Potentiale angepasst werden und ist daher fester Bestandteil einer vollständigen Kraftfeldparametrisierung. Den Nachweis darüber, dass die in dieser Arbeit verwendeten Abschneideradien den geforderten Bedingungen genügen, liefert die in Kapitel 6.1 durchgeführte Studie.

Um den Abschneideradius der LJ-Wechselwirkung zu verkleinern, kann in Simulationen von homogenen Systemen eine Dispersionskorrektur angewandt werden. Das Prinzip dieser Korrektur besteht darin, die LJ-Wechselwirkung eines Atoms i mit sämtlichen Atomen im System in einen Nah- und einen Fernbereich zu unterteilen. Im Nahbereich müssen atomare Abstände explizit berücksichtigt werden. Die Summe aller Wechselwirkungen im Fernbereich ist hingegen in erster Näherung unabhängig von der Wahl des Atoms i ¹². So kann die gesamte LJ-Wechselwirkungsenergie eines beliebigen Atoms im Fernbereich durch einen konstanten Wert genähert werden. Als Resultat ist es möglich, den Abschneideradius der LJ-Wechselwirkung zu verkleinern. Informationen bezüglich Funktion und Wahl eines Abschneideradius für die elektrostatischen Wechselwirkungen sind dem Abschnitt über Nicht-bindende-Wechselwirkungen in Kapitel 3.1.4 zu entnehmen.

Bei sehr großen Teilchenzahlen in einer Simulation steigt der Rechenaufwand für Wechselwirkungen trotz Verwendung eines entsprechenden r_{cut} stark an. Grund ist, dass zunächst sämtliche Abstände zwischen Teilchen durchlaufen werden müssen, deren Anzahl quadratisch mit der Teilchenzahl skaliert. Um die Auswirkungen dieser Problematik zu dämpfen, existieren in der verwendeten Simulationssoftware GROMACS mit Nachbarschaftslisten und Linked-Cell-Methode zwei Algorithmen, deren Funktionsweise im Folgenden kurz skizziert wird.

Der Grundgedanke hinter einer Nachbarschaftsliste ist, dass Teilchen in der Simulation in einem kleinen Zeitraum $[t', t' + \Delta t]$ nur eine begrenzte Wegstrecke zurücklegen können. In Abbildung 3.7 ist gezeigt, wie sich dieses Verhalten auf die Umgebung eines ausgewählten Teilchens auswirkt. Der innere, hervorgehobene Bereich beinhaltet sämtliche Teilchen, mit denen auf Basis des Abschneideradius r_{cut} eine Wechselwirkung zu berücksichtigen ist. Im betrachteten Zeitraum bewegen sich die Teilchen des Systems maximal so weit, dass für ein Teilchen, für das zum Zeitpunkt $t = t'$, $r(t') > r_{long}$ gilt, niemals $r(t) < r_{cut}$ mit $t \in [t', t' + \Delta t]$ gelten kann. Folglich wird der zweite hervorgehobene Bereich (r_{long}) als Nachbarschaft bezeichnet. Anders gesprochen, kann sich ein Teilchen im Zeitintervall $[t', t' + \Delta t]$ nur dann

¹¹Ein reines LJ-Fluid besteht aus Punktteilchen, die ausschließlich mit dem LJ-Potential miteinander wechselwirken.

¹²Gültigkeit besitzt diese Annahme in homogenen Simulationssystemen, die keine stark voneinander getrennten Bereiche, wie beispielsweise Grenzgebiete zwischen Flüssigkeiten und Oberflächen aufweisen.

im Bereich des Abschneideradius aufhalten, wenn es zuvor innerhalb der Nachbarschaft lag. Durch die Speicherung der Nachbarschaftsbeziehungen ist demnach bekannt, zwischen welchen Teilchen Kräfte bzw. Potentiale zu berechnen sind. Erst zum Zeitpunkt $t = t' + \Delta t$ muss die Nachbarschaftsliste erneuert werden. Es sei angemerkt, dass die explizite Bezeichnung des vorgestellten Algorithmus Verlet-Liste lautet. Informationen zu alternativen Ansätzen und der technischen Umsetzung sind in [86, 87, 102] zu finden.

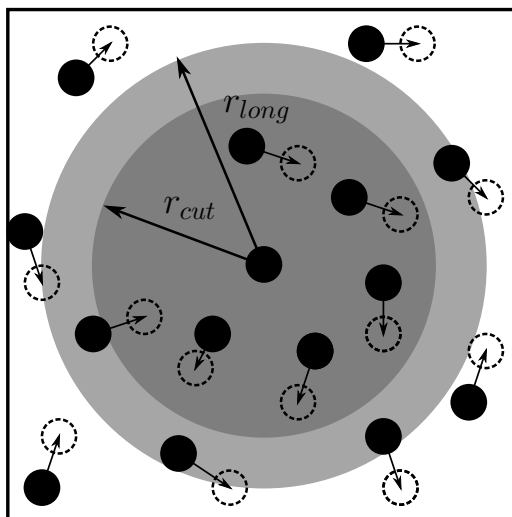


Abbildung 3.7: Die Abbildung verdeutlicht das Prinzip der Nachbarschaftsliste. Durch den Radius r_{long} wird die Nachbarschaft des zentralen Teilchens definiert. Es ist angedeutet, dass sich nur Teilchen mit einer Nachbarschaftsbeziehung im nächsten Zeitschritt innerhalb von r_{cut} befinden können.

Obwohl die Verwendung von Nachbarschaftslisten die absolute Zahl der zu berechnenden Wechselwirkungen senkt, bleibt die generelle Ordnung in Form der quadratischen Abhängigkeit von der Teilchenzahl erhalten. Abhilfe schafft die sogenannte Linked-Cell-Methode, bei welcher das Simulationssystem in Subsysteme unterteilt wird. Dabei ist es wichtig, zu beachten, dass der Durchmesser dieser Subsysteme den gewählten Abschneideradius r_{cut} übersteigen muss. Anschließend wird jedes Atom einem Subsystem zugeordnet. In der Folge sind Wechselwirkungen lediglich zwischen Atomen benachbarter Subsysteme zu berechnen, da andernfalls der Abstand per Konstruktion größer als der zugehörige Abschneideradius ist. Dadurch sinkt die bestimmende Ordnung in Bezug auf die insgesamt zu berechnenden Wechselwirkungen ab und ist näherungsweise linear in der Gesamtzahl der zu berücksichtigenden Atome N . Es sei angemerkt, dass die Linked-Cell-Methode unter anderem dazu verwendet werden kann, das Erzeugen von Nachbarschaftslisten signifikant zu beschleunigen. Für detaillierte Informationen zur technischen Umsetzung sei auf das Handbuch von GROMACS [87] (Stichwort Domain Decomposition) sowie [86] verwiesen.

3.1.6 Randbedingungen beim Modellieren atomarer Systeme

Computersimulationen molekularer Systeme haben, im Vergleich zu Experimenten, einen besonderen Nachteil. Aufgrund endlicher Rechnerkapazitäten sind Teilchenzahl und dementsprechend das Volumen der Simulationsbox eingeschränkt und liegen weit unter den Größenordnungen eines Experiments. Das hat zur Folge, dass unerwünschte Randeffekte einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Resultate nehmen. Diese Problematik kann jedoch umgangen werden, indem das Simulationsvolumen mittels periodischer Randbedingungen künstlich ausgedehnt wird.

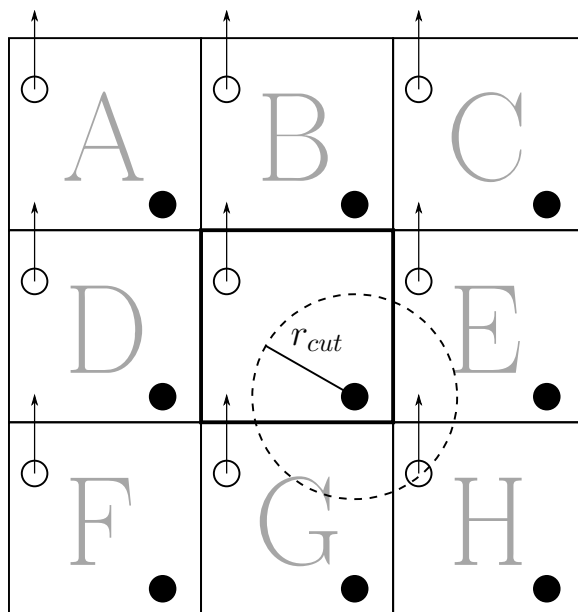


Abbildung 3.8: Die Abbildung zeigt ein zweidimensionales Simulationsvolumen, eingebettet in seine, durch periodische Randbedingungen hervorgerufenen, virtuellen Bilder (A-H). Darin befinden sich 2 Teilchen, wobei um eines der Abschneideradius eingezeichnet ist. Die Darstellung ist eine Kombination der in [86] und [88] verwendeten Darstellungsweisen.

Die Idee periodischer Randbedingungen ist die, dass in unendlich vielen benachbarten Volumina zum eigentlichen Simulationsvolumen dieselben Vorgänge ablaufen. Diese Annahme hat zur Folge, dass ein Objekt, welches das Simulationsvolumen auf einer Seite verlässt, es auf der gegenüberliegenden Seite wieder betritt (vgl. Abbildung 3.8). Durch die periodischen Bilder des Simulationssystems ist es jedoch notwendig, die Abstandsberechnungen anzupassen. Zu diesem Zweck wird die sogenannte Minimum-Image-Konvention verwendet [88], die sicherstellt, dass die Teilchen des Systems immer mit dem Teilchen oder entsprechenden periodischen Bild eines Teilchens wechselwirken, welches den kleinsten Abstand zu ihnen aufweist. Im Hinblick auf den Abstand der gefüllt und ungefüllt gekennzeichneten Teilchen in Abbildung 3.8 ist demnach das periodische Bild des ungefüllt gekennzeichneten Teilchens aus dem System H zu verwenden. Es ist zudem darauf zu achten, dass der Abschneideradius niemals größer als die halbe Länge der Simulationsbox gewählt wird, da andernfalls Wechselwirkungen zwischen Teilchen und ihren periodischen Bildern berücksichtigt würden.

Angemerkt sei, dass es möglich ist, periodische Randbedingungen nur in ausgewählten Richtungen zu verwenden. Für sämtliche in dieser Arbeit simulierten Systeme gelten jedoch periodische Randbedingungen in allen drei Raumdimensionen.

3.2 Der Kraftmesser

Nachdem in Kapitel 1.3 herausgearbeitet wurde, warum die Untersuchung des Kontaktmodells als vielversprechend bzw. sinnvoll erachtet wird, gilt es die technische Umsetzung der Messung des Kraft-Abstand-Verhaltens auszuarbeiten. Die Funktion des hierfür verwendeten Kraftmessers wird anhand der Abbildungen 3.9a-3.9f verdeutlicht. Zur Veranschaulichung soll die Kraft zwischen Teilchen A und B bestimmt werden, wobei A unbeweglich ist. C bezeichnet ein virtuelles Teilchen, welches mit Teilchen B über eine mechanische Feder (harmonisches Potential) verbunden ist, ansonsten jedoch mit keinem weiteren Partikel im System wechselwirkt. Im oberen Teil der Abbildungen sind die zugehörigen Kraftkurven skizziert. Die Wechselwirkung zwischen A und B entspricht der zweier Lennard-Jones (LJ)-Punktteilchen und ist rot

gekennzeichnet. Das lineare Federpotential ist hingegen in schwarz gekennzeichnet. Ziel ist es, die Wechselwirkung zwischen Partikel A und B durch die Bewegung der Feder abzutasten und zu bestimmen. Daher ist neben den Kraftkurven anhand einzelner Datenpunkte festgehalten, welche Kraft F_{BC} Partikel B zu den gezeigten Abständen durch die Feder erfährt.

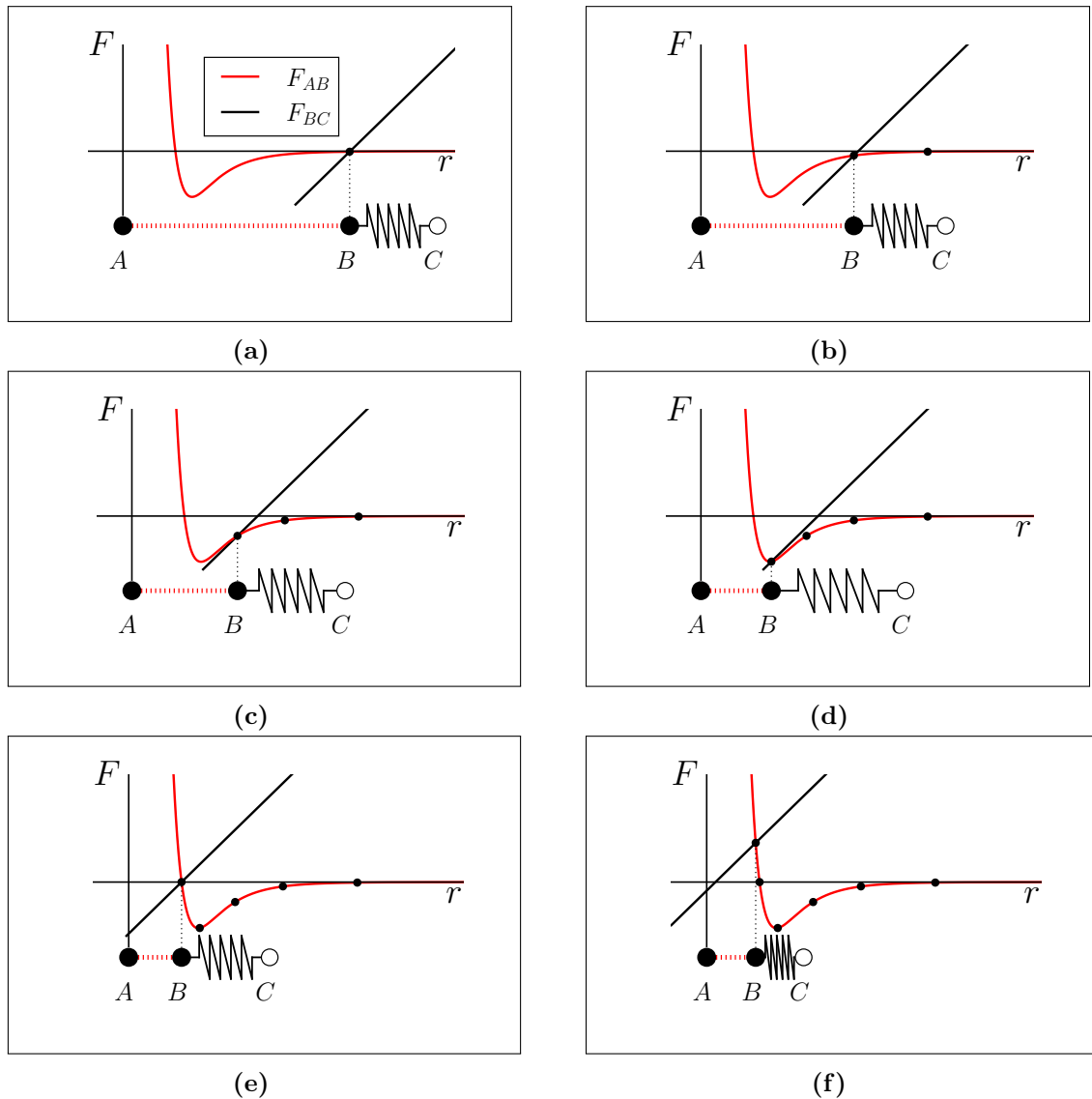


Abbildung 3.9: Die Abbildungen 3.9a-3.9f skizzieren die Funktionsweise des Kraftmessers. Gemessen wird die Kraft zwischen beweglichem Teilchen A und fixiertem Teilchen B . Mit C wird ein virtuelles Teilchen bezeichnet, welches die Kraftmessung steuert. In der Kraft-Abstand-Ebene ist zum einen in Rot die exakte Wechselwirkung zwischen Partikel A und B , und zum anderen in Schwarz der lineare Kraftverlauf des Kraftmessers gezeigt. Weitere Details sind dem Text zu entnehmen.

Zu Beginn sind A und B so weit voneinander entfernt, dass $F_{AB} = 0$ gilt und sich Partikel B im Nulldurchgang der Federkraft befindet (3.9a). Die Feder ist entspannt. Im nächsten Schritt (3.9b) wird das virtuelle Partikel mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, was gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Federkraftkurve ist. Durch diese Verschiebung wird auch Partikel B in Bewegung versetzt. So lange weiterhin $F_{AB} = 0$ gilt, verbleibt Partikel B am Ort des Nulldurchgangs der Federkraft ($F_{BC} = 0$). Der Abstand zwischen A und B wird sukzessive verkleinert (3.9c-3.9e), sodass Teilchen B beginnt, eine anziehende Kraft $F_{AB} \neq 0$

zu spüren. Ein freies Teilchen B würde eine entsprechende Beschleunigung erfahren, was in diesem Fall durch eine Streckung der Feder kompensiert wird. Es gilt $F_{BC} = F_{AB}$. Durch die weitere Bewegung des virtuellen Partikels wird der gesamte Kraftverlauf F_{AB} abgetastet (gekennzeichnet durch die eingetragenen Messwerte von Partikel B). Auch für sehr kleine Abstände, bei denen sich die beiden Teilchen abstoßen (3.9f), funktioniert die Kraftmessung. Der einzige resultierende Unterschied ist, dass die Feder von Streckung in Stauchung übergeht.

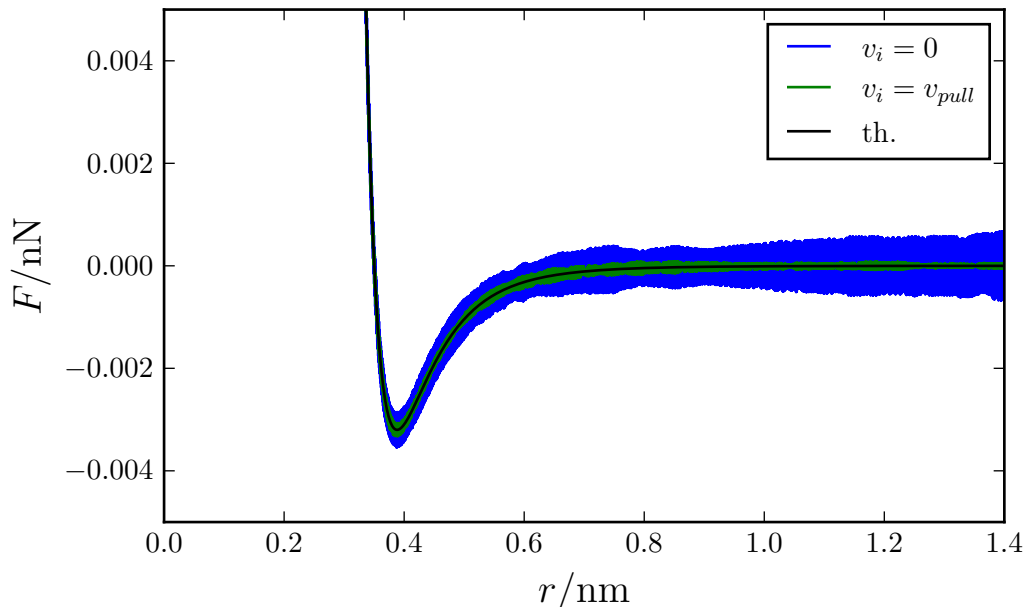


Abbildung 3.10: Die Abbildung zeigt die Ergebnisse des Kraftmessers für zwei Lennard-Jones-Teilchen (Sauerstoff). Dabei wird unterschieden in den Fall, in dem analog zu Abbildung 3.11 Atom B eine Startgeschwindigkeit $v_0 = v_{pull}$ erhält und in den anderen Fall, bei dem $v_0 = 0$ gilt. Das richtige (gewünschte) Ergebnis ist durch Differentiation von Gleichung (3.1.34) bestimmt. Die verwendeten Simulationsparameter sind:

$$\Delta t = 10^{-3} \text{ ps} \quad v_{pull} = 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1} \quad k_{pull} = 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^2$$

Die Einführung eines virtuellen Partikels dient letztlich allein zur Veranschaulichung der verwendeten Messmethode. Aus theoretischer Sicht genügt die Vorstellung, dass Partikel B sich in einem beweglichen harmonischen Potential (siehe Abbildung 3.11) befindet. Aus dieser Perspektive ist der Nulldurchgang des zugehörigen Kraftverlaufs mit der Position des Kraftmessers zu identifizieren. In der Simulation wird die Kraftmessung durch die Bewegung des Kraftmessers gesteuert. Diese Bewegung überträgt sich, wie die Abbildungen 3.9a-3.9f verdeutlichen, über das Federpotential auf Partikel B . Es ist jedoch mitnichten der Fall, dass Kraftmesser und Partikel den selben Weg zurücklegen. Besonders deutlich kommt dieser Zusammenhang im Schritt von Abbildung 3.9e nach 3.9f zur Geltung. Während die Bewegung von Partikel B sehr klein ausfällt, durchläuft der Kraftmesser, gemessen am Nulldurchgang des Kraftverlaufs, eine deutlich größere Distanz. Im Hinblick auf die im Verlauf des Kapitels genauer diskutierten zyklischen Kraftmessungen ist es daher zwingend notwendig, zwischen der vorgegebenen Amplitude des Kraftmessers (u_{pull}) und der resultierenden Bewegung des verbundenen Partikels zu unterscheiden. Letztere hängt, neben der Amplitude, von der Stärke des Kraftmessers (Federkonstante k_{pull}) sowie dem lokalen Verlauf der gemessenen Wechselwirkungen ab. Das zeigt insbesondere der Schritt von Abbildung 3.9a nach Abbildung 3.9b, bei dem die Bewegung von Kraftmesser und Partikel nahezu übereinstimmen. Den entschei-

denden Unterschied zum zuvor aufgeführten Beispiel, bei dem sich eine deutliche Differenz zwischen den beiden Bewegungen ergibt, liefert die verschwindende Wechselwirkung zwischen den Partikeln $F_{AB} = 0$. Im Hinblick auf den Vergleich mit dem Experiment ist neben der Unterscheidung der Bewegungsamplituden eine weitere wichtige Erkenntnis hervorzuheben. Das experimentelle Analogon zu der hier durchgeführten Kraftmessung stellt die in Kapitel 2.6 vorgestellte dynamisch-mechanische Analyse (DMA) dar. Zusammengefasst geht es dabei um die zyklische Deformation einer Materialprobe, wobei die Beziehung zwischen Deformation und externer Kraft (bzw. Spannung) betrachtet wird. Bezüglich der Durchführung existiert die Möglichkeit, eine feste Deformationsamplitude oder eine feste Kraftamplitude vorzugeben. Aus theoretischer Sicht kann der für die Simulation vorgestellte Kraftmesser ebenfalls für beide Messmethoden verwendet werden. Aufgrund technischer Bedingungen, verursacht durch die verwendete Simulationssoftware GROMACS, ist es in den Simulationen jedoch lediglich möglich, den Kraftmesser um eine feste Amplitude u_{pull} zu verschieben. Vor dem Hintergrund, dass der Kraftmesser letztlich nichts anderes als ein bewegliches harmonisches Potential darstellt, entspricht diese feste Bewegungsamplitude einer konstanten Kraft, mit welcher der Kraftmesser auf das verbundene Partikel einwirkt. Im Kontext der DMA basieren daher alle in dieser Arbeit durchgeführten Kraftmessungen auf einer konstanten Kraftamplitude. Im Rahmen der standardmäßig verwendeten Federstärke $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ und Bewegungsamplitude des Kraftmessers $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$ ergibt sich somit für die Kraftamplitude ein Wert von 175 nN. Da die Geschwindigkeit des Kraftmessers v_{pull} während der Simulation ebenfalls nicht angepasst werden kann, ist es nicht möglich, eine, der DMA-entsprechende, sinusförmige Bewegung des Kraftmessers zu realisieren. Periodische Bewegungen werden entsprechend durch Simulationen mit gleicher Schrittzahl und konstanter Zuggeschwindigkeit, jedoch alternierendem Vorzeichen $\pm v_{pull}$, erreicht.

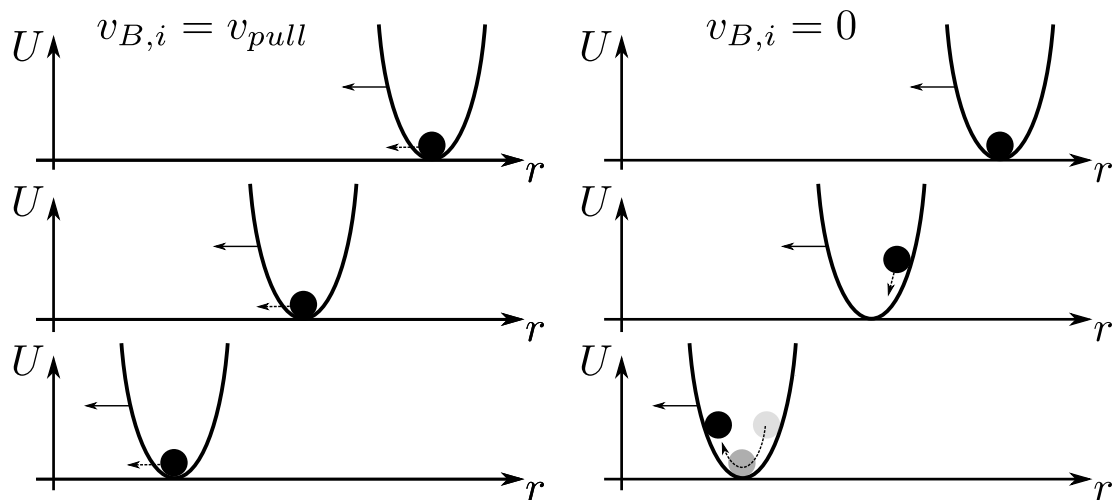


Abbildung 3.11: Die Abbildung zeigt die Bewegung von Teilchen B (vgl. Abbildungen 3.9a-3.9f) innerhalb des harmonischen Federpotentials. Im ersten Fall (linke Seite) erhält Teilchen B eine Startgeschwindigkeit $v_{B,i} = v_{pull}$ und bewegt sich mit dem Potentialminimum. Im zweiten Fall (rechte Seite) erhält Teilchen B keine Startgeschwindigkeit, was, neben der gewünschten Bewegung, zu einer Schwingung um die Ruhelage bzw. das Minimum des Potentials führt.

Die bisherigen Überlegungen gehen davon aus, dass sich das in Abbildung 3.9 gezeigte drei-Teilchen-System A, B, C zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Eine Beispielmessung an zwei LJ-Punktteilchen (Sauerstoff) zeigt jedoch, dass diese Bedingung, insbesondere für die Messung im Vakuum, nicht zwangsweise erfüllt ist. In Abbildung 3.10 sind zwei

gemessene Kraftkurven im Vergleich zum exakten Ergebnis (analytische Differentiation des LJ-Potentials, Gleichung (3.1.34)) aufgetragen. Der blau gekennzeichnete Verlauf zeigt das Resultat einer Messung, die dem oben erklärten Ablauf exakt folgt. Die Daten weisen einen hohen Rauschanteil auf. Grund hierfür ist, dass Teilchen B eine gewisse Zeit benötigt, um auf die Bewegung der Feder zu reagieren. Der kritische Zeitpunkt ist hierbei der Start der Messung, bei dem die Geschwindigkeit des virtuellen Partikels von null auf v_{pull} erhöht wird. Das verdeutlicht insbesondere der Vergleich zu dem in grün gezeigten Ergebnis, für dessen Messung Partikel B ebenfalls eine Startgeschwindigkeit in Höhe der Geschwindigkeit v_{pull} des virtuellen Partikels C zugewiesen wird. Ein deutliches Absinken des Rauschanteils ist die Folge. Ein Erklärungsansatz für den zugrundeliegenden Mechanismus ist in Abbildung 3.11 gegeben. Zur Vereinfachung wird hier jedoch, abweichend zu der bisher gewählten Darstellungsweise, die Federwechselwirkung in der Potentialform (harmonisches Potential) gezeigt.

Die Anwendung des Kraftmessers auf Nicht-Punktteilchen ist deutlich komplizierter. Für die in dieser Arbeit angestrebten Kraftmessungen wird zunächst festgelegt, dass die Feder an den Schwerpunkt der Sauerstoff-Atome des rechten Partikels koppelt. Die Untersuchungen der Geschwindigkeitsverteilungen zeigen, dass die starr verbundenen Silizium-Atome des rechten Partikels direkt auf die Bewegung der Sauerstoff-Atome reagieren. Die gewählte Ankopplung wird somit als hinreichend betrachtet. Da die Wasserstoffe der Silica-Partikel frei beweglich bleiben, ist die Wahl einer Startgeschwindigkeit zur Unterdrückung von Schwingungen diffiziler als im Fall der Punktteilchen. Die Untersuchungen ergeben, dass die Wahl $v_0 = 0.75 \cdot v_{pull}$ für Zuggeschwindigkeiten im Bereich $v_{pull} = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ bis $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ in einem minimalen Rauschanteil resultiert. Im Gegensatz zu den Messungen im Vakuum spielt die Startgeschwindigkeit im vollständigen Kontaktmodell (Silica-Partikel in Polymer) nur eine sehr untergeordnete Rolle, da Schwingungen der Partikel durch das umliegende Polymer gedämpft werden.

Die in Abbildungen 3.10 gezeigten Ergebnisse könnten auch durch Messung und anschließende Differentiation der potentiellen Energie (zwischen Teilchen A und B) bestimmt werden, was im Vergleich deutlich einfacher durchzuführen wäre. Den ausschlaggebenden Grund für die Notwendigkeit einer Kraftmessung liefern die Polymere, die Bestandteil des finalen Systems sind. Sie fügen der Summe aller Wechselwirkungen entropische Anteile (vgl. Kapitel 2.1) hinzu, die durch die Messung der potentiellen Energie nicht berücksichtigt würden. Die Alternative wäre die Bestimmung der freien Energie, was jedoch im Vergleich zu dem präsentierten Kraftmesser nicht weniger Aufwand erfordert. Zudem hat der Kraftmesser einen weiteren Vorteil, der im Zusammenhang mit der Einordnung des Kontaktmodells deutlich wird.

In Abbildung 3.12 ist gezeigt, wie der Ausschnitt eines Füllstoffnetzwerks (einzelner Strang) als Summe von Füllstoff-Füllstoff-Kontakten (Kontaktmodelle) abstrahiert werden kann. Eine derartige Sichtweise beantwortet die Frage darauf, wie die Bewegung der Partikel (im Kontaktmodell reduziert auf die Bewegung eines Partikels) in realen Systemen verursacht wird. Es sind die benachbarten Kontakte, welche die Verschiebung verursachen¹³. Ein reales System stellt sich demnach als Summe von Kontakten dar, deren individuelle Deformation von der Anordnung und Art der Nachbarkontakte abhängt. Mit dem Terminus Nachbarkontakt sind jedoch nicht nur die Füllstoff-Füllstoff-Kontakte gemeint, sondern ebenfalls Füllstoff-Gummi-Kontakte, die jedoch der Übersicht halber in Abbildung 3.12 nicht aufgeführt sind. Im Hinblick auf das einzelne Kontaktmodell repräsentiert die gewählte Federstärke des Kraftmessers den Einfluss der Umgebung. Eine exakte Beschreibung müsste hingegen die Feder durch eine Linearkombination des Kraft-Abstand-Verhaltens des Kontaktmodells selbst ersetzen. Dies würde jedoch, beispielsweise durch die implizierte Temperaturabhängigkeit des

¹³Es sei angemerkt, dass CGM-Simulationen, wie beispielsweise in [13, 14] exakt auf einer derartigen Abstraktion basieren.

Kraftmessers, einen deutlichen Mehraufwand beinhalten. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich reine Federpotentiale verwendet, wobei der Einfluss der Federstärke genauer untersucht wird.

Neben den aufgeführten Vorteilen birgt die Verwendung des Kraftmessers, insbesondere im Vergleich zu Messungen der freien Energie, ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Nachteil. Anhand der verwendeten Methode kann ausschließlich die gesamte Kraft zwischen den beiden Silica-Partikeln bestimmt werden. Eine Aufschlüsselung und Zuordnung der unterschiedlichen Anteile des Systems ist nicht möglich.

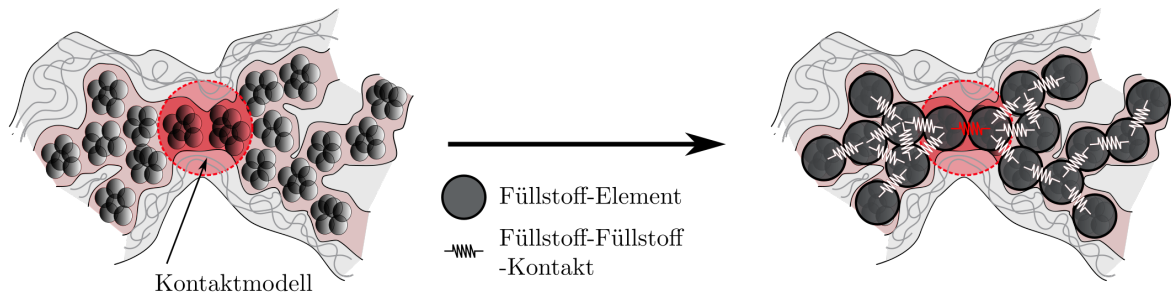


Abbildung 3.12: Einordnung des Kontaktmodells in einen Füllstoffstrang. Die linke Seite der Abbildung zeigt, wie das Kontaktmodell in den in Abbildung 1.1 skizzierten Füllstoffstrang einzuordnen ist. Der Schritt zur rechten Seite beinhaltet eine Vereinfachung bzw. Vergrößerung (Coarse-Graining), welche die Füllstoff-Aggregate zu sogenannten Füllstoff-Elementen zusammenfasst. Mithilfe von Federn ist skizziert, dass der gesamte Füllstoffstrang als Summe vieler Füllstoff-Füllstoff-Kontakte, die letztlich ebenfalls Kontaktmodelle darstellen, anzusehen ist. Die Deformation in einem einzelnen Kontakt, wie sie in dieser Arbeit untersucht wird, geht dabei auf die Deformation der benachbarten Kontakte zurück.

3.2.1 Auswertung einer Kraftmessung

Die meisten der in Kapitel 5 und 6 durchgeführten Analysen basieren auf Kraftmessungen zwischen Silica-Partikeln. Sowohl die Messungen selbst, als auch die zugehörigen Auswertungen zum Erzeugen einer Kraftkurve beinhalten eine Vielzahl an festgelegten Vorgehensweisen und Randbedingungen. Sie werden im Folgenden vorgestellt und erläutert. Um die schrittweise Abfolge während der Kraftmessungen zu veranschaulichen, wird auf Abbildungen 3.9a-3.9f zurückgegriffen. Da sich die in besagten Abbildungen skizzierte Kraftkurve qualitativ kaum von den Kraftkurven ausgedehnter Silica-Partikel im Vakuum (vgl. Abbildung 5.1) unterscheidet, ist eine solche Vorgehensweise naheliegend. Für Simulationssysteme mit Silica-Partikel in Polymer ist in Bezug auf die Abfolge der Kraftmessungen keine zusätzliche Unterscheidung notwendig.

Vor der Kraftmessung befinden sich die Partikel im Gleichgewichtsabstand, bei dem die gegenseitigen Kräfte verschwinden (Abbildung 3.9e). Sofern es sich um ein System mit Polymeren handelt, wurden die Partikel während der Polymerisation an diesem Abstand fixiert. Da die Polymere um die fixierte Partikelkonfiguration herum entstehen, bleibt der zu Beginn gewählte Abstand nahezu vollständig erhalten. Die Anbindung von Silanen und das Vernetzen mit Schwefelbrücken kann diesbezüglich zu leichten Abweichungen führen¹⁴. Im nächsten

¹⁴Es sei angemerkt, dass die Wahl des zu Beginn festgelegten Partikelabstands die Startkonfiguration entscheidend beeinflusst, da sie die Menge des zwischen den Partikeln befindlichen Polymers festlegt.

Schritt wird der Kraftmesser mit dem rechten Partikel verbunden. Die nachfolgende Verschiebung des virtuellen Partikels bewegt das rechte Partikel auf das linke Partikel zu, sodass die gegenseitige Wechselwirkung abstoßend ist (Abbildung 3.9f). Von diesem Punkt ausgehend, findet die Kraftmessung statt, indem der Kraftmesser eine feste Anzahl (im Normalfall sechs) Dehnungszyklen bzw. Messzyklen mit fester Amplitude u_{pull} und konstanter Geschwindigkeit v_{pull} durchläuft. Als Dehnungszyklus, Messzyklus oder Durchlauf wird im Folgenden die Hintereinanderausführung von einmaligem Öffnen (separieren der Partikel, Durchlaufen der Abbildungen von 3.9f nach 3.9a) und Schließen (aufeinander zubewegen der Partikel, Durchlaufen der Abbildungen von 3.9a nach 3.9f) des Kontakts bezeichnet. Während der einzelnen Messzyklen i werden Datensätze

$$\left\{ F_i^{(\alpha)}(t) ; r_i^{(\alpha)}(t) \right\} \quad (3.2.1)$$

bestimmt. Eine Unterscheidung der beiden Messrichtungen, Öffnen und Schließen, ist durch $\alpha = +$ und $\alpha = -$ gegeben. Die Abstandsvariable r ist definiert durch den Abstand der Partikelschwerpunkte (Sauerstoffe), wobei zusätzlich der Durchmesser D der Partikel subtrahiert wird. Damit würden die Oberflächen der Partikel bei $r = 0.0$ nm idealerweise in Kontakt miteinander liegen, was jedoch aufgrund der molekularen Struktur der Partikel nicht immer eindeutig der Fall ist.

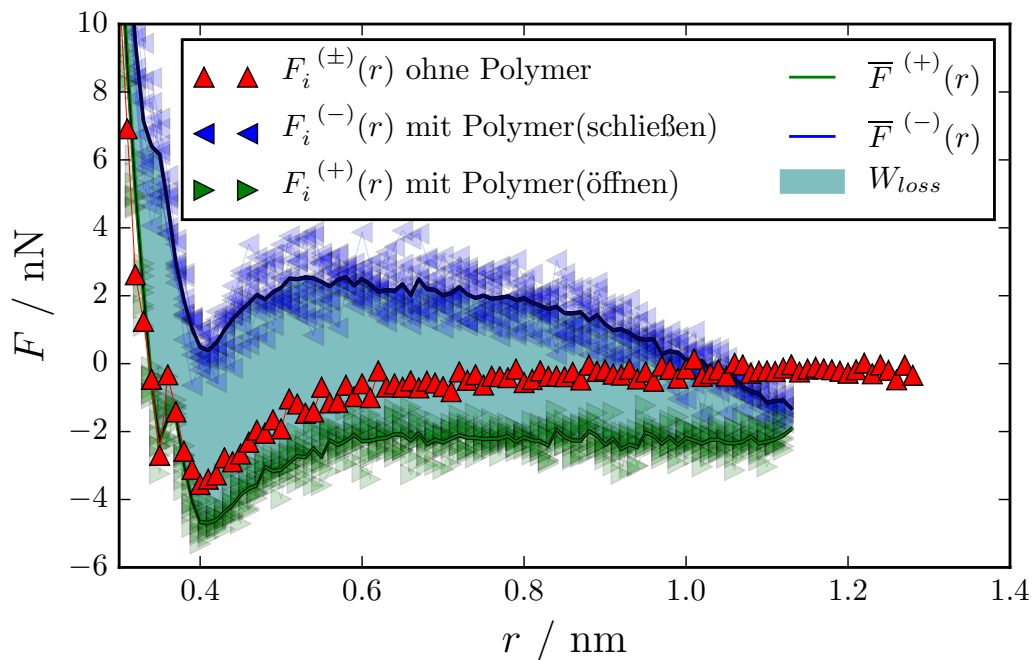


Abbildung 3.13: Beispiele für Kraftkurven. Die Ergebnisse von fünf hintereinander ausgeführten Kraftmessungen zwischen zwei Silica-Partikeln mit umliegendem Polymer sind in grün (öffnen) und blau (schließen) gezeigt. Die durchgezogenen Linien der entsprechenden Farben sind die Mittelwerte über die 5 Messzyklen. In rot sind die Ergebnisse einer Kraftmessung ohne Polymer gezeigt, die keine Richtungsabhängigkeit aufweisen.

Dass die Unterscheidung bezüglich der Bewegungsrichtung des Kraftmessers durchaus sinnvoll ist, zeigt Abbildung 3.13. Die Öffnungs- und Schließvorgänge des Kontakts verlaufen auf unterschiedlichen Pfaden in der F - r -Ebene, während eine derartige Aufspaltung für ein System ohne Polymer nicht zu beobachten ist. Da es an dieser Stelle lediglich darum geht,

dem Leser eine generelle Vorstellung der Datenauswertung zu vermitteln, spielen die genauen Details der Simulation keine Rolle. Für weitere Untersuchungen werden zunächst die Mittelwerte über die Kräfte aller Messzyklen n , separiert in Öffnungs- und Schließvorgänge ($\alpha = \pm$), berechnet:

$$\bar{F}^{(\alpha)}(r') = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_t F_i^{(\alpha)}(t) \cdot \delta(r_i^{(\alpha)}(t) - r')}{\sum_{i=1}^n \sum_t \delta(r_i^{(\alpha)}(t) - r')}. \quad (3.2.2)$$

Dabei bezeichnet $\delta(r)$ die Delta-Distribution. Es gilt anzumerken, dass die Bedingung $r' = r_i^{(\alpha)}(t)$ im Hinblick auf reale Datensätze nicht praktikabel ist. Somit besteht die tatsächliche Vorgehensweise in der Bildung eines Histogramms $r' \rightarrow [r' - dr, r' + dr]$ ($dr = 0.005 \text{ nm}$). Für den in Abbildung 3.13 gezeigten Beispieldatensatz sind die resultierenden Mittelwerte in Form von durchgezogene Linien eingezeichnet. Die zu den Mittelwerten $\bar{F}^{(\alpha)}$ korrespondierenden Standardabweichungen liefern eine Abschätzung der auftretenden Fluktuationen. Der im Folgenden verwendete Ausdruck $\sigma^{(\alpha)}(r)$ bezeichnet die angesprochenen Standardabweichungen dividiert durch den zusätzlichen Faktor $\sqrt{n-1}$. Aus Gründen der Übersicht wird in den meisten Abbildungen auf die explizite Angabe der Fluktuationen, in Form von Fehlerbalken, verzichtet.

Da die Öffnungs- und Schließvorgänge des Kontakts auf unterschiedlichen Pfaden in der F - r -Ebene verlaufen, ergibt sich eine Hysterese, deren Ursprung in Kapitel 5.2.2 genauer untersucht wird. An dieser Stelle ist es lediglich wichtig, anzumerken, dass ihr Wert durch

$$W_{loss} = \int_{-} \bar{F}^{(-)}(r) dr + \int_{+} \bar{F}^{(+)}(r) dr \quad (3.2.3)$$

bestimmt ist. Gleichzeitig wird der maximal (W_{loss}^{+}) bzw. minimal (W_{loss}^{-}) erreichbare Wert der Hysterese, welcher durch Kombination der Kraftkurven mit den Fluktuationen möglich ist

$$W_{loss}^{\pm} = \int_{-} \left[\bar{F}^{(-)}(r) \pm \sigma^{(-)}(r) \right] dr + \int_{+} \left[\bar{F}^{(+)}(r) \mp \sigma^{(+)}(r) \right] dr, \quad (3.2.4)$$

bestimmt. Vereinfacht gesprochen, kann durch Addition und Subtraktion der Schwankungsbreiten von bzw. zu den Mittelwertskurven ein äußeres und ein inneres geschlossenes Pfadintegral über den Verlust berechnet werden. Als Schwankungsbreite in Bezug auf den Wert der Hysterese wird im weiteren Verlauf der Arbeit $\pm W_{loss}^{+}$ bzw. $W_{loss} \pm W_{loss}^{+}$ angegeben.

Neben der allgemeinen Vorgehensweise bei der Auswertung der Kraftkurven gibt es zwei Phänomene, die nicht unerwähnt bleiben sollen. Der erste Durchlauf der Kraftmessung besitzt eine Sonderstellung und wird daher von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Der Grund ist, dass sich die Resultate vom ersten zum zweiten Durchlauf signifikant in der Tiefe des Minimums (vgl. die Kraftverläufe 1. Öffnungszyklus und 2. Öffnungszyklus in Abbildung 3.14) unterscheiden. Ursache für dieses Verhalten ist die Abschirmung durch Polymerketten, die während des ersten Öffnungsvorgangs auftritt. Gleichzeitig kann es dazu kommen, dass Polymerketten während des Schließvorgangs des Kontakts (unabhängig von der Nummer des Durchlaufs) zwischen den Partikeln verbleiben. Dies äußert sich in einer starken Abstoßung, die, entsprechend der Größe eines Monomersegments, etwa 0.5 nm früher gegenüber der gewöhnlichen Abstoßung auftritt (vgl. die Kraftverläufe 1. Öffnungszyklus und Öffnungszyklus mit eingeschlossenem Polymer in Abbildung 3.14). Das Auftreten derartiger Sonderfälle hängt stark von der Komposition des simulierten Systems ab. Während Vernetzungen, wie das Anbinden der Silane und die Vernetzung mit Schwefel, die Wahrscheinlichkeit von eingeschlossenem Polymer senken, steigt die Zahl der beobachteten Fälle mit der Partikelgröße an. Die detaillierte Untersuchung dieses Verhaltens hat durchaus Relevanz in Bezug auf das

Verständnis der Vorgänge im Kontaktmodell, ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit. Daher werden die entsprechenden Datensätze von der Auswertung ausgeschlossen. Aussagen bezüglich der Häufigkeit, mit der derartige Effekte auftreten, sind in Kapitel 5.3.1 zu finden.

Alternativ zur Mittelwertbildung über nacheinander ausgeführte Kraftmessungen ist es auch möglich, über einzelne Messungen, die auf Basis unabhängiger Systeme erzeugt werden, zu mitteln. Die besagte Vorgehensweise wurde zu Beginn dieser Arbeit angewandt. Da die Präparation von unabhängigen Systemen jedoch unter anderem den Polymerisationsprozess beinhaltet, welcher mit einem enormen Zeitaufwand von bis zu zwei Wochen¹⁵ verbunden ist, wird im weiteren Verlauf ausschließlich auf die oben beschriebene Methode zurückgegriffen.

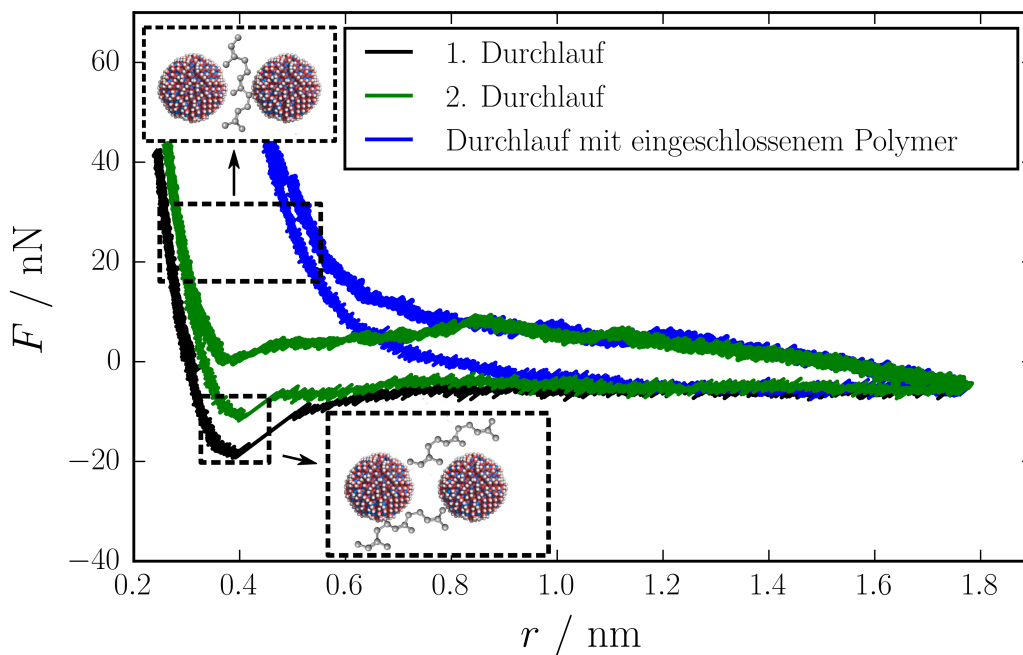


Abbildung 3.14: Spezialfälle der Kraftmessung, bedingt durch fließendes Polymer. Die Abbildung zeigt die Ergebnisse von Kraftmessungen einzelner Messzyklen. Hervorgehoben sind die Einflüsse von Polymerketten im direkten Kontaktbereich, die zum einen abschirmen und zum anderen das vollständige Schließen des Kontakts blockieren.

3.3 Technische Anmerkungen

In Kapitel 3 wurden ausgewählte Methoden und Vorgehensweisen, die zur Durchführung von MD-Simulationen benötigt werden, vorgestellt. Die Umsetzung all der angesprochenen Punkte in einem selbst entworfenen Programm ist eine sehr aufwändige und diffizile Aufgabe, was die Nutzung von bestehender Software zur logischen Konsequenz macht. Die Wahl des Programmpakets GROMACS beruht auf der Tatsache, dass auch die vorangegangenen Arbeiten [1, 2, 3, 25] mit selbiger angefertigt wurden. Von dieser Gegebenheit konnte insbesondere in der Einarbeitungsphase profitiert werden.

GROMACS weist ein hohes Maß an Funktionalität auf. Die laufende Entwicklung zeigt sich an den zugehörigen Veröffentlichungen [103] (1995), [104] (2001), [105] (2005), [91] (2008), [106] (2013), [107] (2015) und [92] (2015). Einen entscheidenden Nachteil stellt jedoch der Zugriff auf die inneren Abläufe und Routinen dar. Die Implementierung von eigenen Methoden ist

¹⁵Diese Zeitangabe bezieht sich auf die Verwendung von vier verknüpften AMD Opteron 6344 Prozessoren.

damit stark erschwert. Darüber hinaus führte die individuelle Erzeugung der an GROMACS übergebenen Input-Dateien zu einer Limitierung der Teilchenzahl auf 10^5 pro Simulation. Die zugrunde liegende Problematik ist auf die interne Zuweisung von GROMACS zurückzuführen, die speziell in Bezug auf die Polymerisation zu unüberbrückbaren Komplikationen führte. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die resultierende Limitierung der Teilchenzahl gleichermaßen die benötigte Simulationszeit auf ein annehmbares Niveau beschränkt. Die Möglichkeit immer größere Systeme untersuchen zu können, ist in der Theorie wünschenswert, kann jedoch in der Praxis durchaus hinderlich sein. Im Hinblick auf die Untersuchungen dieser Arbeit sieht der Autor die Beschränkung auf 10^5 Atome pro Simulation als unkritisch an. Für weiterführende Arbeiten sollte hingegen ein Wechsel der verwendeten Software angedacht werden. Einen potentiellen Kandidaten stellt das Softwarepaket LAMMPS [108, 109] dar. Neben dem vereinfachten Zugriff auf die internen Routinen sowie der Aufhebung der limitierten Teilchenzahl ist eine direkte Steuerung von LAMMPS über die ohnehin verwendete Programmiersprache Python [110] möglich.

KAPITEL 4

Aufbau des Kontaktmodells

Im folgenden Kapitel wird der Aufbau des Kontaktmodells, welches als Basis für die in Kapitel 5 durchgeführten MD-Simulationen dient, beschrieben. An erster Stelle steht jedoch die Vorstellung des Jump-in-Jump-out-Modells, welches die Struktur des Kontaktmodells motiviert und zudem historisch begründet. Die folgenden Unterkapitel thematisieren den expliziten Aufbau der einzelnen Komponenten des Simulationssystems wie z.B. Polyisopren (Kapitel 4.2-4.5). Zur Kontrolle werden charakteristische Kenngrößen (z.B. Dichten) der einzelnen Bestandteile des Systems bestimmt und, sofern möglich, mit Ergebnissen aus anderen wissenschaftlichen Quellen¹ verglichen. Eine Abfolge aller Schritte, anhand derer das Kontaktmodell konstruiert wird, ist im Anhang (Kapitel A.1) gegeben.

Ein wichtiger Punkt, der im Zusammenhang mit dem Aufbau des simulierten Systems angesprochen werden muss, betrifft den Konflikt zwischen simulativem Aufwand und Detailgrad im Hinblick auf die Abbildung der Realität. Die in dieser Arbeit simulierten Systeme können im Vergleich zu anderen MD-Simulationen als groß bezeichnet werden, wobei diese Aussage selbstverständlich relativ zur vorhandenen Computer-Infrastruktur zu verstehen ist. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Simulation von Kraftkurven, die mit realen Simulationszeiten von 4 – 10 Tagen zu verzeichnen sind. Der Aufbau einer zugehörigen Startkonfiguration nimmt nochmals 7 – 14 Tage in Anspruch, wobei diese für eine Vielzahl von Kraftmessungen verwendet werden kann. Es ist daher unumgänglich, die Diversität des Gesamtsystems an gewissen Stellen einzuschränken. Andernfalls wäre der Vielzahl an Simulationen, die für eine statistisch fundierte Aussage notwendig wären, nicht nachzukommen. Als Beispiel sei die Länge der Schwefelbrücken angeführt. Wie in der Literatur [111] beschrieben, bestehen Schwefelbrücken, die zur Vernetzung von Polyisopren verwendet werden, aus 1 – 8 Schwefelatomen. Je nach Längenverteilung nehmen sie unterschiedlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Demnach wäre es erforderlich, jede Simulation, die einen festen Anteil an Schwefel für die Vulkanisation beinhaltet, diverse Male zu wiederholen und dabei die Länge der verwendeten Schwefelbrücken zu variieren. Da es in dieser Arbeit jedoch um das Erlangen eines grundsätzlichen Verständnisses von derart komplexen Systemen geht, wird sich in Bezug auf das Beispiel der Vulkanisation auf 2-S-Brücken beschränkt. Ein weiteres Beispiel für derartige Einschränkungen stellt die Verwendung lediglich eines einzigen, jedoch repräsentativen Silantyps dar.

¹experimentellen und theoretischen Ursprungs

Trotz des angestrebten hohen Detailgrades bleibt das untersuchte System ein Modellsystem, dessen Bestandteile deutlich kleiner sind als in der Realität. Dieser Umstand hat Einfluss auf die beobachteten Eigenschaften des Systems und somit ebenfalls auf die Wahl bestimmter Parameter. Beispielsweise ist der hohe Füllgrad von 15 phr Schwefel die direkte Konsequenz der geringen Partikelgröße. Die Verwendung von experimentell gängigen Schwefelmengen hätte keinen Einfluss auf die Kraftkurven (vgl. Kapitel 4.3.2). Weitere Beispiele für derartige Anpassungen sind die Verdopplung der Oberflächenladung zur Verstärkung der Partikel-Partikel-Wechselwirkung und die Ausdehnung des untersuchten Temperaturbereichs auf bis zu $T = 800$ K.

4.1 Das Jump-in-Jump-out-Modell

Als Grundlage für die Erklärung des Payne-Effekts und das grundsätzliche Verhalten mechanischer Eigenschaften gefüllter Elastomere wird in dieser Arbeit die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung angesehen (vgl. Kapitel 2.8). Wie die in diesem Zusammenhang geläufigen Namen Speicher- und Verlustmodul suggerieren, muss es letztlich darum gehen, das Verhältnis von gespeicherter zu dissipierter Energie und die damit verbundenen molekularen Mechanismen (Verlustmechanismen) zu erklären. Einen ersten Vorschlag für einen solchen Verlustmechanismus, der gleichzeitig die Grundstruktur des Kontaktmodells begründet, liefert das in [24] postulierte Jump-in-Jump-out-Modell, welches im Folgenden vorgestellt wird.

In Abbildung 4.1a ist das molekulare Bild eines Kontakts innerhalb eines Füllstoffnetzwerks skizziert. Der Abstand zwischen den Aggregaten des Kontakts bzw. den Primärpartikeln wird mit r bezeichnet. Die Kraft zwischen diesen beiden Aggregaten wird auf zwei Anteile zurückgeführt. Der erste Anteil beinhaltet die direkte Partikel-Partikel-Wechselwirkung $f_{partikel}$, die sich als Summe der Wechselwirkungen aller Atome im Kontaktbereich ergibt. Sie ist abstoßend im Bereich sehr kleiner Abstände bzw. beim direkten Kontakt der starren Füllstoffpartikel. Bei größeren Abständen ergibt sich eine anziehende Wechselwirkung, die ähnlich der Lennard-Jones-Wechselwirkung ein charakteristisches Minimum aufweist und für große r gegen null konvergiert. Ursache der Anziehung können eine Vielzahl von nicht bindenden Wechselwirkungen, wie beispielsweise die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, Polymerbrücken oder generell Van-der-Waals-Wechselwirkungen sein. Für erste Abschätzungen wurde daher die Hamaker-Wechselwirkung [112] verwendet, was jedoch für die, an dieser Stelle qualitative Beschreibung des Mechanismus nicht notwendig ist. Wichtig ist, dass sich in jedem Fall ein Kraftverlauf von der in Abbildung 4.1b gezeigten Form, ähnlich dem Verlauf des LJ-Potentials, ergibt. Bedingt durch die elastischen Eigenschaften der umliegenden Elastomere wird eine zweite, lineare Kraft f_{matrix} (harmonisches Potential) hinzugefügt, sodass sich in Summe eine Schleife² im Kraftverlauf (durchgezogene Linie) ergibt. Ohne weitere Einwirkungen resultiert damit eine Gleichgewichtslage r_0 für die benachbarten Primärpartikel, sodass $f(r_0)_{partikel} + f_{matrix}(r_0) = 0$ gilt.

Durch externe Krafteinwirkung, beispielsweise hervorgerufen durch die Deformation zu einem festen Zeitpunkt im Experiment, wird dem System eine konstante Kraft f_{ex} hinzugefügt. Sie führt zu einer vertikalen Verschiebung der gesamten Kraftkurve. Je nach Betrachtungsweise ist es ebenfalls möglich, die zusätzliche externe Kraft als parallele Verschiebung der Abszisse zu interpretieren. In jedem Fall verändert sich die Ruhelage der Partikel gemäß $f(r_0)_{partikel} + f_{matrix}(r_0) = f_{ex}$. Sinkt die externe Kraft kontinuierlich, so wandert die Ruhelage zunächst bis zum Punkt A (Abbildung 4.1c). Da unterhalb dieses Punktes keine direkt benachbarte Ruhelage existiert, führt das Partikel bzw. die Ruhelage einen Sprung auf die rechte Seite der Kraftkurve aus, wo es dem Verlauf auf gewöhnliche Weise weiter folgt. Wird die externe Kraft ab einem bestimmten Zeitpunkt wieder verringert, sodass die Ruhelage mit

²Die Bezeichnung als Schleife resultiert aus der optischen Ähnlichkeit mit der Van-der-Waals-Schleife [93].

Punkt B zusammenfällt, führt das Partikel einen weiteren Sprung zurück auf den linken Bereich der Kraftkurve aus. Für $f_{ex} \rightarrow 0$ kehrt es in seine ursprüngliche Position zurück. Das Partikel folgt dem zyklischen Verlauf der externen Kraft, wobei es jedoch aufgrund der ausgeprägten Schleife der Kraftkurve zwei un stetige Sprungbewegungen vollführt. In Bezug auf später folgende Ergebnisse ist es wichtig, hervorzuheben, dass in diesem Modell der Sprung der Partikel während seines Ablaufs nicht vom System beeinflusst wird. Er verläuft frei. Zudem ist das Auftreten der Sprünge eng mit dem Auftreten einer Schleife in den Kraftkurven verbunden. Aus Sicht des Jump-in-Jump-out-Modells sind, ohne die charakteristische Abfolge von Minimum, Wendestelle und Maximum, keine Sprünge möglich.

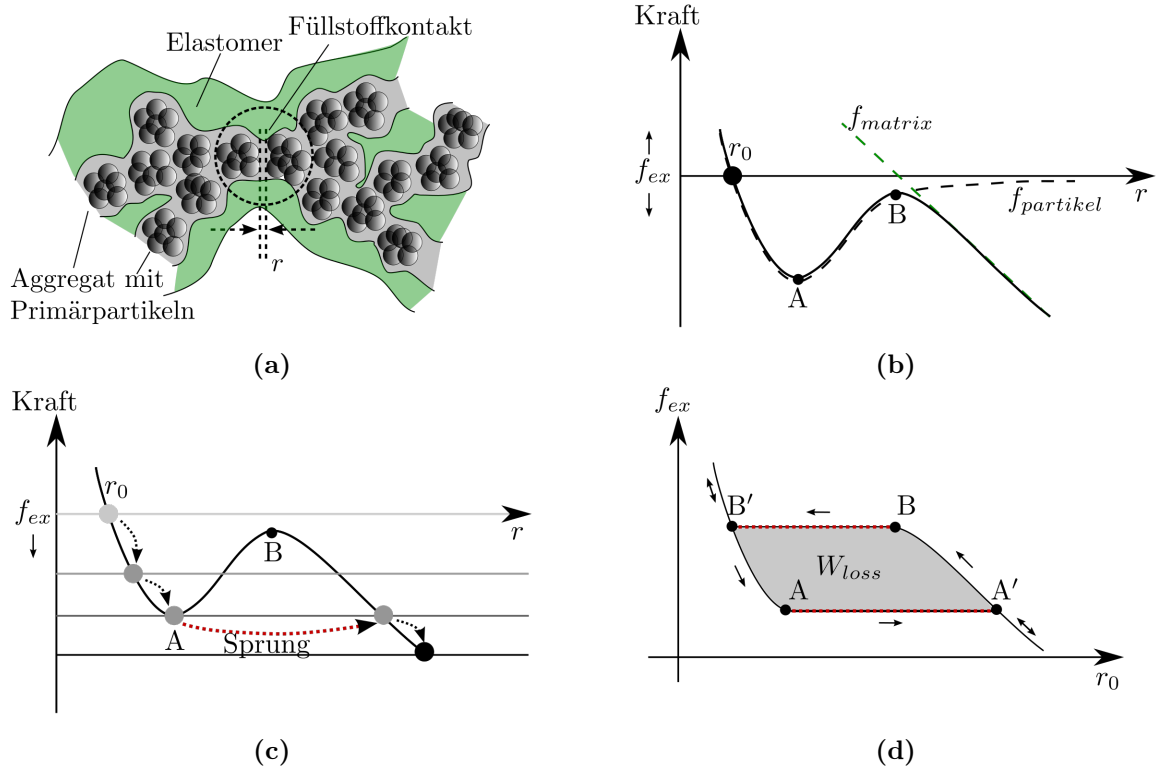


Abbildung 4.1: (a): Darstellung eines Füllstoffkontakts innerhalb eines Füllstoffnetzwerks. Die einzelnen Primärpartikel formen Aggregate, welche wiederum das Netzwerk bilden. Der Abstand der unmittelbar benachbarten Primärpartikel (auf benachbarten Aggregaten) im Kontakt wird mit r bezeichnet. (b): Verlauf der Wechselwirkungen im Kontakt (durchgezogene Linie), bestehend aus Partikel-Partikel-Wechselwirkung $f_{partikel}$ und elastischer Polymer-Matrix-Wechselwirkung f_{matrix} (gestrichelte Linien). (c): Verlauf der Ruhelage im Kontakt während einer zyklischen Änderung der externen Kraft. Die Bewegung des Partikels ist mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet, während un stetige Partikelsprünge rot hervorgehoben sind. (d): Verlauf der Ruhelage in Abhängigkeit der externen Kraft f_{ex} . Un stetige Partikelsprünge zwischen den Punkten A und A' bzw. B und B' sind rot hervorgehoben. Die grau schraffierte Fläche zeigt die Hysterese.

Die Identifikation der Sprünge mit einem Verlustmechanismus wird insbesondere bei Betrachtung der geschilderten Abfolge in der $f_{ext}-r_0$ -Ebene deutlich (Abbildung 4.1d). Der zyklische Verlauf der externen Kraft resultiert – durch die Sprünge von A nach A' und B nach B' – in einer Hysterese W_{loss} , welche die dissipierte Energie beinhaltet. Das Prinzip der Sprünge ist bereits aus anderen Bereichen der Physik bekannt. Beispielsweise in der Rasterkraftmikroskopie ist das adhäsionsbedingte Springen der Abtastspitze auf die Oberfläche des Substrats unter dem Begriff Jump-to-Contact bekannt [113, 114]. Darüber hinaus wird in der Biophysik ein

ähnlicher Mechanismus zur Beschreibung der Zelladhäsion [115] verwendet. Im Kontext der Beschreibung von Dissipation in gefüllten Elastomeren stellt der Jump-Mechanismus jedoch einen vollkommen neuen Ansatz dar, der in dieser Arbeit anhand von molekularen Simulationen des Kontaktmodells untersucht wird.

4.2 Polyisopren

Für die Simulation von cis-Polyisopren wird das von Harmandaris und Doxastakis entworfene Kraftfeld [116] verwendet. Es handelt sich hierbei um eine Weiterentwicklung des in [117] vorgestellten Kraftfelds für Polybutadien. Da Polyisopren den Hauptbestandteil des Simulationssystems ausmacht wird auf die Verifikation seiner Eigenschaften großes Gewicht gelegt.

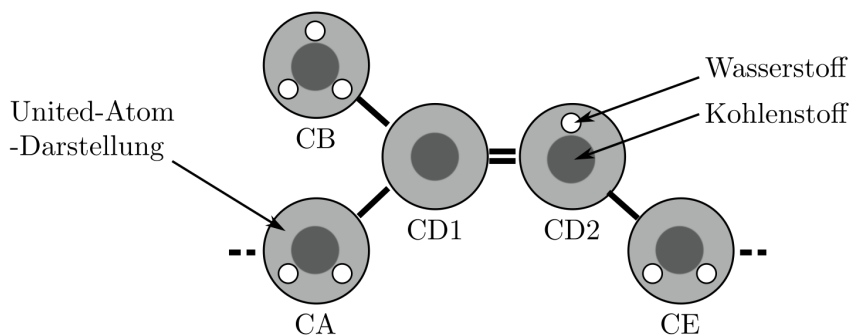


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt eine Monomereinheit des Polyisoprens. Der Unterschied zwischen einem detaillierten atomaren System und dem verwendeten United-Atom-Modell ist skizziert. Die aus [1] übernommene Zuordnung der Namen lauten: CA = CH₂ CB = CH₃ CD = C CE = CH₂, wobei die Struktur die Gleiche wie in [116] ist.

Bei dem verwendeten Kraftfeld handelt es sich um ein United-Atom-Modell (vgl. Kapitel 3.1.3). Somit werden die Wasserstoffe des Polyisoprens in der Simulation nicht explizit, sondern implizit über die Anpassung der Kraftfeldparameter der Kohlenstoffe berücksichtigt. Bevor auf einige notwendige Anpassungen der Kraftfeldparameter eingegangen wird, steht der Polymerisationsprozess im Fokus. Im Gegensatz zu der in [116] verwendeten bzw. in [118] vorgestellten End-Bridging-Methode wird der Ansatz aus [3] verwendet. Hierbei handelt es sich wiederum um eine Weiterentwicklung der Radical-Like-Polymerization aus [119].

4.2.1 Polymerisation von Polyisopren in der Simulation

Vor Beginn der Polymerisation wird das Simulationsvolumen mit Monomersegmenten gefüllt (Abbildung 4.3a). Hierzu werden diese auf die Knotenpunkte eines kubischen Gitters gesetzt. Anzumerken ist, dass es sich hierbei nicht um Isopren-Monomere handelt, sondern einzelne Monomersegmente des Polyisoprens verwendet werden. Demnach ist der Vergleich bzw. die Angleichung mit der experimentellen Isopren-Dichte nur bedingt sinnvoll. Zudem werden die Anfangs- und Endsegmente der erzeugten Polymere nicht von den restlichen Segmenten unterschieden. Bei der Länge der erzeugten Polymere sollte der dadurch hervorgerufene Effekt jedoch vernachlässigbar klein sein.

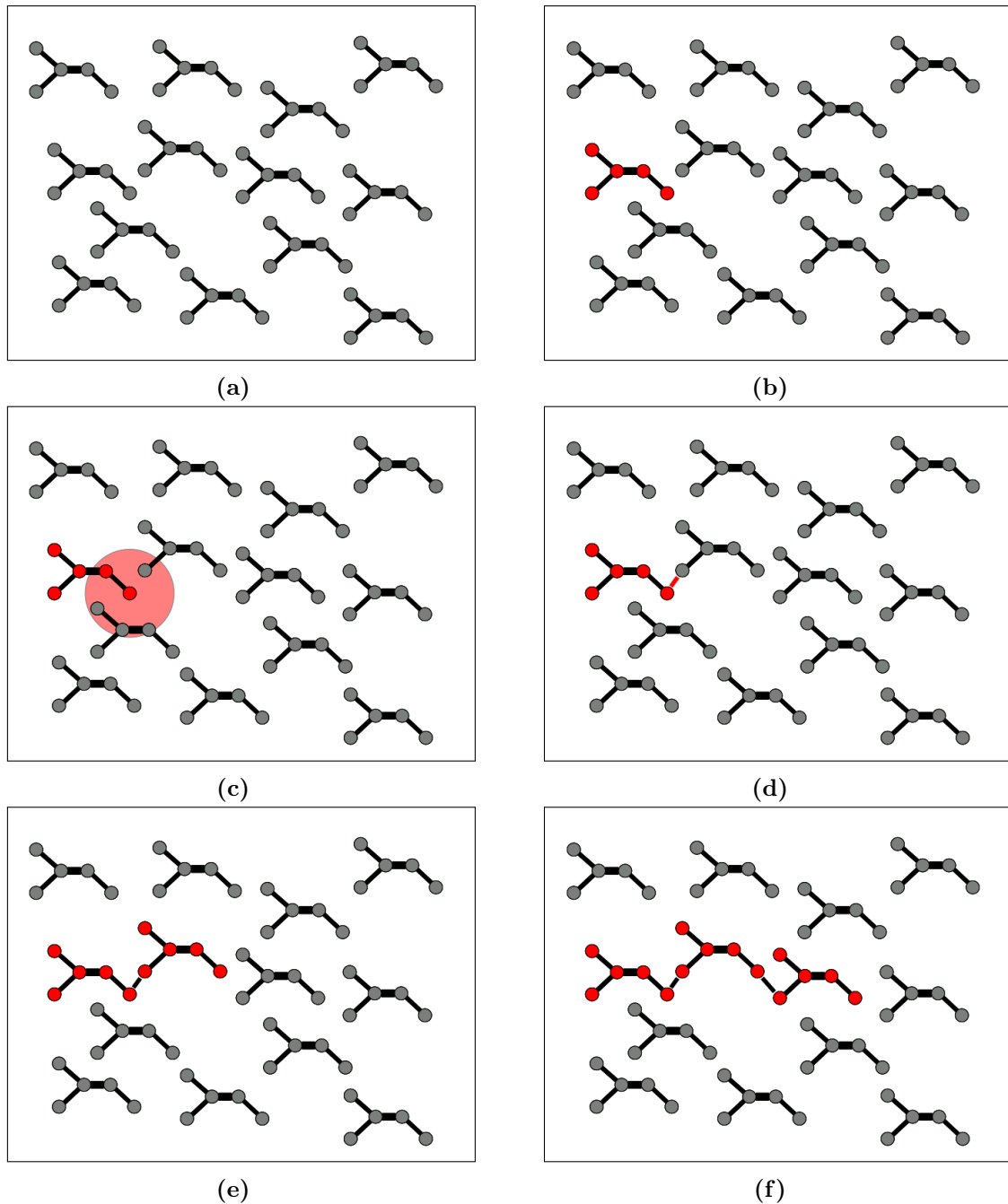


Abbildung 4.3: Die Abbildungen 4.3a-4.3f zeigen den schematischen Ablauf der Polymerisation. Aus der zu Beginn (4.3a) gegebenen Monomerflüssigkeit wird ein Monomer ausgewählt und zum Fänger deklariert (rot gekennzeichnet in 4.3b). Während des Polymerisationsschritts (4.3c) wird überprüft, ob sich ein weitere Monomer in Reichweite befindet. Sofern dies zutrifft, werden der Fänger und das Monomer verbunden (4.3d). Das hinzugefügte Monomer bildet das neue Ende des Dimers (4.3e) und wird für den nächsten Polymerisationsschritt als Ausgangspunkt verwendet. Somit wächst die Kette jedes Mal, wenn sich während eines Polymerisationsschritt ein freies Monomer in Reichweite befindet. Für technische Details sei auf den Text verwiesen.

Nach dem Einfügen der Monomersegmente wird zunächst eine NPT-Simulation der Länge $t_{sim} = 0.5$ ns durchgeführt, um das System ins Gleichgewicht zu bringen. Sofern nicht anders angegeben, werden als Referenzwerte $T = 300$ K und $P = 1.0$ bar verwendet³. Sobald die Monomerflüssigkeit sich im thermischen Gleichgewicht befindet (Abbildung 4.3a), setzt der Polymerisationsprozess ein. Wie in [1, 3] beschrieben, wird eine feste Anzahl an Fänger-Monomeren deklariert, von welchen ausgehend die Polymere erzeugt werden (Abbildung 4.3b). Die Polymerisation selbst besteht aus drei Schritten, die bis zur Erfüllung eines oder mehrerer Kriterien wiederholt werden. Im ersten Schritt (Abbildung 4.3c) wird der Abstand zwischen dem CE-Atom eines Fängers und den CA-Atomen der freien Monomere durchlaufen und das Monomer gesucht, für welches dieser Abstand r minimal wird. Gilt

$$r \leq 0.8 \text{ nm}, \quad (4.2.1)$$

so wird das bis dahin freie Monomer mit dem Fänger verbunden (Abbildung 4.3d). Es bildet das neue Ende des Polymers. Befindet sich kein freies Monomer in geeignetem Abstand, so bleibt das Polymer unverändert. Dieser Vorgang (erster Schritt) wird für jedes Polymer durchgeführt. Im darauf folgenden zweiten Schritt schließt sich eine kurze Energieminimierung (2000 Schritte) an. Da für die Bindungslängen der Kohlenstoffe entlang der Kette $r_{ij}^{(0)} \leq 0.2$ nm gilt, Bindungen jedoch bis zu einem Abstand von 0.8 nm gesetzt werden, ist eine anschließende Energieminimierung unabdingbar. Sie verhindert, dass die neu verbundenen Atome zu stark aufeinander zu beschleunigt werden, was in den meisten Fällen in einem Absturz der Simulation resultieren würde. Im dritten Schritt folgt eine NPT-Simulation, deren Länge von der gewünschten Polymerkonfiguration abhängt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme führt $t_{sim} = 0.2$ ns zu stabilen Polymerisationsprozessen⁴. Die drei Schritte werden wiederholt (Abbildung 4.3d-Abbildung 4.3f), bis das gewählte Abbruchkriterium erfüllt ist. In dieser Arbeit wird der vorgestellte Algorithmus verwendet, um monodisperse (vgl. Kapitel 2.1) Polymerkonfigurationen (n_P Polymere der Länge n) zu erzeugen. Die Implementierung alternativer Kriterien, beispielsweise zur Erzeugung einer speziellen polydispersen Längenverteilung, sind problemlos durchzuführen. Nachdem das Kriterium erfüllt ist, werden alle restlichen, ungebundenen Monomere aus der Simulation gelöscht. Um das System nicht zu stark zu stören, werden die Monomere schrittweise (20 Monomere pro Schritt), im Wechsel mit NPT-Simulationen der Dauer $t_{sim} = 0.15$ ns, entfernt. Zum Abschluss wird eine weitere NPT-Simulation ($t_{sim} > 0.5$ ns) durchgeführt. Um die Dauer der Polymerisation sowie die durch das Entfernen von Monomeren entstehenden Hohlräume so gering bzw. klein wie möglich zu halten, sollte die Startkonfiguration etwa 10 % mehr Monomere beinhalten, als es die finale Konfiguration benötigt.

In Abbildung 4.4 ist gezeigt, wie der Polymerisationsprozess im Dichte-Zeit-Diagramm abläuft. Im Zeitraum $t < t_1$ wird die reine Monomerflüssigkeit simuliert, bis sie sich im Gleichgewicht befindet, was durch die Bildung eines Plateaus gekennzeichnet ist. Ab $t = t_1$ beginnt der Polymerisationsprozess. Da sich zu Beginn in nahezu jedem Schritt ein freies Monomer findet, welches an die bestehenden Ketten angehängt wird, steigt die Dichte des Systems zunächst linear mit der Schrittzahl bzw. Simulationsdauer. Mit dem Fortschreiten der Polymerisation sinkt die Zahl der frei zur Verfügung stehenden Monomere, sodass die Dichte langsamer ansteigt. Je nachdem, wie groß das System ist und wie lang die Ketten der fina-

³Verwendet werden Berendsen-Thermostat bzw. Barostat mit Kopplungskonstanten $\tau_T = 0.1$ ps und $\tau_P = 0.5$ ps. Eine Überprüfung zeigte, dass bis $\tau_T = 10$ ps das Dichteverhalten unbeeinflusst bleibt. Für $\tau_T > 10$ ps ist der Thermostat jedoch nicht mehr in der Lage, die korrekte Temperatur (getestet bei $T = 500$ K) einzustellen.

⁴Um überprüfen zu können, ob die gewählte Simulationszeit ausreicht, sollte das Verhalten der Dichte in Abhängigkeit der Zeit untersucht werden. Die Dichte sollte nach Abschluss der Simulation konvergiert sein, wobei die dafür benötigte Zeit mit dem Fortschreiten der Polymerisation deutlich sinkt.

len Konfiguration werden sollen, kann es daher zu sehr langen Simulationszeiten kommen. Vorstellbar ist eine Situation, in der ein offenes Polymerende von einem weiteren geknäulten Polymer umschlossen wird und sich daher kein freies Monomer in der Nähe befindet. Wie im Folgenden noch gezeigt wird (vgl. Abbildung 4.7), sinkt zudem der Diffusionskoeffizient der Polymere mit steigender Länge ab. Damit ein derart gefangenes Polymerende in die Nähe freier Monomere diffundiert, können durchaus Simulationszeiten > 1 ns notwendig sein. In diesem Beispiel wird zum Zeitpunkt $t = t_2$ die gewünschte Polymerkonfiguration erreicht und die verbleibenden freien Monomere werden aus dem System entfernt. Da das an dieser Stelle untersuchte System vergleichsweise klein ist, kann auf die schrittweise Entfernung der verbleibenden freien Monomere verzichtet werden. Aus diesem Grund sinkt die Dichte mit Erreichen von $t = t_2$ sprunghaft, während sie in der folgenden NPT-Simulation gegen den experimentellen Wert konvergiert.

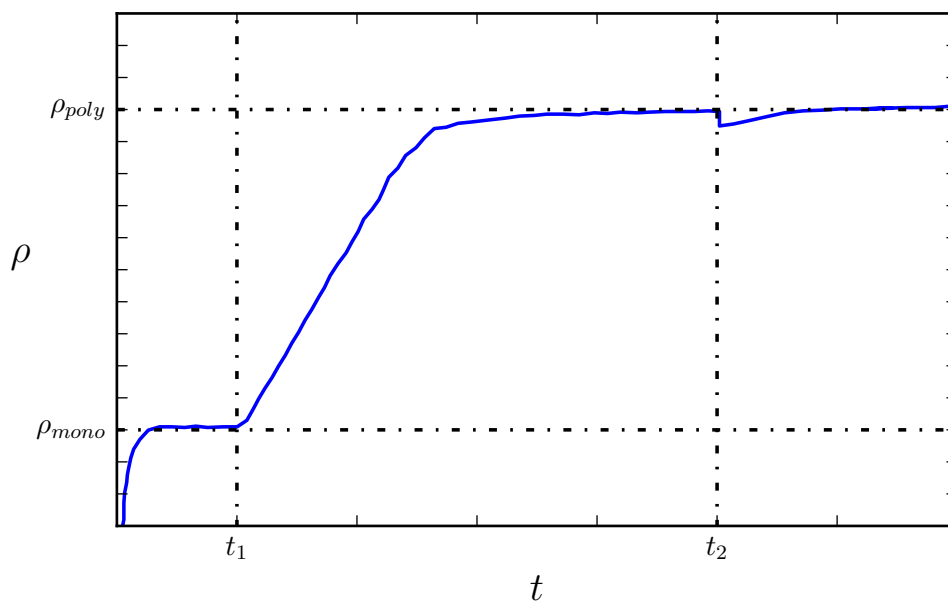


Abbildung 4.4: Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der Dichte eines reinen Polymer-systems. Der Zeitpunkt $t_1 = 0.5$ ns markiert den Start der Polymerisation. Hingegen hängt der exakte Zeitpunkt t_2 , bei dem die Polymerisation abgeschlossen ist, stark von der final gewünschten Konfiguration sowie der gesamten Systemgröße ab. Die final erreichte Dichte ist ρ_{poly} , die hier mit der experimentellen Dichte von Polyisopren ($\sim 910 \text{ kg m}^{-3}$ vgl. Kapitel 2.1.) übereinstimmt. Die gemessene Dichte der Monomerflüssigkeit $\rho_{mono} \sim 480 \text{ kg m}^{-3}$ liegt unterhalb der Dichte von Isopren ($\rho_{iso} \sim 680 \text{ kg m}^{-3}$). Der Grund für diese Abweichung ist, dass es sich bei der Monomerflüssigkeit um einzelne Monomereinheiten des Polyisoprens handelt, die sich von Isopren-Einheiten unterscheiden. Zudem wurde das Kraftfeld nicht für die Beschreibung der Isopren-Dichte angepasst. Alle angegebenen experimentellen Dichten wurden bei Raumtemperatur ($T = 293.15 \text{ K}$) bestimmt.

Der verwendete maximale Abstand, bis zu dem Bindungen zwischen Monomeren gesetzt werden, ist maßgeblich für die Dauer der Polymerisation verantwortlich. Je größer dieser ausfällt, desto wahrscheinlicher ist es, zwei Monomere miteinander zu verbinden. Auf der Kehrseite wird dadurch die Simulation instabiler. Je größer die Abweichung des Abstands zweier Atome von ihrer Bindungslänge ist, desto größer ist ihre potentielle Energie. Ein Absturz der Simulation kann daher in Extremfällen auch nicht mehr durch eine geeignete Ener-

gieminimierung verhindert werden. Zudem sind zu große Abstände im Hinblick auf das reale (experimentelle) Verhalten unrealistisch, da ohne eine direkte Wechselwirkung zwischen den Atomen auch keine chemische Verbindung hergestellt werden kann. Aus diesen Gründen wird der ursprünglich in [1, 3] verwendete, maximale Abstand von 1.4 nm auf 0.8 nm gesenkt.

Neben der Anpassung des Abstandskriteriums wird, im Vergleich zu vorherigen Arbeiten, die Verwendung der Energieminimierung (EM) modifiziert. Da bei einer EM keine Dynamik im System stattfindet, müssen bei der anschließenden MD-Simulation die Geschwindigkeiten der Atome jedes Mal neu erzeugt werden. Unabhängig von der Art, mit der dem System Anfangsgeschwindigkeiten zugewiesen werden, muss es sich erst wieder an das thermodynamische Gleichgewicht annähern. Dazu ist zusätzliche Simulationszeit notwendig. Während der kurzen Energieminimierung ist jedoch davon auszugehen, dass am System keine globalen, signifikanten Änderungen auftreten, die das zuvor bestehende thermodynamische Gleichgewicht, unter Berücksichtigung der alten Geschwindigkeiten, stark beeinflussen. Die Positionen, an denen die Energieminimierung eingreift, beschränken sich größtenteils auf die neu gesetzten Bindungen zwischen Monomeren. Daher werden die Geschwindigkeiten vor der Energieminimierung abgespeichert, um sie anschließend wieder hinzuzufügen. Auf diese Weise kann die Dauer der folgenden MD-Simulationen mehr als halbiert werden⁵.

Abweichend zu [1, 3] wird zudem untersucht, welchen Einfluss eine zweiseitige Polymerisation hat. So wird zusätzlich über das Anfangsatom (CA) bestehender Ketten nach Endatomen (CE) freier Monomere gesucht. Der Algorithmus kann auf diese Weise entsprechend der theoretischen Erwartung um einen Faktor 2 beschleunigt werden, wobei sämtliche untersuchten Polymereigenschaften für die beiden Vorgehensweisen nicht zu unterscheiden sind. Da zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen jedoch bereits eine Vielzahl an Ergebnissen auf Basis der einseitigen Polymerisation vorlagen, wird im Folgenden, um die Zahl der systeminternen Variablen nicht weiter zu erhöhen, weiterhin ausschließlich die einseitige Polymerisation verwendet.

Es bleibt anzumerken, dass der vorgestellte Algorithmus zur Polymerisation nicht auf die Erzeugung von Polyisopren beschränkt ist. Jegliche Art von Monomer, bei dem eine Zuweisung von End- und Anfangsatom möglich ist, kann verwendet werden.

4.2.2 Eigenschaften polymerisierter Systeme

Das von Harmandaris et al. veröffentlichte Kraftfeld [116] weist, bezüglich der Verwendung in dieser Arbeit, zwei Probleme technischer Natur auf. Zum einen werden sämtliche Potentiale zur Beschreibung der kovalenten Bindungen durch Constraints (vgl. Kapitel 3.1.4) ersetzt. Im Hinblick auf die Kraftmessungen, in denen Silica-Partikel durch das Polymer bewegt werden, sollte es möglich sein, die Polymerketten zu deformieren, was die Verwendung von Constraints verhindert. Zum anderen kommen Dispersionskorrekturen zum Einsatz, die nur in homogenen Polymersystemen nutzbar sind. Um auf diese Optionen verzichten zu können, sind Anpassungen nötig. Der Verzicht auf Constraints bedarf der Einführung von Kraftfeldparametern für die entsprechenden Bindungen. Die Bindungslängen werden, wie bereits in der Arbeit von Herr Hager [1], einem weiteren Kraftfeld [121], welches für die Simulation von trans-Polyisopren entwickelt wurde, entnommen. Der Unterschied in der Parametrisierung von cis- zu trans-Polyisopren sollte in Bezug auf die Bindungslängen vernachlässigbar sein. Das zeigt unter anderem der Vergleich mit den Parametern aus [118], einem weiteren Vorgängermodell des hier verwendeten Kraftfelds, das für die MC-Simulation von Polyisopren verwendet wurde und gegebenenfalls die geeignetere Wahl gewesen wäre. Eine erneute Überprüfung bzw. Anpassung wird jedoch aufgrund der Abweichungen von $\leq 3\%$ (in den Parametern) als nicht notwendig

⁵Diese Ideen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Sven Engelmann, (Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften, Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Straße 20, D-42097 Wuppertal) entwickelt und in [4, 5, 120] verwendet.

erachtet. Die zugehörigen Kraftkonstanten werden [1] entnommen. Für die Kompensation der nicht verwendeten Dispersionskorrektur wird zunächst der Abschneideradius auf $r_{cut} = 1.3$ nm erhöht. Zudem werden alle σ_{ij} -Parameter der LJ-Wechselwirkung mit einem Faktor $c_\sigma = 0.98$ skaliert. Als Kontrolle dient die Analyse des in Abbildung 4.5 gezeigten Verhaltens der Polymerdichte in Abhängigkeit der Temperatur. Eine Referenz liefert der mit exp-1 bezeichnete Fit von experimentellen Daten aus [122]. Zudem kann der thermische Ausdehnungskoeffizient α_P folgendermaßen umgeformt werden:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (4.2.2)$$

$$= \rho \left. \frac{\partial(1/\rho)}{\partial T} \right|_P \quad (4.2.3)$$

$$= -\frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_P. \quad (4.2.4)$$

Mit dem bekannten Wert der Dichte von Polyisopren bei Raumtemperatur (vgl. Kapitel 4.2) und $\alpha_P \approx 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [123] ergibt sich eine zusätzliche lineare Approximation (exp-2).

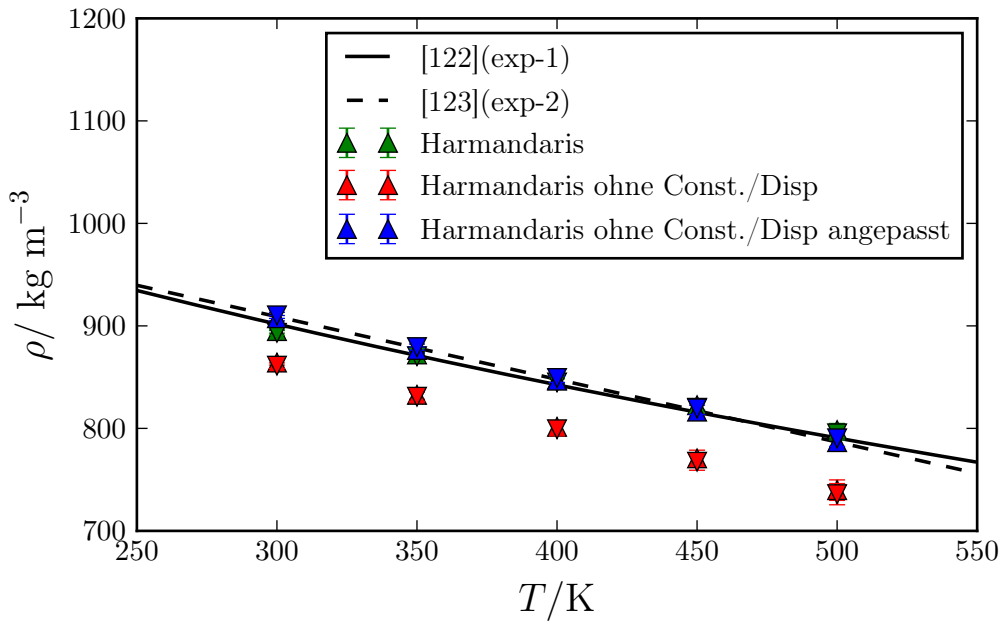


Abbildung 4.5: Die Abbildung zeigt die Dichte reiner Polymersysteme in Abhängigkeit der Temperatur. Verwendet werden zwei Polymerkonfigurationen mit $n_P = 20$; $n = 100$ (∇) und $n_P = 10$, $n = 200$ (\triangle). Zudem werden die Kraftfeldparameter variiert. Als Referenz sind in Grün die Ergebnisse unter Verwendung der Harmandaris-Parameter [116] gezeigt. In Rot ist zu sehen, wie sich die Ergebnisse ändern, sofern keine Constraints und Dispersionskorrekturen verwendet werden. Die blauen Daten zeigen, welchen Einfluss die eigens angepassten Parameter der LJ-Wechselwirkung ($\sigma_{ij} \rightarrow c_\sigma \cdot \sigma_{ij}$) sowie die Erhöhung des Abschneideradius auf $r_{cut} = 1.3$ nm haben. In Schwarz sind zudem die im Text diskutierten experimentellen Referenzwerte exp-1 [122] und exp-2 [123] aufgeführt. Die Datenpunkte sind Mittelwerte über NPT-Simulationen der Dauer $t_{sim} = 10$ ns (im Abstand $\delta t = 40$ ps entnommen) bei konstanter Temperatur. Zur Abschätzung der Schwankungen ist die zugehörige Standardabweichung in Form von Fehlerbalken angegeben.

In Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die Parametrisierung von Harmandaris ein Dichteverhalten erzeugt, das über den gesamten simulierten Temperaturbereich mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Abweichungen liegen im Bereich $\leq 3\%$. Das Ausschalten von Constraints und Dispersionskorrektur (roter Datensatz) führt zu einem signifikanten Abfall der Dichte von näherungsweise -50 kg m^{-3} , welcher in erster Näherung unabhängig von der Temperatur ist. Der blaue Datensatz zeigt, dass diese Abweichungen, durch die im Text beschriebenen Anpassungen der Wechselwirkungsparameter, wie gewünscht negiert werden. Zudem lässt sich bei keinem der Datensätze eine Differenz in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Polymere feststellen. Für eine Diskussion des in Abbildung 4.5 untersuchten Temperaturintervalls im Zusammenhang mit dem temperaturbedingten Zerfall von Polymeren sei auf Kapitel 5.2.2 verwiesen.

Im Folgenden werden weitere Eigenschaften des reinen Polymers untersucht, wobei nur noch die angepassten Parameter des Harmandaris-Kraftfelds genutzt werden. Die diesbezüglich in der ursprünglichen Referenz [116] aufgeführten Ergebnisse werden fortan als Referenz (-werte) bezeichnet und verwendet.

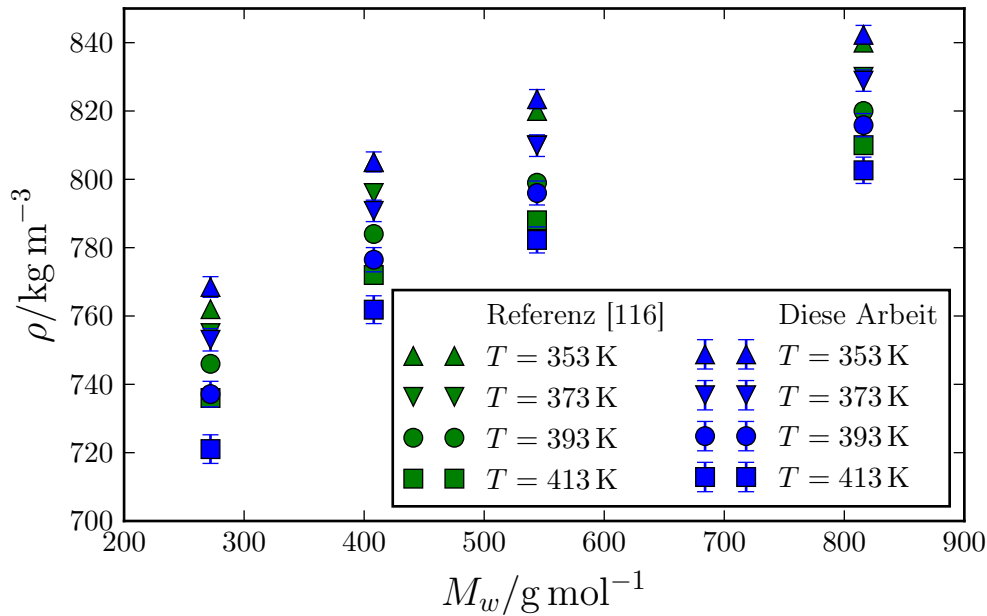


Abbildung 4.6: Die Abbildung zeigt die simulierten Dichten reiner Polymersysteme in Abhängigkeit des Molekulargewichts und der Temperatur. In Grün sind Ergebnisse gezeigt, die der ursprünglichen Referenz [116] (Abbildung 5) entnommen sind. Im Vergleich dazu stehen die Ergebnisse der hier durchgeführten Simulationen mit dem angepassten Kraftfeld (blau). Die Datenpunkte sind Mittelwerte über NPT-Simulationen der Dauer $t_{sim} = 40 \text{ ns}$ (im Abstand $\delta t = 40 \text{ ps}$ entnommen) bei konstanter Temperatur. Zur Abschätzung der Schwankungen ist die zugehörige Standardabweichung als Fehlerbalken angegeben.

In [116] werden die Dichte sowie der Diffusionskoeffizient vergleichsweise kurzer Polymere ($n \leq 12 \text{ mu}$) untersucht. Es soll nachgewiesen werden, dass die angepassten Parameter in der Lage sind, diese Ergebnisse zu reproduzieren. In Abbildung 4.6 ist das Verhalten der Dichte in Abhängigkeit des Molekulargewichts kurzer Polymere gezeigt. Im Vergleich zu [116] werden in den hier durchgeführten Simulationen etwa 10 mal so viele Atome berücksichtigt. Diese Abweichung hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse. Die Simulationsdauer beträgt 40 ns , wobei für die Konvergenz der Dichte auch wesentlich kürzere Simulationsläufe

von wenigen Nanosekunden ausreichen. Da jedoch an den selben Datensätzen die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten⁶ durchgeführt wird, ist eine derart lange Simulationszeit unumgänglich.

Die unter Verwendung des angepassten Kraftfelds erzeugten Ergebnisse zeigen für $M_w > 500 \text{ g mol}^{-1}$ gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Für die Konfigurationen mit geringerem Molekulargewicht ergeben sich erkennbare Abweichungen, die jedoch allesamt weniger als 20 g mol^{-1} betragen. Insgesamt zeigt sich, dass bei der kleinsten Temperatur die in dieser Arbeit simulierten Dichtewerte über und bei der größten Temperatur unter den Referenzwerten liegen. Demnach weisen die Daten des angepassten Kraftfelds unabhängig vom Molekulargewicht einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, was sich ebenfalls in Abbildung 4.5 andeutet. Die Abweichungen sind jedoch derart gering, dass von einer weiteren Anpassung des Kraftfelds abgesehen wird. Auf den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen wird an dieser Stelle verzichtet, da dem Autor keine entsprechenden Datensätze vorliegen.

Neben der Dichte werden, korrespondierend zu den in Abbildung 4.6 gezeigte Konfigurationen, die Diffusionskoeffizienten \mathcal{D} der Polymere berechnet. Hierfür wird für jedes Atom eines Polymers die mittlere quadratische Verschiebung (*msd*) nach

$$msd(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \quad (4.2.5)$$

bestimmt. Dieser Wert wird über die einzelnen Atome des Polymers gemittelt⁷, um anschließend über die Polymere selbst zu mitteln. Aus der Einstein-Beziehung [88] ergibt sich der Diffusionskoeffizient folglich zu

$$\mathcal{D} = \frac{msd(t)}{6t}. \quad (4.2.6)$$

Genau genommen wird in [116] die Schwerpunktsdiffusion der Polymere bestimmt. Für kurze Polymere, wie sie an dieser Stelle untersucht werden, sollten die Abweichungen zur oben beschriebenen Vorgehensweise jedoch vernachlässigbar klein sein. Dies kann anhand weniger Umformungen verdeutlicht werden. Zunächst seien die Ortskoordinaten $\vec{r}_i(t)$ der Atome auf dem Polymer ausgedrückt durch die Lage des Polymerschwerpunkts $\vec{r}_s(t)$ und die Lage $\vec{\phi}_i(t)$ relativ zum Schwerpunkt:

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_s(t) + \vec{\phi}_i(t). \quad (4.2.7)$$

Mithilfe einiger Umformungen kann gezeigt werden, dass

$$\frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \stackrel{A.4}{=} (\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))^2 + \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{\phi}_i(t) - \vec{\phi}_i(0))^2 \quad (4.2.8)$$

gilt, wobei m_i die Massen der einzelnen Atome bezeichnet und M_w für die gesamte Masse des Polymers steht. Wird der Diffusionskoeffizient, wie in dieser Arbeit, als gewichtetes Mittel der einzelnen atomaren Diffusionskoeffizienten bestimmt, so enthält dieser die Diffusion des Schwerpunkts und das gewichtete Mittel der atomaren Diffusionskoeffizienten, relativ zum Schwerpunkt. Für kurze Polymere sollte der Anteil der Bewegung relativ zum Schwerpunkt

⁶Diese Annahme gilt speziell für die Bestimmung des Diffusionskoeffizient anhand der im Folgenden verwendeten Einstein-Beziehung [88]. Für andere Vorgehensweisen, wie beispielsweise die Verwendung von Green-Kubo-Relationen [88], reichen kürzere Simulationen aus.

⁷An dieser Stelle wird ein gewichtetes Mittel auf Basis der Massen verwendet.

im Vergleich zur Schwerpunktdiffusion klein sein, sodass

$$\frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \approx (\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))^2 \quad (4.2.9)$$

gilt. In Abbildung 4.7 sind die bestimmten Diffusionskoeffizienten mit den Referenzen aus [116] und zusätzlichen experimentellen Werten verglichen.

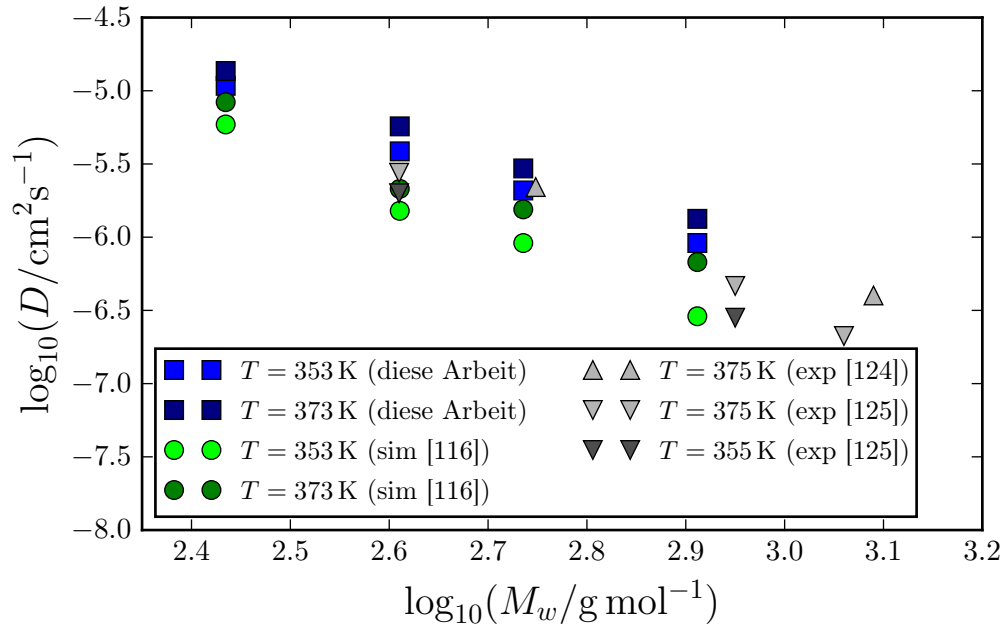


Abbildung 4.7: Die Abbildung zeigt die Diffusionskoeffizienten reiner Polymersysteme in Abhängigkeit des Molekulargewichts und der Temperatur. In grün sind Ergebnisse gezeigt, die der ursprünglichen Referenz [116] (Abb. 5) entnommen sind. Im Vergleich dazu stehen die Ergebnisse der Simulationen mit dem angepassten Kraftfeld (blau). Die gezeigten, experimentellen Daten aus [124, 125] wurden mittels Feldgradienten-NMR bestimmt.

Bei der Betrachtung der Diffusionskoeffizienten (vgl. Abbildung 4.7) zeigen sich, wie schon bei der Dichte beobachtet, systematische Abweichungen zu den Referenzwerten aus [116]. Jedoch weisen die experimentellen Datensätze, die beide mittels Feldgradienten-NMR bestimmt wurden, nahezu die gleichen Differenzen zueinander auf. Diesen Differenzen zur Folge wird daher geschlussfolgert, dass die erstgenannten systematischen Abweichungen in den Bereich von zu erwartenden Schwankungen fallen. Wichtig ist insbesondere, dass die Tendenz mit steigendem Molekulargewicht bzw. längeren Ketten richtig ist⁸, da auf die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für Polymere höheren Molekulargewichts verzichtet wird. Die benötigten Systemgrößen und Simulationszeiten würden einen zu hohen zeitlichen Aufwand hervorrufen. Als Zwischenfazit kann jedoch festgehalten werden, dass die Polyisopren-Ketten im untersuchten Gewichtsbereich eine realistische Diffusionsdynamik aufweisen.

Für die Simulation von Polymerketten mit höherem Molekulargewicht muss sichergestellt sein, dass sich realistische Konfigurationen bilden. Als beschreibende Größe ist das charakteristische Verhältnis c_l bzw. der Grenzwert $\lim_{l \rightarrow \infty} c_l := c_\infty$ (vgl. Kapitel 2.1) in Abbildungen 4.8a-4.8d gezeigt. Die Ergebnisse liegen im Bereich $\pm 10\%$ um den experimentellen Wert von $c_\infty^{exp} = 4.7$. Da weitere Angaben in der Literatur durchaus mit größeren Schwankungen von

⁸linearer Verlauf in der log-log-Darstellung, vgl. Abbildung 1 aus [124]

rund 20% behaftet sind (vgl. [126]), kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung von Simulation und Experiment festgehalten werden. Eine Größe, die bekanntermaßen Einfluss auf das charakteristische Verhältnis nimmt, ist das trans/cis-Verhältnis. Laut [126] liegt c_∞^{exp} für reine trans-Konfigurationen etwa 20% über den Werten reiner cis-Konfigurationen (bei $T = 323$ K).

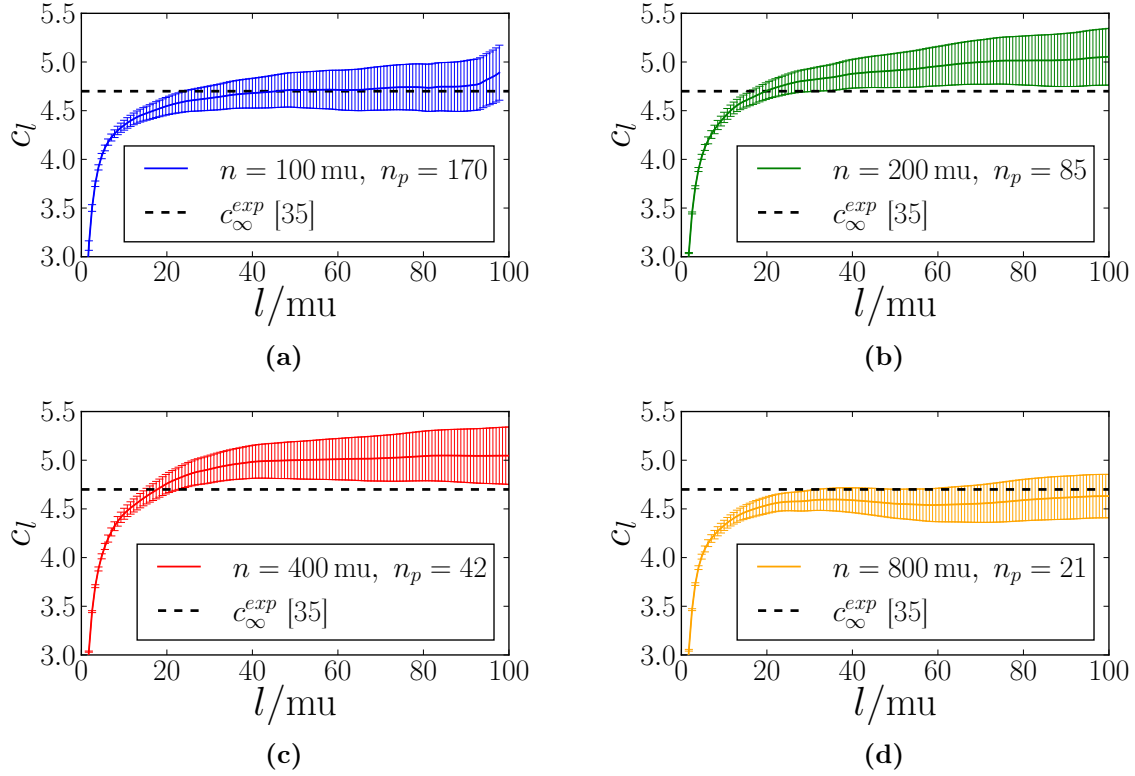


Abbildung 4.8: Die Abbildungen 4.8a-4.8d zeigen das charakteristische Verhältnis verschiedener Polymerkonfigurationen. Für die Berechnung werden Mittelwerte über die Polymere des jeweiligen Systems gebildet. Zur Angabe der Schwankungsbreiten werden zudem die Standardabweichungen bestimmt und als Fehlerbalken eingetragen. Je näher l an die Länge n der Polymere läuft, desto schlechter wird die Statistik der Mittelwertbildung. Daher zeigen die Daten in diesem Bereich größere Abweichungen (vgl. Abbildung 4.8a).

Das verwendete Polymerkraftfeld ist für die Erzeugung von reinen cis-Polyisopren Konfigurationen entworfen. Ob es sich bei den in dieser Arbeit erzeugten Polymerkonfigurationen tatsächlich um reine cis-Konfigurationen handelt, soll geprüft werden. Um das trans-cis-Verhältnis zu bestimmen, wird auf jeder Monomereinheit der Winkel zwischen dem Richtungsvektor der einzelnen Monomere \vec{t} (CA-CE) und dem Richtungsvektor der Doppelbindung $\vec{t}_=$ (CD1-CD2) bestimmt. Wie in Abbildung 4.9 gezeigt, sollte sich der eingeschlossene Winkel $\angle(\vec{t}, \vec{t}_=)$ in Abhängigkeit der Konfiguration unterscheiden. Für die cis-Konfigurationen sind die Vektoren nahezu parallel zu erwarten, während sich für die trans-Konfiguration Winkel im Bereich 30° einstellen sollten. Die Auswertungen werden an denselben Systemen durchgeführt, die auch für die Berechnung von c_∞ in Abbildungen 4.8a-4.8d als Grundlage dienen. In allen vier Fällen ergibt sich $\angle(\vec{t}, \vec{t}_=) < 4^\circ$ für sämtliche im System befindlichen Monomereinheiten. Es wird daher geschlossen, dass es sich bei den in dieser Arbeit erzeugten Polymeren zu 100 % um cis-Polyisopren handelt.

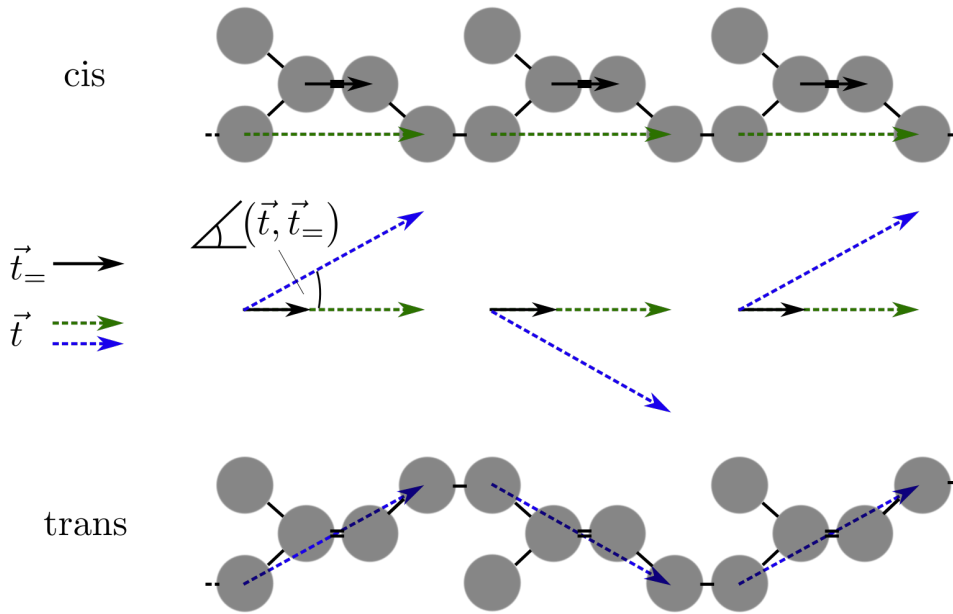


Abbildung 4.9: Die Abbildung verdeutlicht, wie die Betrachtung des Richtungsvektors der Monomere \vec{t} im Vergleich zum Richtungsvektor der Doppelbindung $\vec{t}_=$ eine Unterscheidung von cis- und trans-Konfiguration ermöglicht. Während bei einer cis-Konfiguration der eingeschlossene Winkel $\angle \vec{t}, \vec{t}_=$ nahezu null ist, ist er für trans-Konfigurationen im Bereich 30° zu erwarten.

4.2.3 Polymerisation in Anwesenheit von Silica-Partikeln

Die Polymerisation in Anwesenheit der Silica-Partikel unterscheidet sich von der Polymerisation eines reinen Polymersystems. Der schwerwiegendste Unterschied sind die Systemgrößen. Systeme, die Partikel enthalten, die in anschließenden Simulationen bewegt werden sollen, weisen meist deutlich größere Volumina auf. Bei der Durchführung der Polymerisation derartiger Systeme im NPT-Ensemble⁹ treten Phasenseparationen zwischen Polymeren und Monomeren auf, was zu Löchern (Vakuum) im System führt. Dieses Verhalten kann durch eine Erhöhung des Drucks auf 100.0 bar (während der Polymerisation) unterbunden werden. Der Druck muss jedoch an geeigneter Stelle wieder gesenkt werden, da sich ansonsten nicht die korrekte Dichte einstellt. Zur Verdeutlichung wird ein System mit abgeschlossener Polymerisation (100.0 bar) zunächst kontinuierlich erwärmt. Die resultierenden Dichten sind in Form von blauen Datenpunkten in Abbildung 4.10 gezeigt. Bei ausgewählten Temperaturen werden Konfigurationen gespeichert, von denen ausgehend der Druck gesenkt wird. Eine Schrittweite von 1.0 bar pro 50 ps Simulation führt zu den in der Abbildung gezeigten, richtigen Dichten (graue Datenpunkte).

Die Senkung des Drucks als letzten Schritt der Systempräparation zu vollziehen, ist unumgänglich. Zusätzliche Tests zeigen, dass die verwendeten Systeme in endlicher Simulationszeit ($t \approx 20$ ns) nicht in der Lage sind, auf eine weitere Änderung der Temperatur (nach abgeschlossener Senkung des Drucks auf $P = 1.0$ bar) zu reagieren. Das Resultat sind falsche Dichtewerte. Dieses Verhalten tritt nachweislich für Kettenlängen von $100 \text{ mu} \leq n \leq 800 \text{ mu}$ auf. Als Ursache werden die langen Relaxationszeiten der Polymere (vgl. Abbildung 7.8) angesehen. Darüber hinaus müssen ebenfalls die Vulkanisation sowie die Anbindung von Silanen

⁹Während dieses Simulationsschrittes werden die Partikel durch Zwangskräfte an ihren Ruhelagen fixiert.

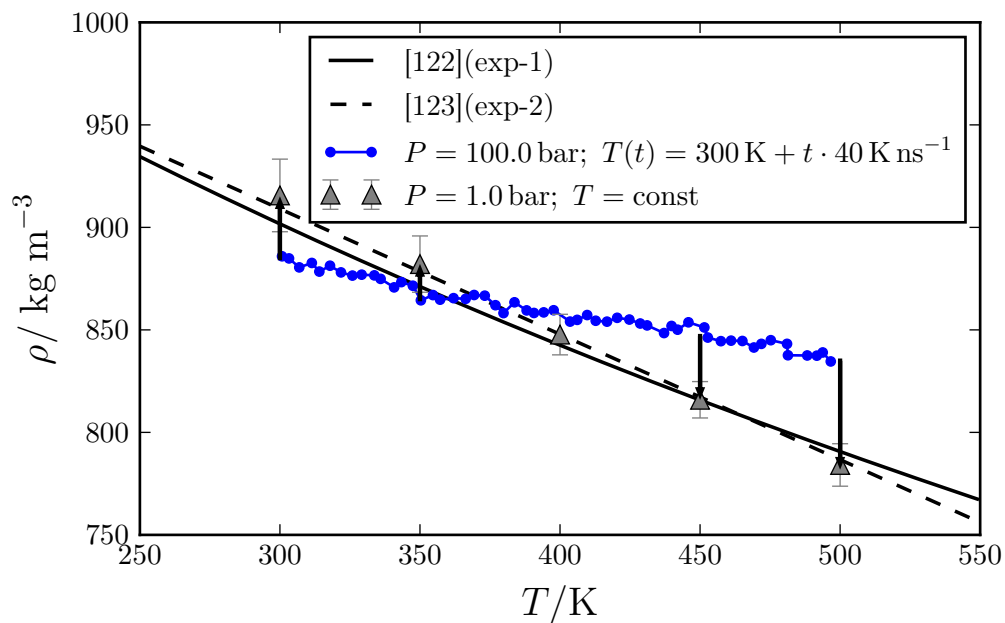


Abbildung 4.10: Die Abbildung zeigt das Verhalten der Polymer-Dichte ($n_P = 85$, $n = 200$ mu) im Bulk-Bereich eines Systems, das zusätzlich zwei Silica-Partikel enthält und bei $T = 300$ K, $P = 100.0$ bar polymerisiert wurde. In Blau ist aufgetragen, wie sich die Dichte bei Erwärmung verhält. Auf eine exakte Angabe der Schwankungsbreiten, die im Bereich von $20 - 30$ kg m^{-3} liegen, wird in diesem Fall verzichtet. Mit schwarzen Pfeilen ist gekennzeichnet, wie die Dichte bei konstanter Temperatur durch das Absenken des Drucks (1.0 bar pro 50 ps) auf Normaldruck konvergiert. Die final erreichten Dichtewerte sind mit grauen Dreiecken gekennzeichnet, deren zugehörige Fehlerbalken aus der Berechnung von Standardabweichungen über einem Zeitraum von 108 ps mit Korrelationszeit 9 ps resultieren. Die angegebenen experimentellen Referenzen sind identisch mit den in Abbildung 4.5 gezeigten Vergleichswerten.

und Polymeren vor dem Senken des Drucks erfolgen. Zur Veranschaulichung ist im Folgenden die Reihenfolge der durchzuführenden Schritte beim Aufbau des Systems skizziert. Für die genauen Abläufe sei auf Kapitel A.2 verwiesen.

1. Füge dem System Partikel hinzu.
2. Silanisiere die Partikel.
3. Fülle das System mit Monomersegmenten auf.
4. Führe die Polymerisation bei $P = 100.0$ bar und $T = 300$ K durch.
5. Lösche die verbleibenden freien Monomersegmente.
6. Vulkanisiere das Polymer.
7. Verbinde Silane und Polymer.
8. Senke den Druck.

Die Studien dieser Arbeit enthalten unter anderem eine Variation des Durchmessers der verwendeten Silica-Partikel. Um die Polymerisation in Anwesenheit größerer Partikel weiter erfolgreich durchführen zu können, muss zusätzlich die Ankopplung des Barostaten von $\tau_P = 0.5$ ps auf $\tau_P = 5.0$ ps abgeschwächt werden. Andernfalls treten vermehrt Fehlermeldungen und damit einhergehend Abbrüche der Simulationen auf, welche die Polymerisation unausführbar machen.

Das Hinzufügen von Partikeln zu den Polymersystemen hat Einfluss auf das Verhalten der Polymere. Insbesondere in der Nähe der Partikel werden das dynamische und das statische Verhalten der einzelnen Monomereinheiten beeinflusst, was in Kapitel 7 genauer betrachtet wird. Neben diesen lokalen Einflüssen stellt sich die Frage, ob die Form des Zwei-Partikel-Kontakts die Isotropie der reinen Polymerflüssigkeit global aufhebt. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wird für eine Vielzahl der in dieser Arbeit untersuchten Systeme der Mittelwert über den Richtungsvektor $\vec{t} = \vec{r}_{CA-CE}$ (vgl. Abbildung 4.9) aller sich im System befindlicher Monomereinheiten bestimmt. In Tabelle 4.1 sind die resultierenden Mittelwerte der einzelnen Komponenten gezeigt. Für zufällig orientierte Monomere gilt:

$$\frac{\langle t_i \rangle}{\langle |\vec{t}| \rangle} \approx 0 \quad \text{für} \quad i = x, y, z \quad (4.2.10)$$

Hingegen führt die Ausbildung einer Vorzugsrichtung zu Abweichungen von den Nullwerten. Eine derartige Abweichung ist jedoch laut den tabellarisierten Ergebnissen in keinem der untersuchten Systeme zu finden. Die einzige signifikante Änderung betrifft die mittlere Länge der Monomereinheiten $|\vec{t}|$, die von 0.34 nm im Fall der Monomerflüssigkeit auf 0.31 nm im Fall der Polymerflüssigkeit abfällt.

Tabelle 4.1: Mittlere Orientierung der Monomereinheiten in verschiedenen Systemen. Eine signifikante Orientierung der Monomere in eine Richtung würde den entsprechenden Mittelwert $\langle t_i \rangle / \langle |\vec{t}| \rangle$ deutlich von null abweichen lassen. Die Abkürzungen pp und sp stehen für die polymerinterne Vernetzung (pp \rightarrow Vulkanisation) bzw. die Vernetzung von Silanen und Polymeren (sp \rightarrow Anbindung der Silane an das Polymer). Die zuletzt aufgeführte Konfiguration enthält als einzige silanisierte Silica-Partikel, wobei die Silane lediglich außerhalb des direkten Kontaktbereichs der beiden Partikel platziert sind ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$). Für eine genaue Definition des Kontaktbereichs, die an dieser Stelle für die gefolgerten Schlüsse nicht notwendig ist, sei auf Kapitel 5.1.2 verwiesen.

n / μ	Partikel	Vernetzungen	$\frac{\langle t_x \rangle}{\langle \vec{t} \rangle}$	$\frac{\langle t_y \rangle}{\langle \vec{t} \rangle}$	$\frac{\langle t_z \rangle}{\langle \vec{t} \rangle}$	$\langle \vec{t} \rangle / \text{nm}$
1	-	-	-0.0108	-0.0095	-0.0120	0.34
4	-	-	-0.0162	0.0013	-0.0054	0.31
6	-	-	-0.0112	-0.0188	-0.0078	0.31
8	-	-	-0.0151	0.0257	-0.0053	0.31
12	-	-	-0.0151	-0.0121	-0.0221	0.31
32	-	-	0.0021	-0.0443	0.0067	0.31
200	-	-	0.0220	0.0138	-0.0257	0.31
200	$D = 4.2 \text{ nm}$	-	-0.0035	-0.0017	-0.0007	0.31
200	$D = 4.2 \text{ nm}$	sp + pp	-0.0029	0.0001	0.0011	0.31

4.3 Vulkanisation

In den Abschnitten dieses Kapitels wird zuerst beschrieben, wie der chemische Vorgang der Vulkanisation (vgl. Kapitel 2.2) durch das Hinzufügen von Schwefelbrücken in der Simulation umgesetzt wird. Anschließend wird auf die Parametrisierung mit einem geeigneten Kraftfeld eingegangen, bevor schließlich die Eigenschaften der resultierenden Systeme überprüft werden.

4.3.1 Vulkanisation in der Simulation

Für die Vernetzung des Polymers wurde zunächst nach bereits verwendeten Kraftfeldern und Methoden gesucht, die in Kombination mit dem Polymerkraftfeld von Harmandaris verwendet wurden. Der Fokus fiel zunächst auf eine sehr aktuelle Veröffentlichung [127], in der ein sogenanntes Multiscale-Modelling angewendet wird. Dabei wird das atomistische System in ein Coarse-Grained-Modell umgewandelt, sodass anschließend, ähnlich zu der in [128] verwendeten Vorgehensweise, Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt werden, um das System zu vernetzen. Anschließend wird das Coarse-Grained-Modell wieder in die atomare Auflösung überführt¹⁰. Derartige Ansätze sind insbesondere für das Erzeugungen von Netzknoten höherer Ordnung (mehr als zwei Polymere an einem Netzknoten verbunden) sinnvoll, erscheinen für diese Arbeit jedoch zu aufwändig, weshalb ein wesentlich einfacherer Ansatz Verwendung findet.

Es wird festgelegt, dass dem System ausschließlich Schwefelbrücken, bestehend aus jeweils ein bzw. zwei Schwefelatomen, hinzugefügt werden. Eine schematische Darstellung der Vernetzung ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Die Länge der Schwefelbrücken beträgt im ungedehnten Zustand ungefähr 0.28 nm (1-S) bzw. 0.42 nm (2-S). Diese Werte basieren auf der Energieminimierung eines Testsystems, bestehend aus zwei Isopren-Trimeren, deren mittlere Monomereinheiten durch die entsprechende Schwefelbrücke verbunden sind. Zu diesem Zweck wird der Molekulareditor Avogadro [131] zusammen mit dem vorimplementierten UFF-Kraftfeld [132] verwendet. Im Gegensatz zu dem später verwendeten AMBER-Kraftfeld [133, 134] handelt es sich hierbei nicht um ein United-Atom-Modell. Um eine grobe Vorstellung der Konfiguration zu erhalten, reicht diese Approximation jedoch aus. Das gilt vor allem, da der auf die Parameter der verwendeten kovalenten Bindungen eingeschränkte Vergleich der beiden Kraftfelder nur minimale Differenzen im Bereich von wenigen Prozent aufweist.

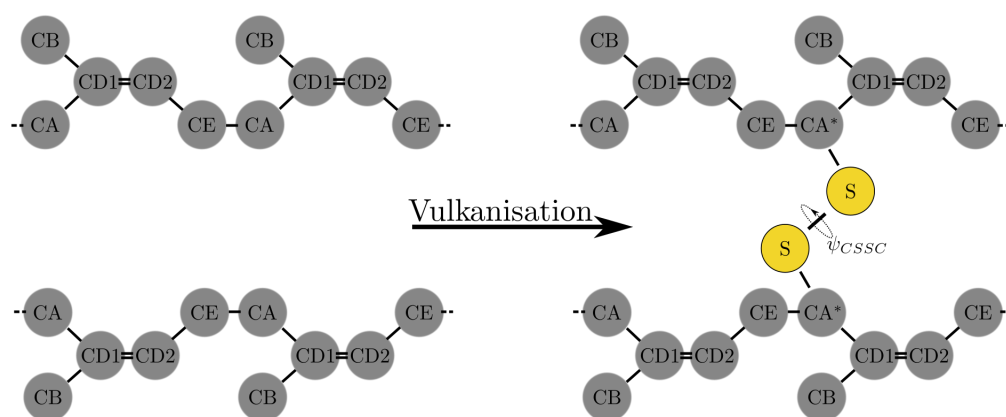


Abbildung 4.11: Die Abbildung zeigt die verwendete Vernetzung des simulierten Polymers. Neben den beteiligten Atomtypen ist der Torsionswinkel ψ_{CSSC} der Schwefelbrücke hervorgehoben.

¹⁰Details der Methode sind in [129] und [130] zu finden.

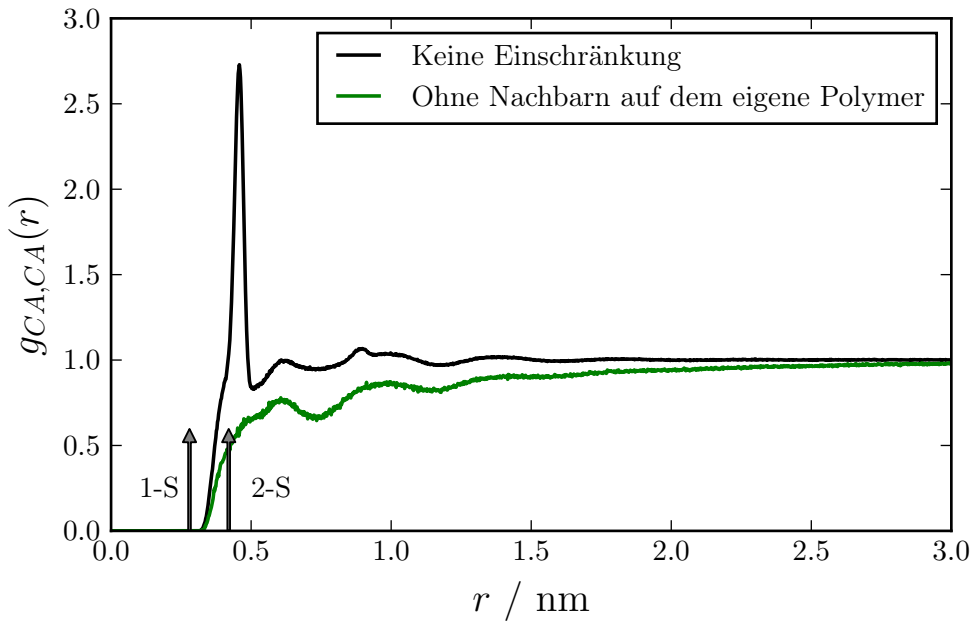


Abbildung 4.12: Die Abbildung zeigt zwei radiale Verteilungsfunktionen der CA-Atome von 40 Polymerketten der Länge $n = 200$ μ . Sie unterscheiden sich darin, dass im ersten Fall (schwarz) alle CA-Atome berücksichtigt werden, während im zweiten Fall (grün) CA-Atome des selben Polymers von der Auswertung ausgeschlossen sind. Der Berechnung liegt ein Simulationszeitraum von 1 ns zugrunde, wobei Daten im Abstand von 100 ps verwendet werden.

Abbildung 4.12 zeigt zwei unterschiedliche radiale Verteilungsfunktionen von CA Kohlenstoffen eines Polymersystems ($n_P = 85$, $n = 200$ μ). Sie unterscheiden sich darin, dass im ersten Fall (schwarz) alle CA-Atome berücksichtigt werden, während im zweiten Fall (grün) CA-Atome des selben Polymers von der Auswertung ausgeschlossen sind. Die Differenz der Verläufe zeigt deutlich, dass ein großer Anteil der sich in der Nähe eines zufällig ausgewählten CA-Atoms befindlichen CA-Atome zum selben Polymer gehören. Der Peak bei $r \approx 0.45$ nm ist entsprechend auf die unmittelbar benachbarten Monomer-Segmente des gleichen Polymers zurückzuführen. Für eine später folgende Argumentation ist es zudem wichtig, hervorzuheben, dass dieser Abstand ebenfalls der Gleichgewichtslänge der 2-S-Brücken entspricht. Bis auf den signifikanten ersten Peak weisen die radialen Verteilungsfunktionen eine ähnliche Struktur auf, was sich insbesondere an der übereinstimmenden Lage der folgenden Peaks bei $r = 0.6$ nm, $r = 0.95$ nm und $r = 1.5$ nm zeigt. Der zusätzliche und vergleichsweise schmale Peak auf der Schulter des $r = 0.95$ nm-Peaks (schwarze Kurve) ist auf die übernächsten Nachbar-Segmente entlang des Polymers zurückzuführen. Unabhängig von der Art der radialen Verteilungsfunktion ist deutlich zu erkennen, dass nahezu keine Abstände zwischen CA-Atomen auftreten, die der Länge einer 1-S-Brücke entsprechen. Aus diesem Grund wird die Vulkanisation auf Schwefelbrücken mit 2 Schwefelatomen beschränkt. Als Prototyp für das Einsetzen in die Simulation wird die Konfiguration des in Avogadro erzeugten Testsystems verwendet. Vor dem Hinzufügen findet zudem eine zufällige Rotation der Schwefelatome um die Verbindungslinie CA*-CA* (vgl. Abbildung 4.11) statt.

Neben den Konfigurationen der einzelnen Schwefelbrücken muss die räumliche Verteilung im Gesamtsystem kontrolliert werden. Bei diesem ersten vollständigen Aufbau des Kontaktmodells ist eine möglichst homogene Schwefelverteilung erwünscht¹¹. Um die Schwefelverteilung

¹¹Generell ist der Einfluss von inhomogenen Verteilungen ebenfalls von Interesse. Eine entsprechende Berücksichtigung würde jedoch an dieser Stelle die Komplexität des Systems weiter erhöhen, weshalb sich auf homogene Verteilungen beschränkt wird.

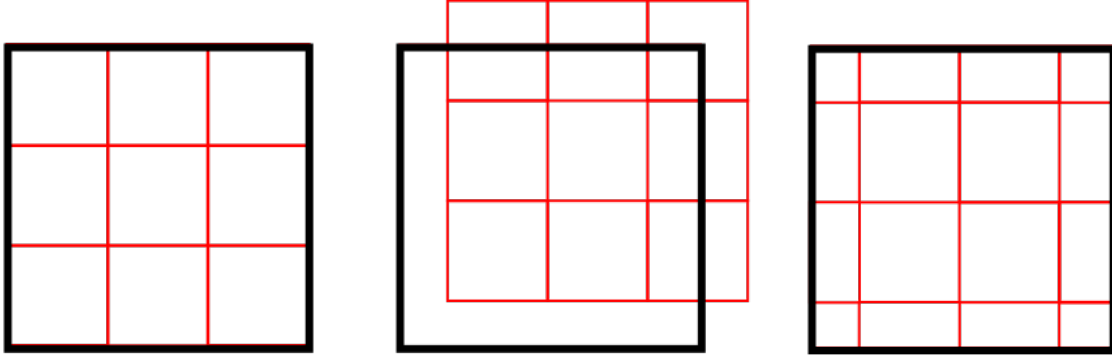


Abbildung 4.13: Die Abbildung zeigt schematisch die Unterteilung der Simulationsbox, so dass die Vernetzung über die eigentliche Simulationsbox hinweg (mit periodischen Bildern) möglich ist.

lung zu kontrollieren, wird das System in quaderförmige Teilvolumina $V_i \approx (3 \text{ nm})^3$ unterteilt, die um die Hälfte ihrer Seitenlänge verschoben sind (siehe Abbildung 4.13). Somit ist sichergestellt, dass Volumina erzeugt werden, die über den Rand der eigentlichen Simulationsbox hinauslaufen. In diesen Randvolumina ist es möglich, Bindungen über die periodischen Randbedingungen (vgl. Kapitel 3.1.6) hinaus zu setzen, was für eine korrekte Vernetzung des Gesamtsystems notwendig ist. In jedem Teilvolumen V_i wird bestimmt, wie viele Möglichkeiten $n_S^*(V_i)$ existieren, eine Schwefelbrücke zu setzen. Hierzu werden die CA-CA Abstände durchlaufen und geprüft, ob der Abstand innerhalb eines festgelegten Intervalls um die Gleichgewichtslänge der 2-S-Brücken ($0.42 \text{ nm} \pm \Delta b_S$) liegt. Anschließend wird die Anzahl der Schwefelbrücken, die hinzugefügt werden sollen, anteilmäßig – den $n_S^*(V_i)$ entsprechend – aufgeteilt. Von n_S Brücken, die auf das gesamte System verteilt werden, entfallen

$$n_S(V_i) = \frac{n_S^*(V_i)}{\sum_i n_S^*(V_i)} \cdot n_S \quad (4.3.1)$$

auf V_i , die zufällig ausgewählt werden. Dabei sollte Δb_S so klein wie möglich gehalten werden, um große Deformationen der gesetzten Schwefelbrücken zu vermeiden. Allerdings muss Δb_S groß genug gewählt werden, damit die Zahl der $n_S^*(V_i)$ ausreicht, um eine Verteilung nach Gleichung (4.3.1) zu ermöglichen. Als Maximalwert wird, bei einem Schwefelgehalt von 15 phr, $\Delta b_S = 0.2 \text{ nm}$ verwendet. Sollte die Summe der tatsächlich hinzugefügten Schwefelbrücken kleiner sein als die insgesamt vorgesehene Zahl

$$\sum_i n_S(V_i) < n_S, \quad (4.3.2)$$

so wird die Differenz nach dem folgenden Schlüssel aufgeteilt:

1. Wähle zufällig ein Teilvolumen aus.
2. Bestimme eine Zufallszahl $\zeta \in [0, 1]$.
3. Falls $\zeta \leq \frac{n_S^*(V_i)}{\sum_i n_S^*(V_i)}$ gilt, füge V_i eine Schwefelbrücke hinzu.
4. Solange $\sum_i n_S(V_i) < n_S$ gilt, kehre zu Schritt 1. zurück.

Die Zuweisung der hinzuzufügenden Schwefelbrücken anhand der im Volumen V_i bestehenden, potentiellen Bindungsmöglichkeiten $n_S^*(V_i)$ erscheint zunächst unverhältnismäßig aufwändig. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass $n_S^*(V_i)$ in erster Näherung proportional zum Volumen-

bruch des Polymers in V_i ist. Sollte ein gewisser Anteil von V_i durch ein Partikel ausgefüllt werden, so wird dies $n_S^*(V_i)$ entsprechend verringern (vergleiche Abbildung 4.14) und damit den Verteilungsschlüssel beeinflussen. In der Konsequenz ist eine homogene Verteilung des Schwefels in jedem Fall sichergestellt.

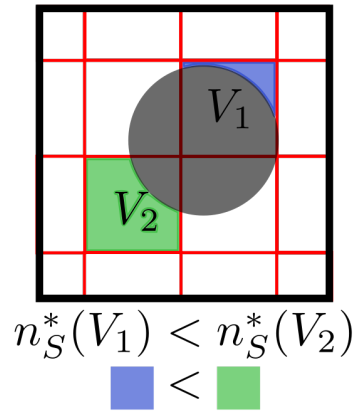


Abbildung 4.14: Die Abbildung zeigt schematisch, wie der gewählte Verteilungsschlüssel durch die Anwesenheit eines Partikels beeinflusst wird. Verglichen werden insbesondere die Teilvolumina V_1 und V_2 , die unterschiedliche Anteile des Partikels enthalten. In grün und blau sind die komplementären Volumenanteile, die entsprechend Polymere enthalten, gekennzeichnet. Um eine homogene Verteilung der Schwefelbrücken im Gesamtsystem zu erreichen, ist die Anzahl der hinzuzufügenden Brücken entsprechend der Größe der grünen und blauen Volumina zu wählen. Stellvertretend für die Größe der Polymer beinhaltenden Volumina wird in dieser Arbeit die Größe $n_S^*(V_i)$ verwendet, die alle im Subvolumen V_i existierenden Möglichkeiten zum Setzen einer Schwefelbrücke zählt. Eine genaue Definition besagter Größe ist dem Text zu entnehmen.

Nach dem Erzeugen der ersten vernetzten Systeme kann der Abstand der Netzknoten auf den einzelnen Ketten bestimmt werden. Es zeigt sich, dass der Abstand $\Delta n_S = 1$ mu (Abstand gemessen in Monomereinheiten) bereits bei schwachen Graden der Vernetzung besonders oft auftritt. Der Grund hierfür ist die Vorgehensweise bei der Suche nach Möglichkeiten zur Vernetzung. Wird ausgehend von einem CA-Atom mittels Abschneideradius nach benachbarten CA-Atomen gesucht, so sind die CA-Atome benachbarter Monomere derselben Kette in der Ergebnismenge. Die unmodifizierte radiale Verteilungsfunktion in Abbildung 4.12 (schwarze Kurve) zeigt zudem, dass die Gleichgewichtslänge der 2-S-Brücken nahezu exakt mit dem Abstand dieser direkt benachbarten CA-Atome übereinstimmt. Das erklärt, warum ohne weitere Einschränkungen Bindungen zwischen benachbarten Monomeren die Vernetzung dominieren. Aus physikalischer bzw. chemischer Sicht ist die Vernetzung entlang einzelner Ketten möglich, jedoch werden diese Schwefelbrücken das System nur bedingt verstärken. Überwiegen derartige Konfigurationen, so ist der Einfluss der Vernetzung deutlich schwächer, als er aufgrund der hinzugefügten Schwefelmenge zu erwarten wäre. Diesen Sachverhalt verdeutlicht Abbildung 4.15. Das linke System weist gegenüber Deformationen eine deutlich höhere Stabilität als das rechte System auf.

Aufgrund des vielfachen Auftretens von Vernetzungen entlang einzelner Ketten wird eine zusätzliche Randbedingung beim Vernetzen des Systems eingeführt. Eine Schwefelbrücke wird nur zwischen zwei Monomeren desselben Polymers gesetzt, sofern zwischen den beiden beteiligten CA-Atomen mindestens 40 Monomereinheiten liegen. Für ein reales System ist eine derartige Restriktion mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht zutreffend. Sie dient jedoch dazu, das simulierte System besser kontrollieren zu können.

Ein in der Literatur bekannter Einflussfaktor für die Eigenschaften von vulkanisierten Polymeren ist die Anzahl und Länge der offenen Polymerenden (engl.: Dangling Ends). Um eine statistische Untersuchung dieser Einflussgröße zu umgehen, werden die Enden und Anfänge der Polymere zusätzlich vernetzt. Hierbei wird das Atom, mit dem ein Polymer beginnt (CA) beziehungsweise endet (CE), ausgewählt. Anschließend werden die Abstände zu den umliegenden CA-Atomen anderer Polymerketten durchlaufen. Das umliegende CA-Atom, dessen Abstand die kleinste Abweichung zu 0.42 nm zeigt, wird verwendet, um dem System nach der oben aufgeführten Vorgehensweise eine weitere Schwefelbrücke hinzuzufügen. Das Anbinden der Kettenanfänge und -enden wird beim Aufbau des Systems vor dem zufälligen Setzen der n_S Schwefelbrücken durchgeführt.

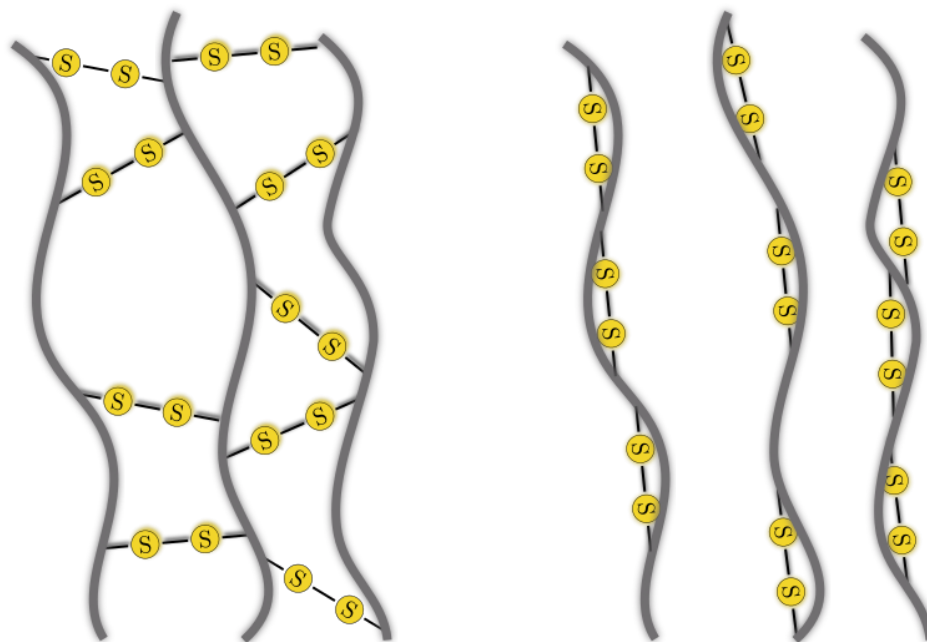


Abbildung 4.15: Die Abbildung verdeutlicht den Einfluss von unterschiedlich anliegenden Netzknoten auf die Eigenschaften einer Polymerkonfiguration. Im linken System findet die Vernetzung zwischen unterschiedlichen Polymeren statt. In der rechten Konfiguration bestehen die Netzknoten lediglich zwischen den gleichen Ketten. Trotz gleichem Anteil an Schwefel wäre das linke System deutlich stabiler gegenüber Deformationen.

Der nächste zu behandelnde Punkt betrifft die Beschreibung der Schwefelbrücken in der MD-Simulation, was mit der Frage nach einem geeigneten Kraftfeld einhergeht. Die in dieser und in vorangehenden Arbeiten [1, 25] verwendeten Kraftfeldparameter stammen zum einen (Silica-Partikel) aus dem Universal-Force-Field (UFF) [132] und zum anderen (Polymer) aus dem Kraftfeld von Harmandaris und Doxastakis [116], welches jedoch keine Parameter für Schwefel beinhaltet. Es liegt daher nahe, Parameter für neu eingefügte Atomgruppen aus dem bereits verwendeten UFF-Kraftfeld zu benutzen. Hierbei handelt es sich jedoch, im Gegensatz zum United-Atom-Modell des Polymers, um ein voll atomistisches Kraftfeld. Da die Schwefelbrücken direkt mit dem Polymer verbunden werden, sollten die Parameter ebenfalls einem United-Atom-Kraftfeld entnommen werden, was die Verwendung des UFF-Kraftfeld ausschließt. Eine ausführliche Literaturrecherche brachte das AMBER-Kraftfeld als möglichen Kandidaten hervor. Generell festzuhalten ist, dass die Abweichungen zu weiteren United-Atom-Kraftfeldern, wie OPLS [135] und GROMOS [136], mit näherungsweise 10 % gering ausfallen.

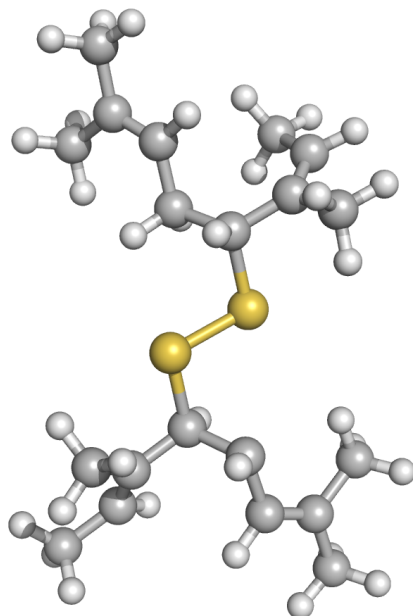


Abbildung 4.16: Die Abbildung zeigt das für die Quantenmechanik-Simulationen verwendete Testsystem. Es beinhaltet zwei Isopren-Dimere, die durch eine Schwefelbrücke, bestehend aus zwei Schwefelatomen, verbunden sind. In den QM-Simulationen werden die Wasserstoffe explizit berücksichtigt, während in den MD-Simulationen das bekannte United-Atom-Modell für die Kohlenstoffe verwendet wird.

Einen einfachen Ansatz zur Überprüfung, ob die Kombination von Polymer- und Schwefelkraftfeld sinnvolle Ergebnisse liefert, bietet der Vergleich von Molekulardynamik-Simulationen und quantenmechanischen Rechnungen an einem Testsystem. Das in Abbildung 4.16 gezeigte und für diesen Zweck verwendete Testsystem besteht aus zwei Isopren-Dimeren, welche durch eine Schwefelkette der Länge 2 verbunden sind. Die quantenmechanischen Ergebnisse, die ein Nebenprodukt der in [137] durchgeführten Berechnungen sind, wurden von Prof. Dr. rer. nat. J. A. Becker und Dr. T. Alznauer¹² zur Verfügung gestellt. Der übermittelte Datensatz enthält 7 Simulationen der Länge $t = 5$ ps ($\Delta t = 0.1$ fs). Für weitere Details der Simulation sei auf die angegebene Referenz verwiesen.

Ein entsprechendes System wird für die MD-Simulation als United-Atom-Modell erzeugt. In Bezug auf die verwendete Simulationstemperatur fällt die Wahl auf drei unterschiedliche Werte ($T_1 = 250$ K, $T_2 = 350$ K und $T_3 = 450$ K), da die quantenmechanischen Simulationen deutliche Temperaturschwankungen im Bereich von $250 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$ ($\langle T \rangle = 337$ K) aufweisen. Grund für dieses Verhalten ist, dass die quantenmechanischen Simulationen keinen Thermostaten enthalten. Das MD-Testsystem wird folglich bei jeder der drei Temperaturen 40 mal über einen Zeitraum von 100 ns simuliert. In Tabelle 4.2 sind die sich ergebenden mittleren Bindungslängen und -winkel gezeigt.

Bei der Betrachtung der Bindungslängen und -winkel (ohne Torsion) ergeben sich relative Abweichungen im Bereich $< 10\%$. Dabei gilt es zu beachten, dass die QM-Simulationen aufgrund ihrer Komplexität nur über sehr kurze Zeiträume durchgeführt werden können. Damit fällt die statistische Aussagekraft ab. Das zeigt sich insbesondere darin, dass die Schwankungsbreiten der QM-Rechnungen mit Abstand am größten sind. Zudem werden Kraftfelder wie AMBER meist nur für Systeme angepasst, die lediglich die an der entsprechenden Wechselwir-

¹²Beide: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Hannover, D-30167.

Tabelle 4.2: Die Tabelle enthält Vergleiche der Ergebnisse von QM und MD-Simulationen eines mit Schwefel vernetzten Polyisopren-Testsystems. Angegeben sind der Mittelwert sowie die Standardabweichung der atomaren Abstände r_{ij} und Bindungswinkel θ_{ijk} . Auf eine Differenzierung von Atomen des gleichen Typs, wie beispielsweise Schwefelatome 1 und 2, wird verzichtet. Die Ergebnisse sind daher immer als Mittelwert über alle existierenden Bindungen eines Typs zu verstehen. Für die Berechnungen werden Korrelationszeiten von $\delta t_{QM} = 1$ fs und $\delta t_{MD} = 10$ ps verwendet. Da bei den Torsionswinkeln zwei Rotationsisomere ψ^- und ψ^+ mit Nullpunktsymmetrie existieren, ist eine direkte Berechnung des Mittelwerts nicht sinnvoll. Für Winkel kleiner null wird daher das Vorzeichen gedreht. Diese Projektion erzeugt Eindeutigkeit bezüglich der möglichen Winkelstellungen, sodass auch in diesem Fall die Mittelwerte sinnvoll verglichen werden können. Unter den Mittelwerten der MD-Simulation sind zusätzlich die prozentualen Abweichung zum QM-Wert angegeben.

	QM	MD $T = 250$ K	MD $T = 350$ K	MD $T = 450$ K
$\langle r_{SS} \rangle / \text{nm}$	0.218 ± 0.071	0.204 ± 0.003	0.205 ± 0.005	0.204 ± 0.005
	–	6.4%	5.9%	6.4%
$\langle r_{CS} \rangle / \text{nm}$	0.199 ± 0.067	0.183 ± 0.001	0.182 ± 0.001	0.183 ± 0.002
	–	1.6%	8.5%	8.0%
$\langle \theta_{CSS} \rangle / ^\circ$	106.7 ± 7.2	105.0 ± 1.1	105.1 ± 1.6	104.9 ± 2.8
	–	6.4%	1.5%	1.7%
$\langle \theta_{CCS} \rangle / ^\circ$	109.1 ± 2.5	116.3 ± 0.7	114.8 ± 1.2	115.7 ± 2.3
	–	6.6%	5.2%	6.0%
$\langle \psi_{CSSC} \rangle / ^\circ$	118.1 ± 19.8	116.1 ± 5.0	95.5 ± 5.0	94.4 ± 13.43
	–	1.7%	19.1%	20.1%

kung beteiligten Atome beinhalten. Dass zusätzliche Atome in der Umgebung der betrachteten Wechselwirkung (beispielsweise umliegende Polymerketten) zu abweichenden Ergebnissen führen, ist daher nicht abwegig. Unter diesen Voraussetzungen sind die beobachteten Abweichungen zwischen QM und MD-Simulationen klein genug, um die Kraftfeldparameter der MD-Simulation nicht zu verwerfen.

Im Bereich der Torsionswinkel treten deutlich höhere Differenzen von bis zu 20% auf. Hierbei müssen jedoch die generell deutlich größeren Standardabweichungen berücksichtigt werden, die in ähnlichen Größenordnungen liegen. Grund für derart starke Schwankungen ist die Existenz der zwei Rotationsisomere ψ^- und ψ^+ . Der mögliche Übergang zwischen diesen metastabilen Zuständen, vor allem bei höheren Temperaturen, führt zwangsläufig zum Durchlaufen eines großen Winkelbereichs, was den zeitlichen Mittelwert entsprechend beeinflusst. Aus diesem Grund sind für den Vergleich der Torsionswinkel auch die größeren Abweichungen von bis zu 20% akzeptabel. Zusammenfassend wird geschlossen, dass die Parameter des AMBER-Kraftfelds eine gute Wahl für die Simulation des Kontaktmodells darstellen.

4.3.2 Eigenschaften vulkanisierter Systeme

Nach der Betrachtung der Vulkanisation anhand einzelner Schwefelbrücken sollen nun vollständige Polymersysteme untersucht werden. Hierzu muss zunächst geklärt werden, welcher Grad der Vernetzung angestrebt wird. In PKW-Reifen liegt der Schwefelanteil üblicherweise bei rund 2 phr [28] (vgl. Kapitel 2.2 für die Erklärung der Einheit phr). Da die Polyisoprenketten in Kapitel 5 nahezu ausschließlich die Länge $n = 200$ mu besitzen, sollen die folgenden Überlegungen und Berechnungen allesamt auf diese Länge und Schwefelbrücken mit jeweils 2 Schwefelatomen bezogen werden.

In dem Bild der festgesetzten Polymerkonfiguration entsprechen 2 phr Schwefel etwa 4.5 Schwefelbrücken, die von jedem Polymer ausgehend gesetzt werden. Da jede Schwefelbrücke an zwei Polymere bindet, sind im Mittel 9 Schwefelbrücken mit jedem Polymer verbunden. Unter der Annahme, dass diese gleichmäßig entlang der Kette verteilt sind, ergibt sich ein Abstand von 20 mu zwischen den Vernetzungspunkten auf dem Polymer. Im Hinblick auf die in Kapitel 5 bestimmten Kraft-Abstand-Kurven wird die Vulkanisation einen sichtbaren Einfluss zeigen, sobald sie die Bewegung der Partikel einschränkt. Vereinfacht betrachtet, ist die Vulkanisation mit dem Aufbau eines Netzes zu vergleichen. Die Größe der Maschen ist bestimmt durch den mittleren Abstand der Schwefelbrücken Δr . Wie in Abbildung 4.17 skizziert ist, sollte das Verhältnis dieses mittleren Abstands zum Durchmesser der Partikel D die Veränderung der mechanischen Eigenschaften bedingen.

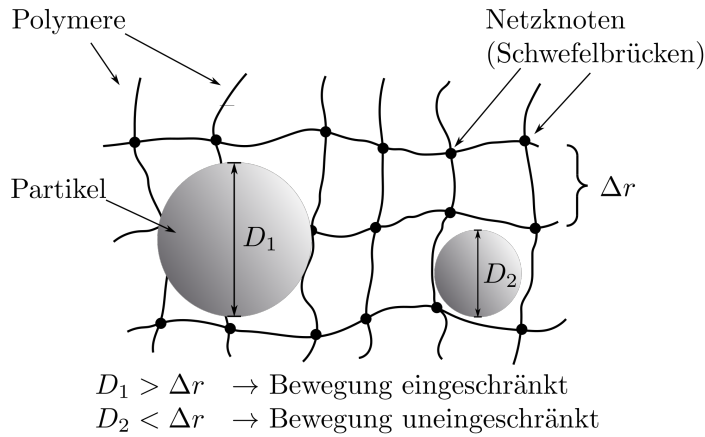


Abbildung 4.17: Die Abbildung verdeutlicht, wie das Verhältnis von Abstand der Netzknotten Δr zum Durchmesser der Partikel D Einfluss auf mechanische Eigenschaften nimmt.

In Abbildung 4.18 ist der Mittelwert der End-zu-End-Abstände¹³ von Segmenten der Länge l entlang der Ketten eines Polymersystems ($n_p = 85$, $n = 200$ mu) aufgetragen. Der zuvor für 2 phr Schwefel abgeschätzte Netzknottenabstand von 20 mu korrespondiert in diesem Bild mit

$$\Delta r = \sqrt{\langle R_{(l=20 \text{ mu})}^2 \rangle} \approx 3 \text{ nm.}$$

Dieser Wert entspricht gleichzeitig etwa 70 % ($= \Delta r \cdot D_{sim}^{-1}$) des durchschnittlichen Durchmessers eines, in dieser Arbeit verwendeten Silica-Partikels ($D_{sim} = 4.2$ nm). Für simulierte Kettenlängen von bis zu 800 mu bleibt dieser Wert unverändert. Wird bei der prozentualen Berechnung die Größe von experimentell verwendeten Partikeln ($D_{exp} \approx 15.0$ nm) eingesetzt, so ergibt sich ein deutlich kleinerer Wert von $\Delta r \cdot D_{exp}^{-1} \approx 20\%$. In experimentellen Systemen mit derartigen Verhältnissen zeigt sich, bedingt durch die Vernetzung mit Schwefel, eine deutliche Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Um Gleiches in den simulierten Systemen zu erreichen, sollte ein ähnliches Verhältnis zwischen Netzknottenabstand und Partikeldurchmesser gelten. Da eine Vergrößerung der Partikel jedoch nur bedingt möglich ist, muss hierfür der Schwefelanteil deutlich – auf näherungsweise 15 phr – erhöht werden¹⁴. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse einer ersten Schwefelstudie, die in Abbildung A.7 (Anhang) gezeigt ist, bestätigt. Anzumerken ist, dass die Mengenangabe des hinzugefügten Schwefels bereits

¹³Ein Beispiel für die Berechnung der End-zu-End-Abstände eines Polymers ist in Abbildung 2.2 gegeben.

¹⁴Dieser Wert ergibt sich durch Ablesen des in Abbildung 4.17 zu $\sqrt{\langle R^2 \rangle} \approx 0.85$ nm ($= 3.0$ nm $\cdot D_{sim} \cdot D_{exp}^{-1}$) korrespondierenden l -Werts von ungefähr 2.3 mu.

die Schwefelbrücken beinhaltet, die zur Anbindung der Kettenanfänge und -enden verwendet werden. Bei einer Kettenlänge von $n = 200$ mu entspricht dies einem Wert von 0.9 phr, was im Vergleich zu den angestrebten Schwefelmengen, die zufällig im System verteilt werden, nur ein sehr kleiner Anteil ist.

Das Hauptziel des Vulkanisationsalgorithmus besteht darin, eine homogene Verteilung der Schwefelbrücken zu realisieren. Dabei geht es zum einen um die räumliche Verteilung im Simulationsvolumen und zum anderen um die Verteilung entlang der individuellen Polyisoprenketten. Beide Punkte werden im Folgenden untersucht.

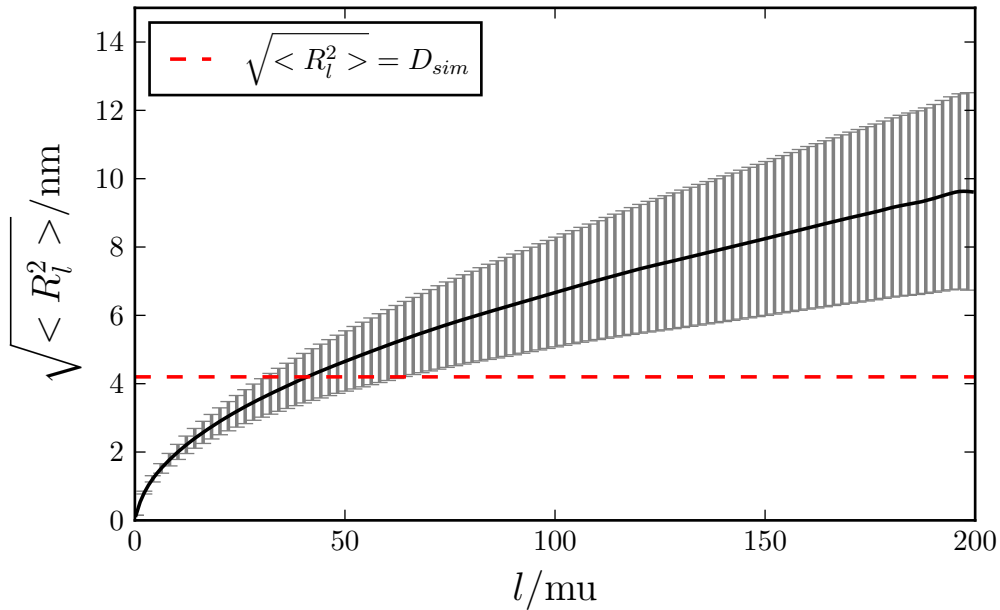


Abbildung 4.18: Die Abbildung zeigt den Mittelwert der End-zu-End-Abstände von Segmenten der Länge l . Grundlage für die Berechnungen ist ein Testsystem, bestehend aus 85 Polymeren der Länge $n = 200$ mu. Zur Angabe der Schwankungsbreiten ist die zugehörige Standardabweichung in Form von Fehlerbalken eingetragen. Im System befindet sich zudem ein Partikel der Größe $D = 4.2$ nm, dessen Einfluss auf die Mittelwerte der End-zu-End-Abstände als vernachlässigbar angesehen wird. In rot ist der Punkt skizziert, an dem die End-zu-End-Abstände die Größe des Partikels (Durchmesser) erreichen.

In Abbildung 4.19 ist die radiale Verteilungsfunktion $g_{SS}(r)$ der Schwefelatome für unterschiedliche Mengen an hinzugefügtem Schwefel gezeigt. Für die Berechnungen werden reine Polymersysteme sowie Systeme mit Silica-Partikeln ($D = 2.1 - 6.3$ nm) verwendet. Um einen besseren Vergleich der unterschiedlichen Konfigurationen zu ermöglichen, sind die Datensätze der Systeme mit Partikeln um -0.2 horizontal verschoben. Im Hinblick auf die Verteilung der Schwefelatome stellen die Silica-Partikel inhomogene Bereiche (Löcher) dar, was in diesen Fällen zu einem systematischen Abfall der radialen Verteilungsfunktion mit wachsender Abstandsvariable r führt. Daher wird für besagte Systeme im Bereich $r > 2.0$ nm eine Gerade angefügt und die Daten entsprechend bereinigt. Direkte Nachbarn auf derselben Schwefelbrücke bleiben unberücksichtigt. Die ungefähre Lage der direkten Nachbarn ist jedoch in der Abbildung markiert.

Unabhängig von Füllgrad und der Anwesenheit von Partikeln zeigen die radialen Verteilungsfunktionen markante Maxima bei 0.4 nm bzw. 0.6 nm. Für $r > 1.2$ nm gilt in erster Näherung $g_{SS} = 1.0$ bzw. $g_{SS} - 0.2 = 0.8$, was eine homogene Schwefelverteilung belegt. Es

kann zunächst ausgeschlossen werden, dass die auftretenden Maxima allein aufgrund von benachbarten Schwefelbrücken entlang zweier parallel verlaufender Ketten auftreten, deren Abstand auf Basis von Abbildung 4.20a auf ungefähr 0.5 nm abgeschätzt wird. Diese speziellen Konfigurationen bestimmen maximal 15 % der im Bereich $0.25 \text{ nm} \leq r \leq 0.75 \text{ nm}$ berücksichtigten Schwefelbrücken¹⁵. Sofern sie von der Auswertung ausgeschlossen werden, bleiben die beiden markanten Maxima bzw. Peaks bestehen, weshalb die besagten Konfigurationen nicht als Erklärung dienen können.

Die Lage des ersten Peaks bei $r \approx 0.4 \text{ nm}$ entspricht in etwa dem σ -Parameter der LJ-Wechselwirkung von Schwefel. Wie in Abbildung 4.20b gezeigt, handelt es sich demnach um zwei direkt benachbarte Netzknoten. Um den zweiten auftretenden Peak zu erklären, ist in Abbildung 4.20c die Abschätzung der in diesem Zusammenhang wichtigen Abstände durchgeführt. Davon ausgehend, dass die Länge eines Monomers 0.5 nm und die Bindungslänge zwischen Schwefel und Kohlenstoff 0.18 nm beträgt, ergibt sich für den eingezeichneten Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen näherungsweise 0.6 nm. Abweichungen treten auf, da die Ketten im simulierten System im Normalfall nicht parallel zueinander verlaufen. Außerdem werden auch Abstände der anderen sich auf dem Netzknoten befindenden Schwefelatome berücksichtigt. Dies sollte jedoch in erster Linie die Breite und nicht die Lage des Peaks beeinflussen. Ein weiterer, jedoch deutlich schwächer ausgeprägter Peak bei $r \approx 1.2 \text{ nm}$ ist analog zu Abbildung 4.20c zu deuten, nur dass in diesem Fall die Schwefelbrücken übernächste Nachbarn sind.

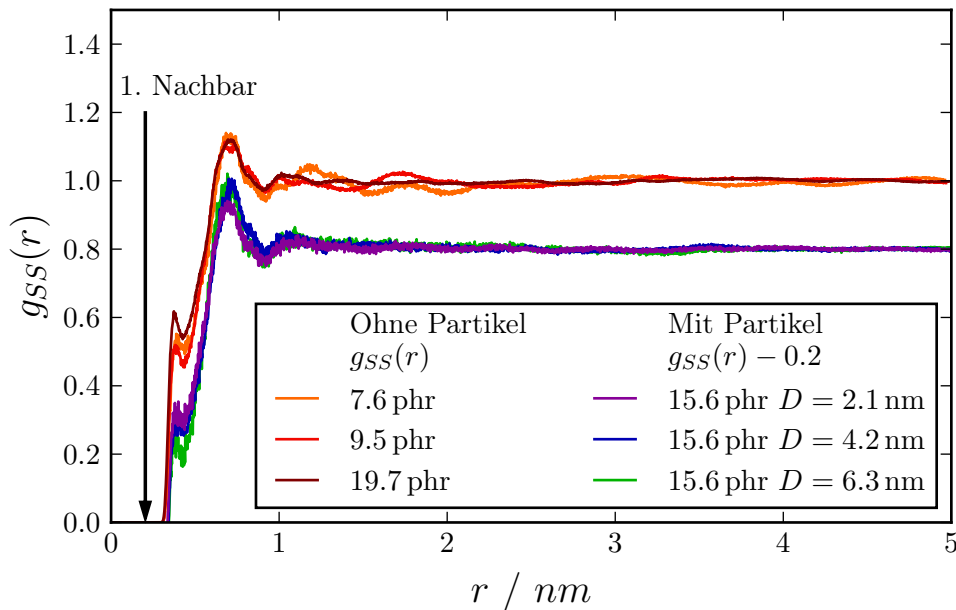


Abbildung 4.19: Die Abbildung zeigt die radiale Verteilungsfunktion der Schwefelatome vernetzter Polymersysteme. Im Fall reiner Polymersysteme ($n_P = 40$, $n = 200 \text{ mu}$) resultieren die Ergebnisse aus einer Gleichgewichtssimulation ($T = 300 \text{ K}$, $P = 1.0 \text{ bar}$) der Länge $t = 50 \text{ ns}$, wobei eine Korrelationszeit von 30 ps zugrunde gelegt wird. Die Resultate für die Systeme mit Silica-Partikeln ($D = 2.1 - 6.3 \text{ nm}$, $n_P = 85$, $n = 200 \text{ mu}$) basieren auf einer Simulationszeit von $t = 10 \text{ ns}$ und einer Korrelationszeit von 30 ps. Um einen besseren Vergleich der unterschiedlichen Konfigurationen zu ermöglichen, sind die Datensätze der Systeme mit Partikeln um -0.2 horizontal verschoben.

¹⁵Diese Annahme gilt für alle in Abbildung 4.19 gezeigten Verläufe.

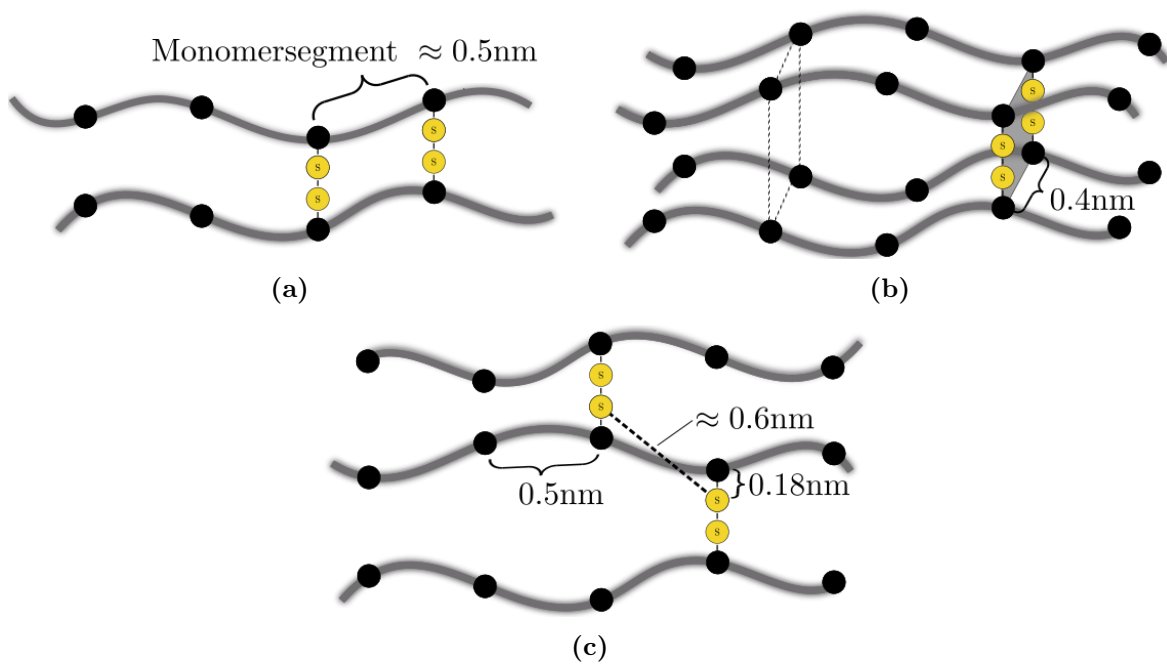


Abbildung 4.20: Die Abbildungen verdeutlichen die im Text durchgeführten geometrischen Überlegungen zur Erklärung der in Abbildung 4.19 auftretenden Peaks. In Abbildung 4.20a ist die im ersten Schritt ausgeschlossene Konfiguration zweier parallel verlaufender Polymere bzw. entsprechend zweier nahezu parallel verlaufender Schwefelbrücken gezeigt. Abbildungen 4.20b und 4.20c skizzieren die schlussendlich für die Erklärung des ersten ($r = 0.4 \text{ nm}$, Abbildung 4.20b) und zweiten ($r = 0.6 \text{ nm}$, Abbildung 4.20c) Peaks herangezogenen Konfigurationen.

Neben der räumlichen Verteilung soll auch die Verteilung entlang der Polymerketten homogen bzw. äquidistant ausfallen. Um dies zu überprüfen, werden für fünf verschiedene Grade der Vernetzung jeweils 100 Testsysteme erzeugt. Als Grundlage dient eine reine Polymerkonfiguration mit $n = 200 \text{ mu}$ und $n_P = 85^{16}$. Anschließend werden für jedes Polymer die Abstände Δn_S (in Monomereinheiten) zwischen anliegenden Schwefelbrücken bestimmt. Neben den sich ergebenden Mittelwerten ist in Tabelle 4.3 die Standardabweichung als Maß für die Streuung angegeben. Für den Vergleich sind zudem die Werte einer vollständig äquidistanten Verteilung aufgeführt. Insbesondere für die höheren Vernetzungsgrade, die aufgrund der vergleichsweise kleinen Partikelgrößen angestrebt werden, zeigt sich im Rahmen der Schwankungen eine gute Übereinstimmung. Es ist zudem klar ersichtlich, warum eine deutliche Erhöhung des Schwefelanteils über 15 phr hinaus nicht möglich ist, da in diesem Fall die mittleren Abstände der Schwefelbrücken bereits bei $\Delta n_S = 3 \text{ mu}$ liegen.

In Abbildung 4.21 ist die Dichte eines Polymersystems in Abhängigkeit der Menge an hinzugefügtem Schwefel gezeigt. Verwendet wird ein Polymersystem ($n_P = 85$, $n = 200 \text{ mu}$), welches zusätzlich zwei Silica-Partikel der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$ beinhaltet. Die Auswertung der Dichte ist auf einen Bereich fern der Partikeloberflächen eingeschränkt (Abstand zu den Oberflächen größer als 2.0 nm), der im Allgemeinen als Bulk¹⁷ bezeichnet wird. Zusätzlich sind

¹⁶Da es an dieser Stelle ausschließlich um die Analyse der zufällig gesetzten Netzknoten geht, wird auf das Hinzufügen von Schwefelbrücken an den Enden der Polymere verzichtet.

¹⁷Ein sogenanntes reines Bulk-System enthält entsprechend keinerlei Ober- bzw. Grenzflächen.

in der Abbildung experimentelle Daten aufgeführt, die über den gesamten Messbereich eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen aufweisen. Ein weiterer Vergleich, der auf einem reinen Polymersystem basiert und daher eine deutlich bessere Statistik aufweist, ist in [120] (Abbildung 1) zu finden. Die Übereinstimmung von Experiment und Simulation bleibt auch in diesem Fall erhalten.

Tabelle 4.3: Die Tabelle zeigt den Vergleich der Abstände zwischen Schwefelbrücken unterschiedlich vernetzter Simulationssysteme und den Referenzwerten einer vollständig äquidistanten Verteilung entsprechender Vernetzung. Die Abstände werden entlang der Polymere bestimmt. Alle Simulationssysteme basieren auf einer Polymerkonfiguration mit 85 Ketten der Länge $n = 200$ mu.

phr	$\langle \Delta n_S \rangle / \text{mu}$	$\Delta n_S^{(th)} / \text{mu}$
0.9	36.0 ± 3.6	40
1.9	22.0 ± 2.0	22
3.8	12.0 ± 1.2	12
7.5	6.0 ± 0.6	6
15.1	3.0 ± 0.3	3

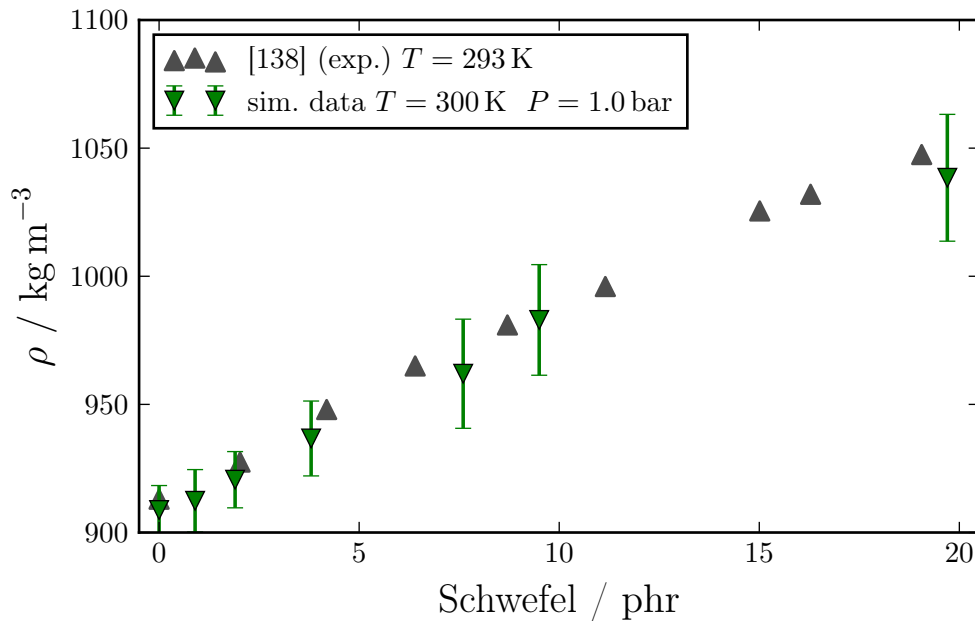


Abbildung 4.21: Die Abbildung zeigt die Dichte von mit Schwefel vulkanisiertem Polyisopren in Abhängigkeit der hinzugefügten Schwefelmenge. Angegeben sind die aus 20 ns Simulation resultierenden Mittelwerte (Korrelationszeit 30 ps), wobei die zugehörigen Standardabweichungen als Maß für die Streuung aufgeführt sind. Die experimentellen Vergleichswerte entstammen [138] und basieren auf rhomboedrischem Schwefel, der eine kristalline Dichte von $\rho = 2050 \text{ kg m}^{-3}$ aufweist. Weitere Details sind der Referenz zu entnehmen.

Im Hinblick auf die Korrelation von Schwefelgehalt und mechanischen Eigenschaften muss beachtet werden, dass der in der Simulation hinzugefügte Schwefel vollständig in Form von Schwefelbrücken gebunden ist. In experimentell untersuchten Systemen hängt der Anteil an

gebundenem Schwefel von der Effektivität des Vulkanisationsprozesses und damit einhergehend von einer Vielzahl von chemischen und thermodynamischen Randbedingungen ab. Da sich der Schwefel, unabhängig davon, ob er gebunden oder ungebunden ist, im Polymer befindet, ist der Einfluss auf die Gesamtdichte vergleichsweise klein. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die mechanischen Eigenschaften des Gesamtsystems weitestgehend durch den gebundenen Schwefel beeinflusst werden.

4.4 Silica-Partikel

Neben dem Polyisopren stellen die Silica-Partikel den Grundbaustein der simulierten Systeme dar. Insbesondere die Partikel-Partikel-Wechselwirkung, die, neben den Parametern der LJ-Wechselwirkung, besonderes stark durch die Ladung der Oberflächenatome bestimmt wird, ist von besonderer Bedeutung. Die betreffende Thematik wurde von Hager in [1] bereits sehr detailliert bearbeitet, weshalb auf die dort erlangten Erkenntnisse und Parameter zurückgegriffen wird. Darüber hinaus sind weitere wichtige Ergebnisse in den zugehörigen Veröffentlichungen [2, 3] zu finden.

Im Gegensatz zur Modellierung von Polyisopren wird für die Silica-Partikel kein United-Atom-Modell verwendet. Diese konzeptionelle Diskrepanz liegt darin begründet, dass den zugehörigen Wasserstoffen über Wasserstoffbrückenbindungen ein großer Einfluss auf die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zugeschrieben wird. Grund zu dieser Annahme liefert die vergleichsweise hohe Polarität der Silica-Oberflächen, wohingegen Polyisopren nahezu unipolar ist [139]. Entsprechend sind die Wasserstoffe des Polyisoprens für die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen von geringer Bedeutung. Eine Beschreibung mittels United-Atom-Modell ist daher naheliegend. Die Wasserstoffe der Silica-Partikel und Silane werden hingegen explizit berücksichtigt.

4.4.1 Silica-Partikel in der Simulation

In den dieser Arbeit vorangegangenen Arbeiten [2, 25] wurde die Silica-Silica-Wechselwirkung anhand von planaren SiO_2 -Oberflächen untersucht. Als Grundstruktur diente β -Cristobalit. Der Schritt zu Silica-Partikeln brachte die konzeptionelle Frage auf, ob weiterhin eine regelmäßige Kristallstruktur oder alternativ amorphe Strukturen verwendet werden sollten. In der Literatur findet sich darauf keine eindeutige Antwort. Denn, obwohl Einigkeit darüber herrscht, dass Silica-Partikel von amorpher Form sind und daher eine vielschichtige und komplexe Oberflächenstruktur besitzen, gibt es keine einheitlichen Vorschriften zur Konstruktion einer derartigen Struktur. Daher existieren neben Studien auf Basis von amorphem SiO_2 [140, 141, 142] ebenfalls Studien, die sich auf kristalline Strukturen [3, 143] stützen. In den letztgenannten Fällen wird die β -Cristobalit-Struktur verwendet, da diese eine Hydroxylgruppendichte von $\sigma_{OH} = 8 \text{ nm}^{-2}$ besitzt, was den Werten von amorphem Silica nahe kommt [144] (siehe Kapitel 2.1).

In einer aktuellen Studie [27] untersuchen Hentschke et al. aus β -Cristobalit ausgeschnittene sphärische Silica-Partikel in Bezug auf die IR-Spektren ihrer Oberflächen. Zu diesem Zweck werden die offenen Valenzen an den Oberflächen der Partikel mit Wasserstoffen bzw. Hydroxylgruppen abgesättigt. Anschließend wird eine Energieminimierung der äußeren Atome vorgenommen. Es zeigt sich, dass die anhand dieser Systeme simulierten Infrarotspektren gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen aufweisen. Den entscheidenden Faktor stellt in diesem Zusammenhang keinesfalls eine besonders detaillierte Anpassung der Oberflächen dar, sondern vielmehr die Berücksichtigung von adsorbiertem Wasser. Der Aufbau der Partikel in [27] unterscheidet sich nur unwesentlich von der in dieser Arbeit verwendeten Konstruktionsweise. Alleinig anzumerken ist, dass in den MD-Simulationen dieser Arbeit die Was-

serstoffe als einzige Atome der Silica-Partikel frei beweglich sind. Hingegen sind die Sauerstoff- und Siliziumatome durch die erzwungene Bewegung der Silica-Partikel in mindestens zwei von drei Raumrichtungen in ihrer Bewegung eingeschränkt. Die gute Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Infrarotspektren in [27] unterstreicht, dass die Konstruktion der Silica-Partikel anhand von kristallinen Strukturen, einen sinnvollen Ansatz darstellt. Einzig das Hinzufügen von adsorbierten Wassermolekülen wird als sinnvolle Ergänzung angesehen. Die letztgenannte Modifikation ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

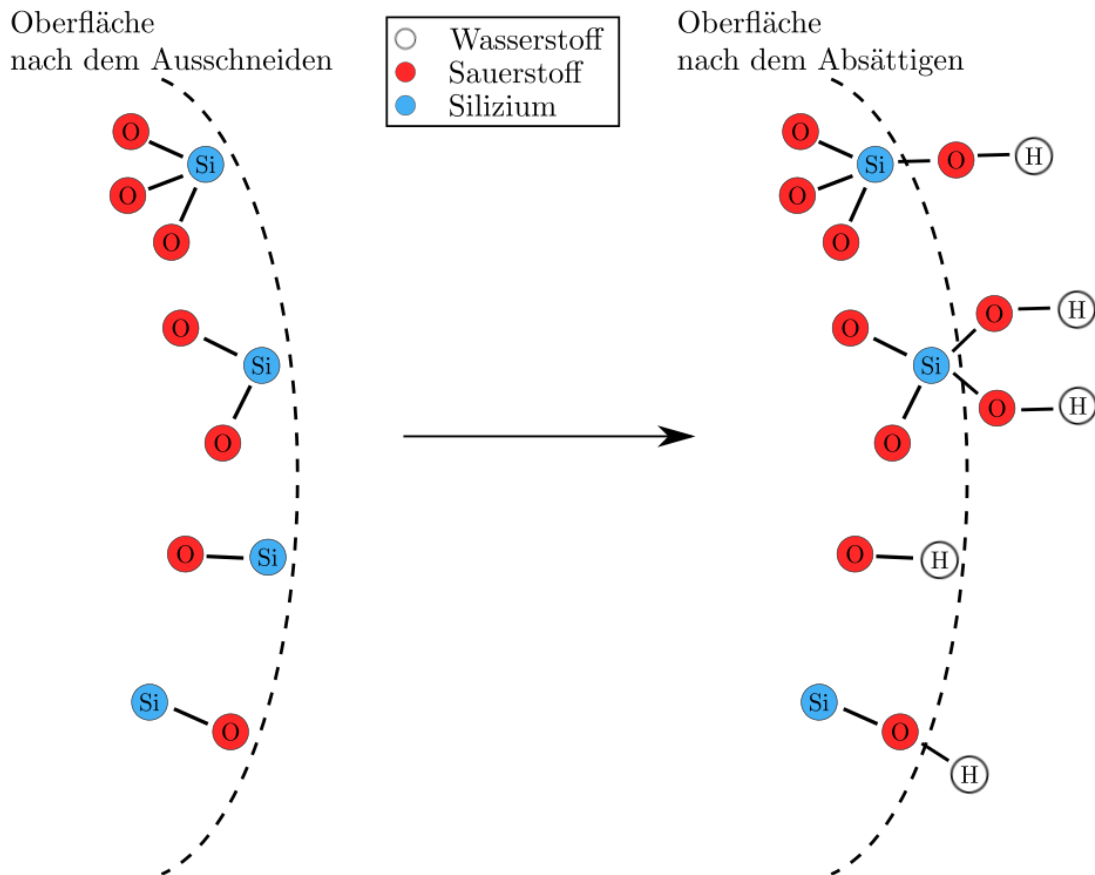


Abbildung 4.22: Die linke Seite der Abbildung zeigt die bei der Erzeugung der Silica-Partikel entstehenden freien Valenzen. Auf der rechten Seite ist zu sehen, wie diese freien Valenzen durch Hydroxylgruppen gesättigt werden.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Erzeugung der Silica-Partikel sieht vor, dass zunächst aus Einheitszellen des β -Cristobalit ein großer Kristall erzeugt wird, aus dem eine Kugel mit Radius R bzw. Durchmesser D ausgeschnitten wird. Von dieser Kugel wird nur eine Schale der Breite $dR = 0.8 \text{ nm}$ (von der Oberfläche aus) weiter verwendet. Es hat sich gezeigt [1], dass durch abschirmende Effekte weiter innen liegende Atome vernachlässigt werden können, womit sich Simulationszeit einsparen lässt. Durch das Ausschneiden der Kugelschale entstehen ungesättigte Atome an den inneren und äußeren Oberflächen der Partikel, wobei die inneren nicht weiter zu bearbeiten sind. Außen findet eine Absättigung der freien Valenzen durch das Anbringen von Hydroxylgruppen (Abbildung 4.22) statt. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ergeben sich dadurch sowohl isolierte als auch geminale Silanolgruppen. Auf eine darüber hinausgehende Differenzierung, im Hinblick auf vicinale Silanolgruppen, wird verzichtet. Für die am häufigsten verwendeten Partikel der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$ ergibt sich

damit eine Hydroxylgruppendichte von $\sigma_{OH} = 6.4 \text{ nm}^{-2}$. Die Hydroxylgruppendichten für weitere Partikelgrößen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Im Vergleich mit den experimentell gemessenen Werten (vgl. Kapitel 2.3) zeigen sich für $D \geq 4.2 \text{ nm}$ nur kleine Abweichungen. Die signifikante Abweichung für $D = 2.1 \text{ nm}$, sowohl von experimentellen als auch den restlichen in Tabelle 4.4 aufgeführten Werten, wird auf die hohe Krümmung der Kugeloberfläche zurückgeführt. Diese ist im Vergleich zu den molekularen Abständen im Kristall groß, sodass die erzeugte Oberfläche von Fehlstellen dominiert wird. Damit ergibt sich automatisch eine untere Schranke für die Größe der verwendeten Partikel. Auf der anderen Seite beschränkt die Ausdehnung der Simulationsbox (bzw. die Zahl der Atome im Vergleich zur verfügbaren Computer-Infrastruktur) die maximale Partikelgröße. Es gilt zu beachten, dass der gesamte nicht von den Partikeln ausgefüllte Raum mit Polymeren gefüllt wird und parallel die Box-Dimensionen groß genug sein müssen, damit eine Wechselwirkung zwischen Partikel und periodischem Bild ausgeschlossen werden kann. Hinzu kommt die in Kapitel 3.3 diskutierte Begrenzung, welche die Größe der Simulationen auf maximal 10^5 Atome beschränkt. Aus den genannten Gründen konnten Systeme, die Partikel und Polymere beinhalten, lediglich bis zu einer maximalen Partikelgröße von $D = 6.3 \text{ nm}$ untersucht werden. In diesem Fall wird die maximale Zahl der simulierten Atome bereits zu rund 20% durch die Partikel bestimmt. Für Systeme ohne Polymere ist die Verwendung größerer Partikel hingegen möglich.

Tabelle 4.4: Die Tabelle zeigt die Hydroxylgruppendichte σ_{OH} erzeugter Silica-Partikel verschiedener Größen. Das Verhältnis von geminalen zu isolierten Hydroxylgruppen beträgt in allen Fällen etwa 2 : 3.

D / nm	$\sigma_{OH} / \text{nm}^{-2}$
2.1	5.50
4.2	6.46
6.3	6.50
8.4	6.46
12.6	6.46
16.8	6.50

Ein wichtiger Punkt, den es anzumerken gilt, betrifft die Masse der Wasserstoffe auf den Hydroxylgruppen. In Kapitel 3.1.3 wird darauf hingewiesen, dass das leichteste Atom der Simulation den maximal zu verwendenden Zeitschritt festlegt. Aus diesem Grund wird ein United-Atom-Modell für Polyisopren verwendet, um die explizite Berücksichtigung der leichten Wasserstoffe zu umgehen. Wie bereits in der Einleitung von Kapitel 4.4 angemerkt, ist eine analoge Vorgehensweise für die Hydroxylgruppen der Silica-Partikel nicht sinnvoll, da die Wechselwirkung zwischen den Partikeln insbesondere durch die Wasserstoffe der Hydroxylgruppen bestimmt wird. Um dennoch auf einen vergleichsweise kleinen Zeitschritt verzichten zu können, erfolgt eine deutliche Erhöhung der Masse der einzelnen Wasserstoffatome

$$m_H = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \rightarrow \quad m_H = 50 \frac{\text{g}}{\text{mol}}. \quad (4.4.1)$$

Diese Anpassung betrifft ebenfalls die Wasserstoffe auf den Silanen. Durch den Vergleich von Kraftmessungen mit variierender Wasserstoffmasse in Kapitel 6.1 ist eine Legitimation der gewählten Anpassungen nachträglich gegeben.

Für die zu berücksichtigenden Wechselwirkungen muss zwischen dem Inneren und Äußeren der Partikel unterschieden werden. Der äußere Bereich umfasst Atome, die durch maximal drei Bindungen von den Wasserstoffen der Hydroxylgruppen getrennt liegen. Zwischen diesen Atomen werden sämtliche, im Kraftfeld vorgesehenen Winkel-, Bindungs- und Tor-

sionspotentiale gesetzt. Darüber hinaus werden die nicht bindenden 1-4-Wechselwirkungen (vgl. Kapitel 3.1.4) berücksichtigt. Die für diesen Zweck verwendeten LJ-Potentiale erhalten eine Reskalierung mit dem Faktor $1/2$. Zwischen den restlichen, inneren Atomen werden weder Torsionspotentiale noch 1-4-Wechselwirkungen berechnet. Diese Vereinfachung ist durch die bereits angesprochene Einschränkung der Beweglichkeit von Sauerstoff- und Siliziumatomen möglich. Die gewöhnlichen Bindungs- und Winkelpotentiale im Inneren der Partikel stellen weiterhin sicher, dass sich die Partikel wie starre Körper verhalten.

Den größten Einfluss auf die direkte Wechselwirkung zwischen den Silica-Partikeln haben die Ladungen der zugehörigen Atome (vgl. [1]). Gleichzeitig bilden diese Ladungen den größten Unsicherheitsfaktor der Kraftfeldparametrisierung. Das ist in erster Linie darin begründet, dass in klassischen MD-Simulationen eine feste Zuweisung der Ladungen verwendet wird. Quantenmechanisch bedingte Fluktuationen, die beispielsweise durch die gegenseitig induzierte Polarisation von benachbarten Molekülen hervorgerufen werden, bleiben unberücksichtigt.

In der Literatur finden sich diverse Parametrisierungen der Ladungsverteilung von Silica-Oberflächen. Eine aktuelle Referenz ist [145], in der Emami et al. die historische Entwicklung der letzten 30 Jahre in besagtem Forschungsfeld adressieren. Als Beispiel ist die Ladung der Siliziumatome (im Bulk) angeführt, die im Zeitraum von 1980 bis 2014 mit Werten von 0.5 e bis 4.0 e angegeben wird (vgl. Tabelle 1 aus [145]). In Form eines Fazits heben Emami et al. das Kraftfeld aus [146] hervor, welches zu überzeugenden Ergebnissen in Bezug auf Struktureigenschaften, Oberflächen- und Hydrationsenergien führt. Die zugehörigen Ladungsparametrisierungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt und zeigen, im Rahmen der in der Literatur zu findenden Schwankungen, gute Übereinstimmung mit den Daten aus [3], die in dieser Arbeit verwendet werden.

Tabelle 4.5: Die Tabelle zeigt die in dieser Arbeit verwendeten (erste Spalte) Oberflächenladungen der Silica-Partikel im Vergleich zu Werten aus der Literatur [146, 147, 148] (Spalte zwei bis vier). Letztgenannte werden im Text genauer diskutiert. Im Fall von Sauerstoff ist der Wert der Hydroxylgruppen sowie in Klammern der Bulk-Wert angegeben. Der für diese Arbeit angegebene Wert bezieht sich auf Silica-Partikel der Größe $D = 4.2$ nm. Als Grundlage hierfür dienen die in [3] aufgeführten Ladungswerte. Diese werden angepasst, sodass das die Partikel in Summe möglichst neutral geladen sind. Werte für die weiteren verwendeten Partikelgrößen weichen entsprechend in der dritten bis vierten Dezimalstelle ab.

	q(diese Arbeit) / e	q([146]) / e	q(Clay [147]) / e	q(CWCA [148]) / e
H	0.4371	0.4	0.425	0.43
O	-0.6096	-0.675(-0.55)	-1.05(-0.95)	-0.45(-0.66)
Si	1.1487	1.1	2.1	0.9

Dass abweichende Ladungsparametrisierungen ebenfalls zu sinnvollen Beschreibungen von Silica-Oberflächen führen können, zeigt sich in Referenz [149], die wiederum nicht von Emami et al. [145] angeführt wird. In der zugehörigen Studie werden Kraftkurven zwischen planaren, teilweise mit adsorbiertem Wasser bedeckten Silica-Oberflächen mittels großkanonischer Monte-Carlo-Simulation bestimmt. Von Interesse ist insbesondere der Vergleich der Ergebnisse unter Verwendung des Clay bzw. CWCA-Kraftfelds, deren signifikant unterschiedliche Ladungswerte in Tabelle 4.5 angegeben sind. Die Ergebnisse weisen weder im Hinblick auf den generellen Verlauf noch an charakteristischen Stellen (Tiefe des globalen Minimums) der resultierenden Kraftkurven signifikante Unterschiede auf (vgl. Abbildungen 3-5 in Referenz [149]).

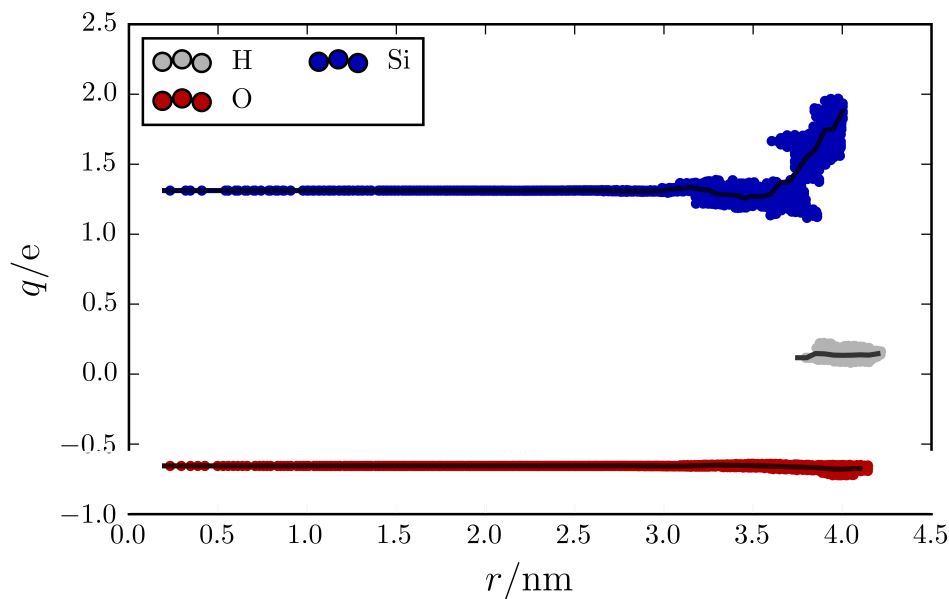


Abbildung 4.23: Die Abbildung zeigt die Ladungen der Atome eines Silica-Partikels in Abhängigkeit vom Abstand zum Partikelschwerpunkt. Neben den reinen Datenpunkten sind die Verläufe der radialen Mittelwerte als durchgezogene Linien eingezeichnet. Grundlage für die Berechnungen bilden ein Partikel der Größe $D = 8.0$ nm und die Methode des Ladungsgleichgewichts [100]. Die Datensätze wurden von Frau Ballnus bereitgestellt und sind in ursprünglicher Form in Abbildung 5.3.a in [150] zu finden.

Bereits in den dieser Arbeit vorangegangenen Arbeiten [1, 3, 25] ist eine detaillierte Auseinandersetzung mit der Thematik der Oberflächenladungen zu finden. Die zuletzt verwendete bzw. referenzierte Parametrisierung [3] (vgl. auch Tabelle 4.5) basiert auf der Methode des Ladungsgleichgewichts [100]. Diese Ladungen wurden jedoch im zeitlichen Verlauf verdoppelt, um den Einfluss der Silica-Partikel zu erhöhen. Ein derartiges Vorgehen ist im Hinblick auf die Untersuchung eines Modellsystems, im Gegensatz zur exakten Vorhersage von mechanischen Parametern, durchaus legitim. Zudem bedeutet die Skalierung der Ladungen ohnehin nichts anderes als eine virtuelle Vergrößerung der Partikel (vgl. Abbildung 4.9 aus [1]). Ungeachtet dessen liegen die verdoppelten Ladungen noch immer im annehmbaren Bereich. Das zeigt der Vergleich mit den Oberflächenladungen aus [150]. In dieser Thesis wird die Adsorption von kleinen Testmolekülen auf den, ebenfalls in [27] verwendeten Silica-Partikeln untersucht. Neben den gewöhnlichen Bewegungsschritten beinhaltet die zugrunde liegende MC-Simulation einen Schritt, in dem die Ladungen der Silica-Partikel angepasst werden (Methode des Ladungsgleichgewichts [100]). Der resultierende Verlauf der Ladungen eines Partikels der Größe $D = 8.0$ nm ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Im Inneren der Partikel ($r < 3.0$ nm) weisen Sauerstoff- und Siliziumatome weitestgehend konstante Ladungen von $-0.7e$ bzw. $+1.3e$ auf. An der Oberfläche zeigen die Sauerstoffladungen lediglich etwas stärkere Schwankungen von $\pm 0.1e$, was ebenfalls auf die Ladungen der Wasserstoffe zutrifft. Die Ladungen der Siliziumatome weisen hingegen deutlich stärkere Abweichungen auf und steigen auf bis zu $+2.0e$ an. Derart hohe Werte an der Oberfläche scheinen durch die Größe der Partikel bedingt zu sein, da sie in Berechnungen aus [3], die auf denselben Methoden mit kleineren Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm basieren, nicht zu beobachten sind. Die anhand der in Abbildung 4.23 gezeigten Ladungsverteilung gemessenen Adsorptionsenergien – von Wassermolekülen und Kohlenwasserstoffgruppen auf Silica – zeigen gute Übereinstimmung mit experimentellen Messungen. Zusätzlich dienen die Silica-Strukturen als Eingabeparameter für die in [27]

bestimmten Infrarotspektren, die ebenfalls gute Übereinstimmung mit experimentellen Datensätzen aufweisen. Aufgrund dieser Resultate und dem in Abbildung 4.23 beobachteten Anstieg der Ladungen an den Oberflächen der Partikel wird auch die Verwendung der verdoppelten Ladungen aus [3] als hinreichend gerechtfertigt angesehen.

4.5 Silane (TESPT)

Wie bereits in Kapitel 4.5 beschrieben, wird in dieser Arbeit ausschließlich TESPT als Silan verwendet. Für die zugehörigen Kohlenstoffe wird, genauso wie für das Polymer, ein United-Atom-Modell verwendet. Die Kraftfeldparameter der LJ-Wechselwirkung entstammen den vorausgehenden Arbeiten [1] bzw. [25] und sind demnach, wie auch die Parametrisierung der ursprünglich verwendeten planaren Oberflächen, dem UFF-Kraftfeld entnommen. Gleiches gilt für die Kraftkonstanten der Bindungen und gewöhnlichen Winkelpotentiale. Für die zugehörigen Gleichgewichtslängen sowie die gesamten Torsionswechselwirkungen ist eine Parametrisierung in [1] zu finden, die entsprechend übernommen wird. In keiner der vorangehenden Arbeiten fand jedoch eine Anbindung der Silane an das Polymer statt. Das geht auf die mehrheitlich verwendeten Alkylsilane zurück, die aufgrund ihrer Struktur keine Möglichkeit zur Anbindung bieten. Zudem existierte kein Modell, welches die kovalente Verbindung von Polymer und Silan beschreibt. Die Wahl, in dieser Arbeit TESPT zu verwenden, ist daher keinesfalls willkürlich. Da TESPT über die Schwefelgruppen an das Polymer bindet, ergibt sich, wie im Falle der Schwefelbrücken im Polymer, die bekannte C-S-S-C Konfiguration (vgl. Abbildung 4.11). Entsprechend kann die zugehörige Parametrisierung der Schwefelbrücken für die Polymer-Silan-Bindung übernommen werden. Darüber hinaus ist TESPT in Kombination mit gefälltem Silica experimentell eines der am meisten verwendeten Silane überhaupt. Für Modelluntersuchungen stellt es daher einen exzellenten Repräsentanten der Silane dar.

4.5.1 Silane in der Simulation

Die Verbindung von TESPT und Polymer erfolgt, wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, indem die symmetrische Bindung (S-S) zwischen den beiden Strängen des Silans aufgebrochen wird und die offenen Schwefelatome an das Polymer binden. Diese Reaktion unterscheidet sich nur unwesentlich von der Bildung der Schwefelbrücken zwischen den Polymeren, weshalb die Vulkanisation und die Polymer-Silan-Bindung in realen Systemen zum selben Zeitpunkt stattfinden. In der Simulation ist eine voneinander unabhängige Steuerung der beiden Prozesse jedoch problemlos möglich. Daher kann insbesondere auf die Anbindung von vollständigen TESPT-Silanen in der Hufeisenform verzichtet werden. Alternativ werden halbierte TESPT-Stränge (3-Triethoxysilylpropyldisulfid), die sich in realen Systemen erst nach Aufbrechen der S-S-Bindung ergeben, verwendet. Diese Vereinfachung erleichtert vor allem die Anbindung der Silane an die Partikel, da für jedes Silan nur ein Anknüpfungspunkt von Bedeutung ist (siehe Abbildung 4.24a). Nach der Anbindung an das Polymer ist das Resultat ohnehin das Gleiche. Mit der im Folgenden weiter verwendeten Abkürzung TESPT wird auf eine explizite namentliche Unterscheidung von 3-Triethoxysilylpropyldisulfid und Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid verzichtet. Es gilt lediglich zu beachten, dass die angegebenen Oberflächendichten auf die halbierten Silane bezogen werden. Im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ist daher gegebenenfalls ein Faktor 2 zu berücksichtigen.

Um eine möglichst homogene Verteilung der Silane zu ermöglichen, wird ein Mindestabstand definiert, der zwischen zwei nacheinander gesetzten Silanen bzw. deren Anbindungspunkten (Sauerstoff-Atom der Hydroxylgruppe in Abbildung 4.24a) bestehen muss. Zu diesem Zweck wird die Partikeloberfläche durch die Gesamtzahl der hinzuzufügenden Silane geteilt. Aus der resultierenden Fläche pro Silan A_{silan} wird mittels $A = 4\pi r_{min}^2$ der Mindestabstand

berechnet¹⁸. Unter Beachtung dieses Kriteriums werden die Hydroxylgruppen der Oberfläche zufällig ausgewählt und durch Silane ersetzt.

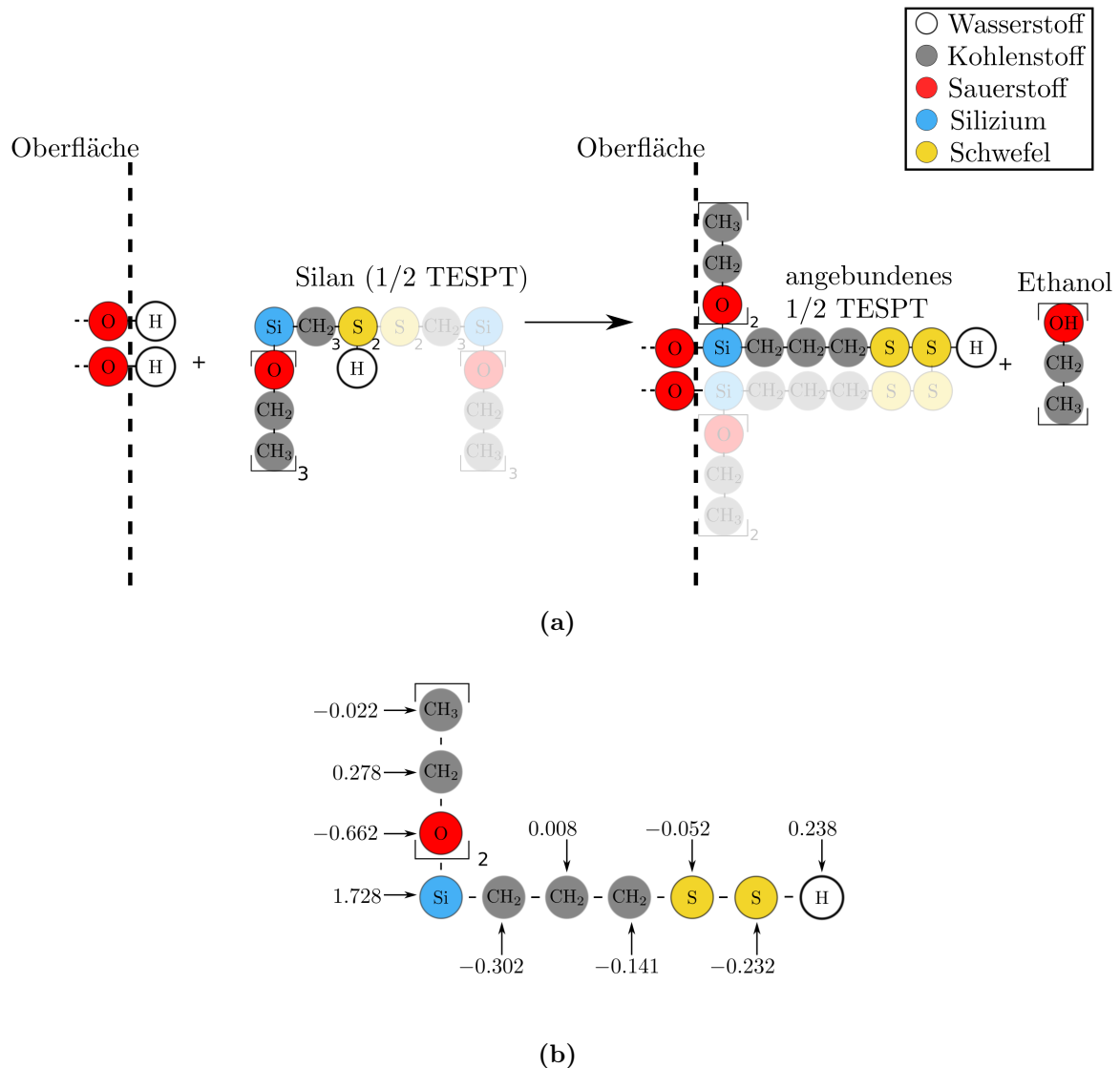


Abbildung 4.24: Abbildung 4.24a zeigt das vereinfachte Anbindungsmodell des Silans TESPT, respektive 3-Triethoxysilylpropyldisulfid. Im Hintergrund ist das ursprüngliche Modell aus Abbildung 2.6 skizziert. Das bei der Reaktion erzeugte Ethanol wird nicht in der Simulation berücksichtigt. Abbildung 4.24b zeigt die verwendeten Ladungen von TESPT in Einheiten der Elementarladung e . Als Grundlage dienen die Werte aus [25]. Anpassungen der Ladungen im Bereich der dritten bis vierten Dezimalstelle stellen die Neutralität der silanisierten Partikel unterschiedlichen Durchmessers D sicher. Die Farbcodierung ist identisch zu Abbildung 4.24a.

In Abbildung 4.24b ist die Ladungsverteilung der Silane gezeigt, die [25] entnommen wurde. Leichte Anpassungen waren notwendig, da die Anbindung an die Oberfläche über eine Hydroxylgruppe verläuft und nicht, wie in [25], über zwei. Damit auch die silanisierten Partikel insgesamt neutral geladen sind, musste die Ladung der Silane zunächst auf jedem Atom um $0.04e$ reduziert werden. Weitere Anpassungen werden, wie auch im Falle der Silica-

¹⁸Die Krümmung der Kugeloberfläche wird an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

Partikel, in der dritten bis vierten Nachkommastelle vorgenommen. Um die Silane mit dem Polymer verbinden zu können, ist jedoch zusätzlich die Wasserstoffendgruppe des Silans zu entfernen. Die zugehörige Partialladung wird auf den angekoppelten Kohlenstoff des Polymers übertragen, sodass die Ladungsneutralität der silanisierten Partikel sichergestellt ist.

Die Anzahl der Silane, die an die Oberfläche der Silica-Partikel koppeln, stellt eine wichtige variable Größe in Bezug auf das Kontaktmodell dar. Im Gegensatz zur Vulkanisation zeigt die Verwendung von experimentellen Silandichten ($\sigma_{exp} \approx 0.5 \text{ nm}^{-2}$) durchaus Einfluss auf die Kraftkurven (vgl. Abbildung A.6)¹⁹. Unter der Annahme, dass der Einfluss der Silane durch die absolute Anzahl pro Silica-Partikel gegeben ist und das Oberflächenverhältnis von simulierten zu experimentellen Partikeln $D_{sim}^2/D_{exp}^2 \approx 10$ beträgt, ist der Einfluss in realen Systemen jedoch deutlich stärker zu erwarten.

Neben der Anzahl der hinzugefügten Silane ist die Verteilung selbiger von enormer Wichtigkeit. Es sollte sichergestellt werden, dass eine homogene Verteilung über die Oberfläche der Partikel besteht. Zudem gilt es zu berücksichtigen, dass die Positionierung der Silane, im Hinblick auf das Kontaktmodell, Einfluss auf die berechneten Kraftkurven haben wird. Eine genauere Analyse bzw. Quantifizierung dieses Sachverhalts anhand entsprechender Kraft-Abstand-Resultate findet in Kapitel 5.1.2 statt.

Für die Beantwortung der Frage, ob eine homogene Verteilung der Silane hinsichtlich der Oberfläche der einzelnen Partikel besteht, werden die Ortsvektoren $\vec{\Phi}_{Si}$ der Anbindungspunkte der Silane (Silizium-Atome) relativ zum Massenschwerpunkt der jeweiligen Partikel bestimmt. Da der Abstand zum Schwerpunkt in erster Näherung für alle betroffenen Siliziumatome gleich ist, wird als beschreibende Variable für den Abstand zweier Silane i, j der eingeschlossene Winkel verwendet:

$$\theta = \angle(\vec{\Phi}_{Si}^{(i)}, \vec{\Phi}_{Si}^{(j)}). \quad (4.5.1)$$

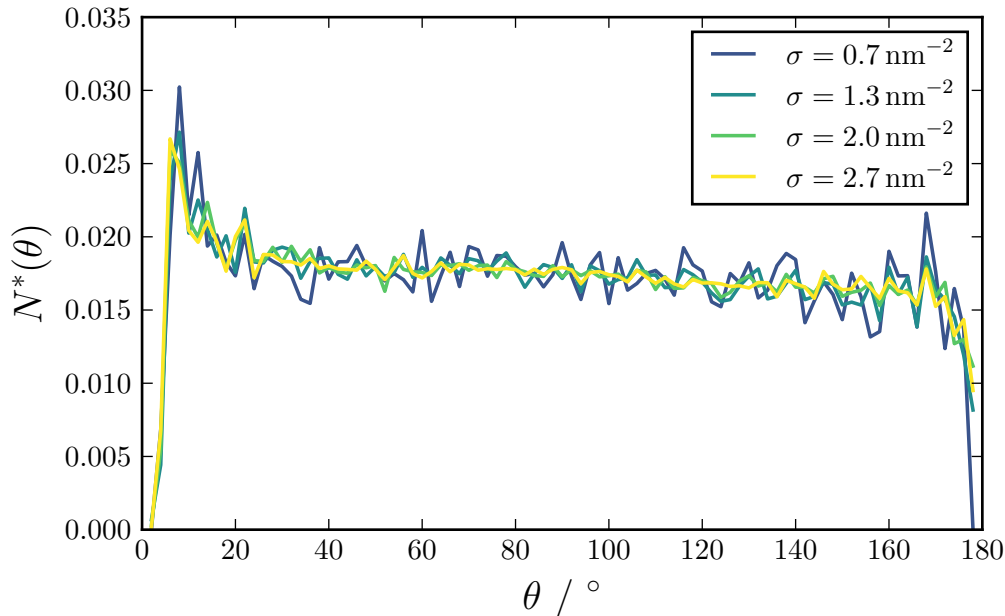


Abbildung 4.25: Abbildung 4.25 zeigt die normierte Winkel-Verteilungsfunktion $N^*(\theta)$ (Gleichung (4.5.2)) der auf einem Partikel der Größe $D = 6.3 \text{ nm}$ angebrachten Silane bei variierender Bedeckung σ .

¹⁹Es gilt den bereits angesprochenen Faktor 2, bedingt durch die besondere Art der Silanankopplung, zu beachten.

Für die sinnvolle Definition einer Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von θ gilt es zu berücksichtigen, dass die absolute Zahl der Silane $N(\theta)$ beim Winkel θ durch die sphärische Geometrie der Partikel entscheidend beeinflusst wird. Unter Annahme einer homogenen Verteilung der Silane weist $N(\theta)$ für θ im Bereich von 90° ein Maximum auf. Dieses Verhalten gilt vollkommen analog für die Längenverteilung der Breitengrade auf einer Kugel, die bekanntermaßen am Äquator ihr Maximum aufweist. Für die Definition einer Verteilungsfunktion, die eine homogene Verteilung der Silane auf eine Gleichverteilung zurückführt, muss daher ein zusätzlicher Normierungsfaktor $\sin(\theta)^{-1}$ berücksichtigt werden. Eine entsprechende Definition lautet:

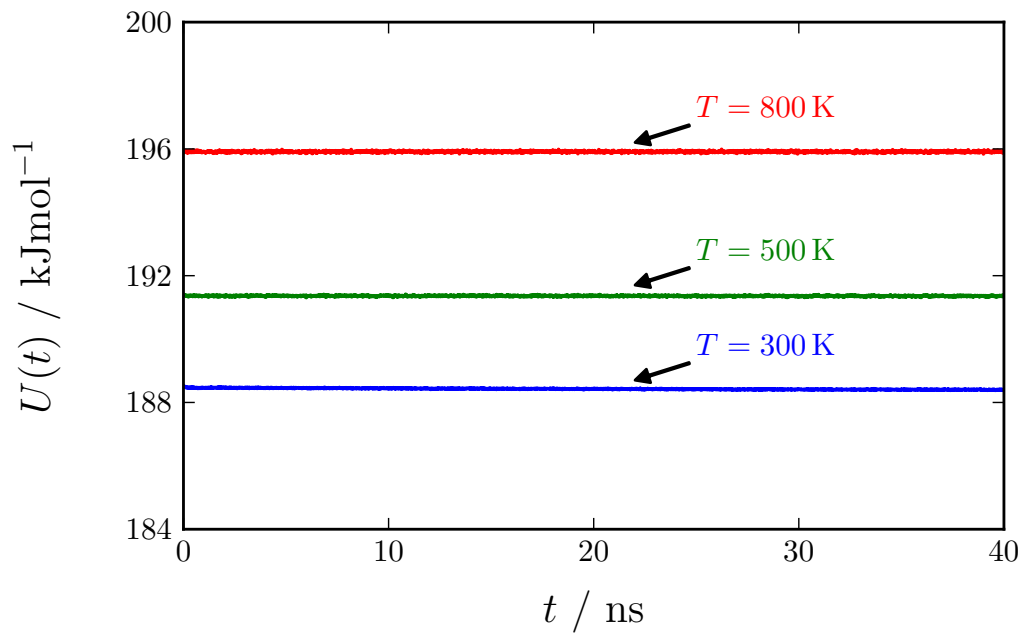
$$N^*(\theta) = \frac{N(\theta) \sin(\theta)^{-1}}{\int d\theta N(\theta)}. \quad (4.5.2)$$

Der Verlauf der Verteilungsfunktion $N^*(\theta)$ ist in Abbildung 4.25 für variierende Silandichten σ gezeigt. Für den Bereich $20^\circ \leq \theta \leq 160^\circ$ zeigt sich die erwartete Gleichverteilung. Die Abweichungen in den Bereichen $\theta < 20^\circ$ und $\theta > 160^\circ$ sind auf die kristalline und damit nicht ideal kugelförmige Beschaffenheit der Partikel zurückzuführen. Die Normierung anhand von $\sin(\theta)$ setzt dies jedoch implizit voraus. Je kleiner die Skala ist, auf der die Oberfläche betrachtet wird, desto mehr kommt dieser Effekt zum Tragen, was die beobachteten Abweichungen in den Randbereichen von θ widerspiegeln.

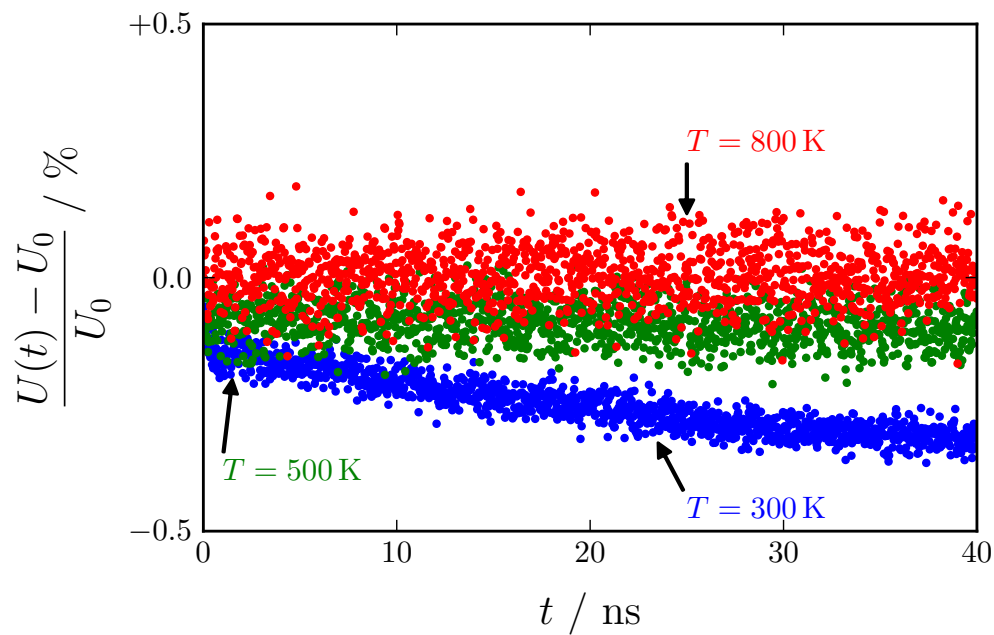
4.6 Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen

Das Spektrum an Relaxationszeiten von Polymeren ist eng verknüpft mit der Länge selbiger. Daraus resultiert, dass längere Polymere auch größere Zeiträume benötigen, um Gleichgewichtszustände zu erreichen. Die hier durchgeführten Simulationen von Systemen mit vergleichsweise langen Polymeren werfen daher die Frage auf, ob sich die Systeme im Gleichgewicht befinden. Studien, wie beispielsweise [151] zeigen, dass die potentielle Energie von Polymersystemen auch nach sehr langen Simulationszeiten im Bereich von μs nicht zwangsweise im Gleichgewichtszustand angelangt ist. In Abbildung 4.26a ist die potentielle Energie (normiert auf die Anzahl der im System befindlichen Atome) eines voll vernetzten Beispielsystems gegen die simulierte Zeit aufgetragen. Es handelt sich um die den Aufbau des Systems abschließende Gleichgewichtssimulation (zuletzt gelisteter Simulationsschritt in Anhang A.2), die für diesen Zweck von 10 ns auf 40 ns verlängert wird. Im Vergleich mit den $2 \mu\text{s}$ Simulationszeit der gelisteten Referenz erscheint dieser Wert klein. Es muss jedoch bedacht werden, dass der Aufbau des simulierten Systems bereits eine Vielzahl an Gleichgewichtssimulationen beinhaltet. Darüber hinaus sind die hier simulierten Systeme sowohl größer (fünffache Anzahl an Atomen) als auch komplexer (elektrostatische Wechselwirkung) als die reinen Polymersysteme besagter Veröffentlichung. Das macht Simulationszeiten im Bereich von μs auf Basis der zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten nahezu unerreichbar.

Der Verlauf der in Abbildung 4.26a gezeigten Kurven zeigt keinerlei erkennbare Konvergenz. Demnach befindet sich das System in allen drei Fällen im Gleichgewicht. Um die Analyse zu verfeinern, sind in Abbildung 4.26b die Daten aus Abbildung 4.26a erneut gezeigt, wobei die potentiellen Energiewerte zusätzlich auf den Wert bei $t = 0$ normiert sind. Somit ist zu erkennen, dass bei $T = 300 \text{ K}$ eine systematische, zeitliche Änderung der Energiewerte vorliegt. Die Abweichungen liegen im Bereich von weniger als 0.1 %, bei einer Simulationsdauer von 40 ns. Damit stehen die Beobachtungen im Einklang mit den Ergebnissen aus [151]. Sie sind jedoch im Kontext der hier durchgeführten Studien zu bewerten, welche als folgenden Simulationsschritt die Kraftmessung beinhalten, die das System ohnehin aus dem Gleichgewicht bringen wird. Aus diesem Grund wird es als hinreichend erachtet, die Gleichgewichtssimulation bereits nach 10 ns zu beenden. Vor dem Hintergrund der hier durchgeführten Untersuchungen befindet sich das System zu diesem Zeitpunkt bereits ausreichend nah am Zustand des thermischen Gleichgewichts.



(a)



(b)

Abbildung 4.26: Die Abbildungen zeigen die potentielle Energie eines Systems, welches aus zwei Silica-Partikeln ($D = 6.3 \text{ nm}$), die von $n_P = 75$ Polyisopren-Ketten der Länge $n = 200$ umschlossen sind, besteht. Auf den Oberflächen der Partikel sind Silane angebracht ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$, $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$) und das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt. Abbildung 4.26a zeigt den absoluten Wert der potentiellen Energie des Systems $U(t)$ (normiert auf die Anzahl der Atome), wohingegen in Abbildung 4.26b eine zusätzliche Normierung durch den Wert U_0 bei $t = 0$ vorliegt.

Simulation der Partikel-Partikel Wechselwirkungen im Kontaktmodell

Das folgende Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der Untersuchungen des Kontaktmodells und damit die Hauptauswertung dieser Arbeit. Die Untersuchungen zielen darauf ab, ein besseres Verständnis des Kontaktmodells bzw. der im Kontakt erzeugten dissipierten und gespeicherten Energie zu erlangen. Die Ergebnisse der Kapitel 5.2.1, 5.2.2 und 5.3.2, die zugleich die zentralen Resultate dieser Arbeit darstellen, sind in [4] und [5] publiziert.

In den dieser Arbeit vorangegangenen Arbeiten [1, 3] stellte die Simulation von Silica-Partikeln in Polymer einen enormen simulativen Aufwand dar. Die meisten Ergebnisse beruhen daher auf Simulationen von Kraftkurven zwischen Silica-Partikeln bzw. Silica-Oberflächen, wobei der Anteil des Polymers durch ein phänomenologisches, harmonisches Potential hinzugefügt wurde. Im Unterschied zu den später gezeigten Ergebnissen, beinhalteten die einzelnen Simulationen mit explizit berücksichtigtem Polymer [3] zudem Silica-Partikel ohne Silane und Polymer ohne Schwefelbrücken. Um die Untersuchung des Kontaktmodells effektiv voranzutreiben, war die Ausweitung angesprochener Partikel-Polymer-Simulationen unumgänglich.

Die Vorgehensweise in diesem Kapitel ist angelehnt an die zeitliche Entwicklung, was somit gleichbedeutend mit einem immer weiter ansteigenden Grad an Komplexität (bezüglich der simulierten Systeme) ist. Zu Beginn wird die reine Partikel-Partikel-Wechselwirkung mit und ohne Silane untersucht. Um die in [1] eingeführten Ansätze weiterzuentwickeln, wird Polymer zu dem bestehenden System hinzugefügt. Im nächsten Schritt wird der Einfluss der sogenannten chemischen Modifikationen, die das Anbringen von Silanen, das Hinzufügen von Schwefelbrücken und die Verknüpfung von Polymer und Silanen beinhalten, untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Variation von Silandichte und -verteilung. Schließlich wird das Verhalten des Kontakts bei verschiedenen Temperaturen und Partikelgrößen behandelt.

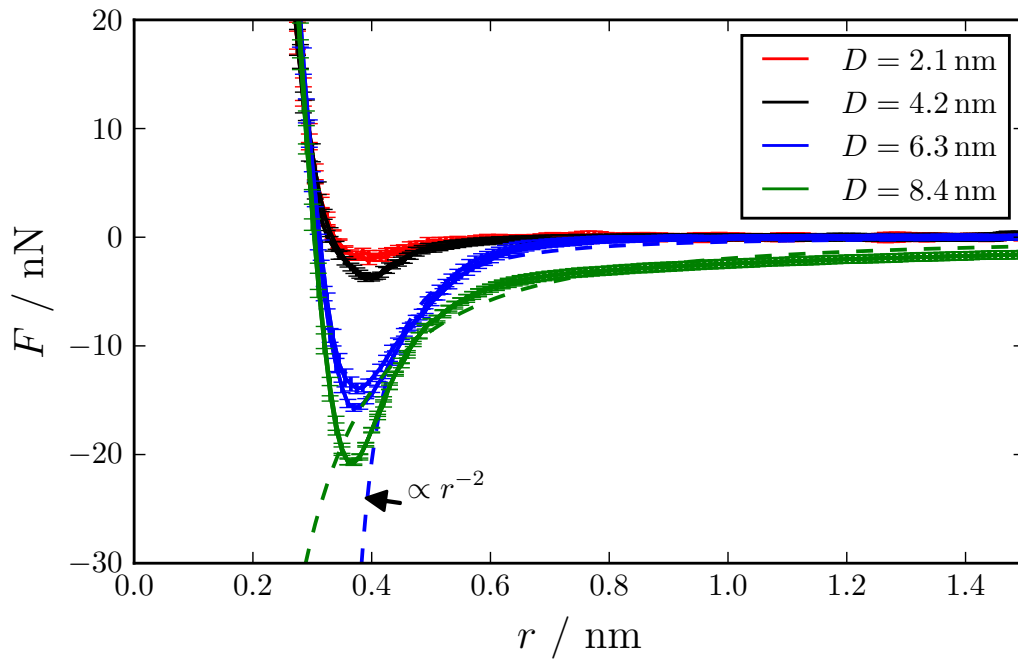
5.1 Partikel im Vakuum

Einen der wichtigsten Einflüsse in Bezug auf das Verhalten des Kontaktmodells stellt die reine Partikel-Partikel-Wechselwirkung dar. Diese wird im folgenden Kapitel separat, unter Zuhilfenahme des Kraftmessers, untersucht. Dabei wird zum einen auf die Skalierung der Wechselwirkung mit der Größe der Partikel und zum anderen auf den Einfluss hinzugefügter Silane eingegangen. Für alle in diesem Kapitel gezeigten Kraftkurven wird eine Federkonstante von $k_{pull} = 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, bei einer Zuggeschwindigkeit des virtuellen Partikels von $v_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ nm ps}^{-1}$, verwendet. Die Wahl des Zeitschritts liegt zwischen 1.5 fs und 1.0 fs, um in jedem Fall eine stabile Simulation zu gewährleisten.

5.1.1 Unsilanisierte Partikel

Eine der zentralen Eigenschaften der Silica-Partikel ist ihre Größe. Diese hat direkten Einfluss auf ihre paarweise Wechselwirkung, wie der in Abbildung 5.1a gezeigte Vergleich mehrerer Kraftkurven von Partikeln unterschiedlicher Größen verdeutlicht. Um einen besseren Vergleich der Kraftkurven zu ermöglichen, sind die Verläufe individuell entlang der r -Achse verschoben, sodass die abstoßenden Anteile übereinstimmen. Auf die Frage, weshalb eine derartige Verschiebung notwendig ist, wird später eingegangen. Umso größer der Durchmesser D ausfällt, desto tiefer liegt das charakteristische Minimum. Im Zuge der gezeigten Variation von $D = 2.1$ nm nach $D = 8.4$ nm wächst die Tiefe von ursprünglich ungefähr -2 nN um etwa eine Größenordnung. Neben der Tiefe verschiebt sich zudem die Lage des Minimums um näherungsweise 0.04 nm ($D = 2.1$ nm \rightarrow 8.40 nm) näher an den Nulldurchgang der Kraft. Ebenfalls beeinflusst wird die Reichweite der Wechselwirkung, die mit der Größe der Partikel ansteigt. Somit reicht für $D = 8.4$ nm der gezeigte Abstandsbereich nicht aus, damit die paarweise Kraft F auf null abfällt. Insgesamt betrachtet, führt die Vergrößerung des Partikeldurchmessers, auf Basis aller beobachteten Veränderungen, zu einer Verstärkung der gesamten Partikel-Partikel-Wechselwirkung. Dieser Einfluss ist auf die steigende Anzahl der miteinander wechselwirkenden Atome zurückzuführen.

Die Abhängigkeit der Kraftkurven von der Partikelgröße stimmt qualitativ mit dem in der Vorgängerarbeit [1] beobachteten Verhalten überein. Der direkte Vergleich der Ergebnisse von Partikeln ähnlichen Durchmessers weist jedoch, gemessen an der Tiefe des Minimums, starke Abweichungen von bis zu 100% ($D = 8.4$ nm) auf. Diese Differenzen sind auf die lokale Struktur der Kontaktflächen zurückzuführen, was an einem einfachen Beispiel deutlich wird. In Abbildung 5.1b ist die fünffache Wiederholung der Kraftmessung des Partikels der Größe $D = 4.2$ nm (aus Abbildung 5.1a) gezeigt, wobei das linke der beiden Partikel um den Winkel α um seinen Schwerpunkt rotiert wird. Die Ergebnisse zeigen starke Variationen hinsichtlich Tiefe und Lage des Minimums. Zudem fällt insbesondere die



(a)

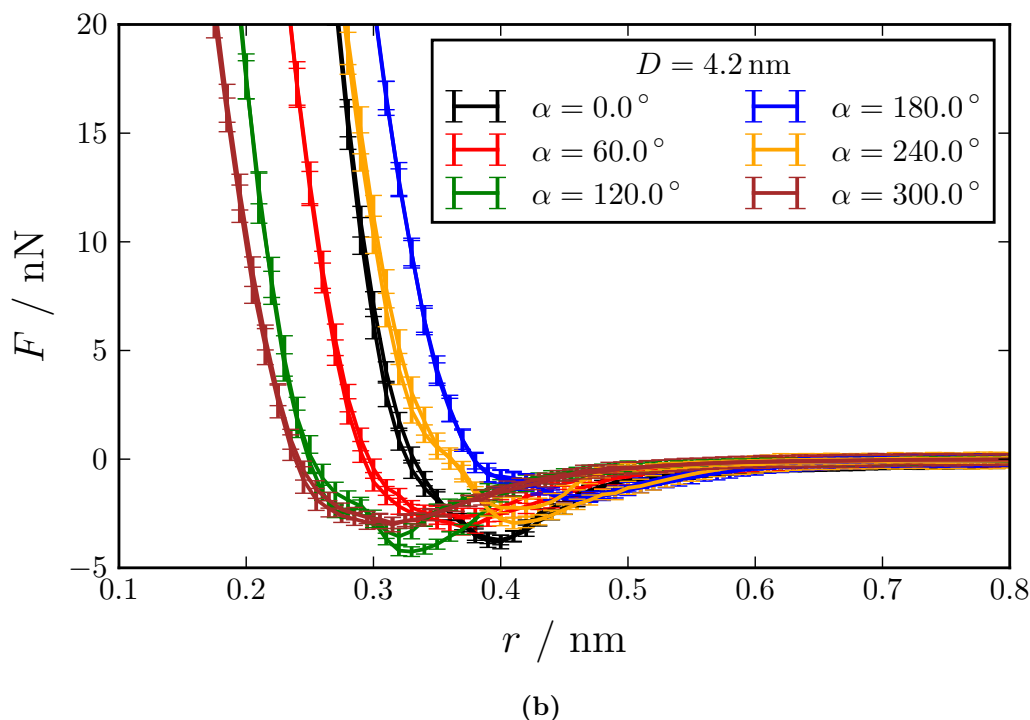


Abbildung 5.1: Abbildung 5.1a zeigt Kraftkurven für unilanzisierte Silica-Partikel variierender Größe. Neben der Subtraktion des Partikeldurchmessers vom Abstand der Partikelschwerpunkte sind individuelle Verschiebungen in r -Richtung vorgenommen, sodass die abstoßenden Anteile der Kraftkurven übereinstimmen. Als unverschobene Referenz dient die Kraftkurve des $D = 4.2$ nm-Systems. Gestrichelte Linien markieren den Versuch, den resultierenden Kraftverlauf mit einer r^{-2} -Funktion im Bereich $r > 0.42$ nm zu fitten. Die quadratische Abstandsabhängigkeit ist das Resultat der Hamaker-Theorie [112] für zwei sphärische Objekte. Abbildung 5.1b zeigt die resultierenden Kraftkurven bei wiederholten Simulationen der $D = 4.2$ nm Konfiguration, wobei das linke der zwei Partikel vor Simulationsbeginn um den Winkel α rotiert wird. Die verwendete Rotationsachse verläuft durch den Schwerpunkt des rotierten Partikels, senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Partikel. Sie ist für alle verwendeten Systeme identisch.

deutliche Abweichung des abstoßenden Anteils der Kraftkurven auf. Abweichungen in der selben Größenordnung weisen ebenfalls die Rohdaten der in Abbildung 5.1a gezeigten Kraftkurven auf. In der gewählten Darstellungsweise sind sie hingegen, aufgrund der angesprochenen individuellen Verschiebungen entlang der Abstands-Achse, nicht zu beobachten.

Der Grund für die Abweichungen der Ergebnisse von Partikeln unterschiedlicher Größen und den rotierten Partikeln gleicher Größe geht auf die Beschaffenheit der Partikeloberflächen zurück. Diese bestehen aus einzelnen Atomen und sind demnach nicht glatt. Durch das Ausschneiden der Partikel aus periodisch regulären Kristallstrukturen (vgl. Kapitel 4.4) finden sich Kanten, Ecken und Plateaus, sodass eine stark variierende lokale Struktur resultiert. Die Positionen der charakteristischen Bereiche (Minimum, abstoßender Kraftanteil) hängen insbesondere von der lokalen Struktur innerhalb der Kontaktflächen (zugewandte Seiten der Partikel) ab. Die auftretenden Differenzen zwischen den unterschiedlichen Kraftkurven, auch im Vergleich mit der Vorgängerarbeit [1], sind aus diesem Grund zu erwarten.

Wie in Kapitel 5.2.1 demonstriert wird, ist es wichtig, die Kraftmessung in Abhängigkeit der Bewegungsrichtung zu analysieren. In den in Abbildung 5.1a gezeigten Ergebnissen unbedeckter und freier Partikel verschiedener Größen ist jedoch nur eine leichte Richtungsabhängigkeit im Fall $D = 6.3 \text{ nm}$ zu erkennen. Die Tatsache, dass die Abweichungen nur bei einer einzigen Partikelgröße auftreten und gleichzeitig recht gering sind, lässt in diesem Fall auf statistische Schwankungen als Ursache schließen. Die reine Partikel-Partikel-Wechselwirkung ist demnach unabhängig von der Richtung der Kraftmessung.

In Verbindung mit der ursprünglichen Vorstellung des Jump-Mechanismus in Kapitel 4.1 wird angesprochen, dass die Hamaker-Theorie [112] eine gute erste Abschätzung für die Partikel-Partikel- bzw. Aggregat-Aggregat-Wechselwirkung darstellen sollte. Somit müsste der anziehende Anteil der in Abbildung 5.1a gezeigten Kraftkurven eine vergleichsweise langreichweitige r^{-2} -Abhängigkeit aufweisen. Für die Partikelgrößen $D = 6.3 \text{ nm}$ und $D = 8.4 \text{ nm}$ ist in Abbildung 5.1a das Resultat eines Fits anhand entsprechender Funktionen gezeigt. Die Fit-Funktion liefert keine ideale Beschreibung der Daten, obgleich sie in der Lage ist den grundsätzlichen Verlauf der Kraftkurven zu beschreiben. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Reichweite der simulierten Kraftkurven. Bei größeren Abständen als $r = 0.7 \text{ nm}$ gilt für alle Partikelgrößen $D \leq 6.3 \text{ nm}$, dass die Kraft zwischen den Partikeln null wird. Lediglich für $D = 8.4 \text{ nm}$ ist diese Annahme hinfällig. Die Kraftkurve zeigt in diesem Fall eine deutlich höhere Reichweite und ist auf dem gesamten gezeigten Abstandsbereich von null verschieden. Trotzdem fällt der Kraftverlauf nicht mit r^{-2} ab. Der entscheidende Punkt ist, dass die Reichweite der gesamten Wechselwirkungen eindeutig mit der Größe der Partikel anwächst. Die Hamaker-Theorie beschreibt den Grenzwert zu deutlich größeren Strukturen (Kontinuums Limes) als den in dieser Studie simulierten Partikeln. Abweichungen sind daher zu erwarten.

An dieser Stelle soll kurz auf die in Kapitel 3.1.4 angesprochene Anpassung der Coulomb-Wechselwirkung eingegangen werden. In Abbildung 5.2 ist in schwarz die vielfache Wiederholung der Kraftmessung eines zwei-Partikel-Systems ($D = 4.2 \text{ nm}$, keine Silane) gezeigt. Im Sinne der folgenden Analyse sind die einzelnen Messzyklen dargestellt (keine Mittelwertbildung). Das sich ergebende Bild zeigt zwei Kraftverläufe *A* und *B*, die sich vor allem in der Tiefe des Minimums unterscheiden und näherungsweise im Verhältnis 1 zu 2 auftreten. Da alle Messungen auf dem gleichen System basieren, kann die im Zusammenhang mit Abbildung 5.1b angesprochene Variation in der lokalen Struktur der Oberflächen keine Erklärung für das beobachtete Verhalten liefern. Die bei einigen Kraftkurven auftretenden Oszillationen (Ursache des Messprozess) sowie der Einfluss der Messrichtung können als Ursachen ebenfalls ausgeschlossen werden.

Das Auftreten zweier derart klar definierter Wege ist überaus ungewöhnlich. Zu erwarten wäre ein klar definierter Weg (minimale potentielle Energie) und einige statistische Schwankungen mit kleineren Kraftbeträgen bzw. entsprechend höheren potentiellen Energien. Dies wären Verläufe, bei denen sich das System, bedingt durch die Bewegung des rechten Partikels, nicht im Gleichgewicht befände. Als Ursache für das beobachtete Zwei-Wege-Verhalten wird der erzwungene Kontakt der Partikeloberflächen angesehen. Die Abstände der Atome im Kontaktbereich der Partikel¹ werden folglich so gering, dass allein die divergierenden Anteile von Coulomb- und Lennard-Jones-Wechselwirkung die Dynamik diktieren. Der Konfigurationsraum bzw. die zugehörige Energiehyperfläche gewinnt somit deutlich an struktureller Komplexität, woraus mehrere (in diesem Fall zwei) stark voneinander separierte Energieminima resultieren. In der Kraft-Abstand-Ebene äußert sich dieser Umstand im beobachteten Zwei-Wege-Verhalten, das lediglich durch eine Glättung der Energiehyperfläche zu umgehen ist. Als hilfreich erweist sich an dieser Stelle, dass nachweislich allein die Coulomb-Wechselwirkung² für die Bildung des Zwei-Zustands-Systems verantwortlich ist. Bei den angesprochenen gerin-

¹Das gilt insbesondere für die Wasserstoffe und Sauerstoffe der Hydroxylgruppen.

²Der Nachweis erfolgte durch Ausschalten der Coulomb-Wechselwirkung während der Simulation.

gen atomaren Abständen ist die klassische Näherung der elektrostatischen Wechselwirkung durch ein Punktpotential ohnehin falsch. In besagtem Fall muss der Einfluss der atomaren Ladungsverteilung (Elektronenorbitale) berücksichtigt werden. Folglich wird auf Vorschlag von Herrn Prof. Hentschke³ die in Kapitel 3.1.4 vorgestellte angepasste Form der Coulomb-Wechselwirkung verwendet, die im Vergleich zum Punktpotential keine Divergenz aufweist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die resultierenden Kraftverläufe (rote Kraftkurven in Abbildung 5.2) allesamt auf Weg *B* entfallen. Die Problematik zweier stabiler Kraftkurvenverläufe ist damit beseitigt, was gleichermaßen die zugeordnete Erklärung des Effekts bekräftigt. In allen weiteren Kraftkurven dieser Arbeit ist die angepasste Form der Coulomb-Wechselwirkung bereits eingeschlossen. Das gilt ebenfalls für die zuvor in diesem Kapitel besprochenen Abbildungen 5.1a und 5.1b.

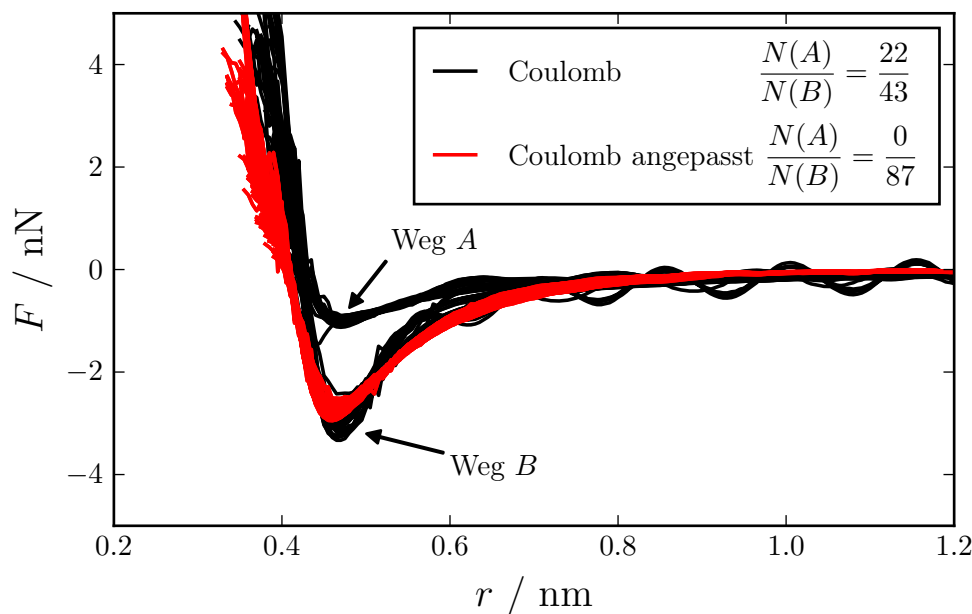


Abbildung 5.2: Die Abbildung zeigt die mehrfache Wiederholung einer Kraftmessung eines einzelnen Systems, bestehend aus zwei unsilanisierten Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm. Alle gezeigten Kraftverläufe basieren auf einzelnen Messzyklen ohne die ansonsten vorgesehene Bildung eines Mittelwerts. In schwarz sind die Ergebnisse unter Verwendung der gewöhnlichen Coulomb-Wechselwirkung gezeigt. Die Ergebnisse lassen deutlich die Ausprägung zweier Wege (*A* und *B*) in der Kraft-Abstand-Ebene erkennen. Bei insgesamt 65 Messungen entfallen 22 auf Weg *A* und 43 auf Weg *B*. Zudem teilen sie sich zu etwa gleichen Teilen auf die beiden Messrichtungen auf. In rot sind die Ergebnisse gezeigt, wenn dasselbe System mit der in Kapitel 3.1.4 vorgestellten, angepassten Coulomb-Wechselwirkung simuliert wird. In diesem Fall verlaufen alle 87 Kraftkurven entlang von Weg *B*.

5.1.2 Silanisierte Partikel

Bevor die Untersuchung von Partikel-Polymer-Systemen im Fokus steht, soll der Einfluss der Silanverteilung auf die reine Partikel-Partikel-Wechselwirkung untersucht werden. Zu diesem Zweck wird anhand von Abbildung 5.3 der Winkel θ eingeführt. Dieser spannt, ausgehend von

³Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften, Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Straße 20, D-42097 Wuppertal.

der Verbindungslinie der Partikelmittelpunkte, einen Kegel auf. Das eingeschlossene Segment der Partikeloberfläche wird im Folgenden als Kontaktfläche oder Kontaktbereich bezeichnet, wobei die Definition für beide Partikel verwendet wird. Für die nachfolgenden Überlegungen sei die Kontaktfläche zunächst durch den willkürlich gewählten Kontaktwinkel $\theta_c = 20^\circ$ festgelegt.

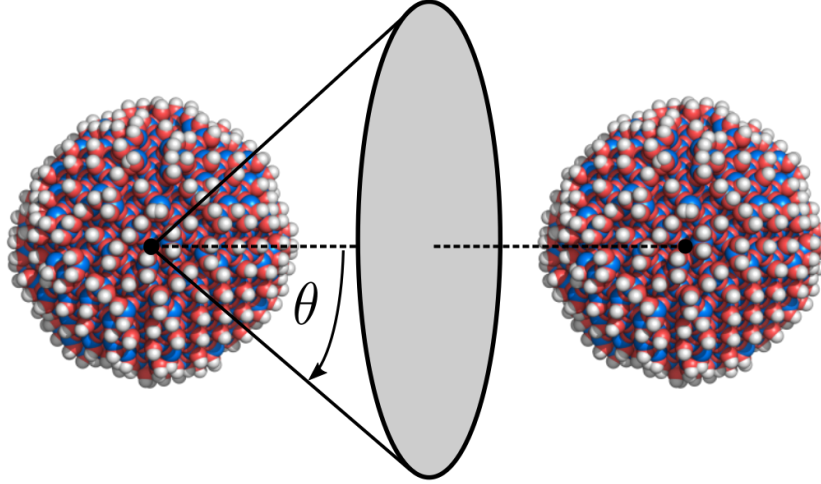


Abbildung 5.3: Die Abbildung zeigt die Verwendung des Winkels θ zur Beschreibung des Kontakts.

Es ist zu erwarten, dass die Verteilung der Silane auf den Oberflächen der Partikel großen Einfluss auf die Ergebnisse der Kraftmessungen hat. Insbesondere die Anzahl sowie die Lokalisierung innerhalb des Kontaktbereichs sollten von Bedeutung sein. Diese Erwartung kann anhand einfacher Beispiele motiviert werden. Sei zunächst ein einzelnes Silan im Kontaktbereich gegeben. Bei Schließen des Kontakts könnte es sich zur Seite und damit aus dem Bereich zwischen den Partikeln heraus biegen. Sollten sich jedoch mehrere Silane in direkter Nähe zueinander befinden, so behindern sie sich gegenseitig und stellen in ihrer Gemeinschaft ein deutlich größeres Hindernis für das Schließen des Kontakts dar. Im Gegensatz zur Anzahl setzt die Quantifizierung der paarweisen Silanabstände innerhalb der Kontaktfläche

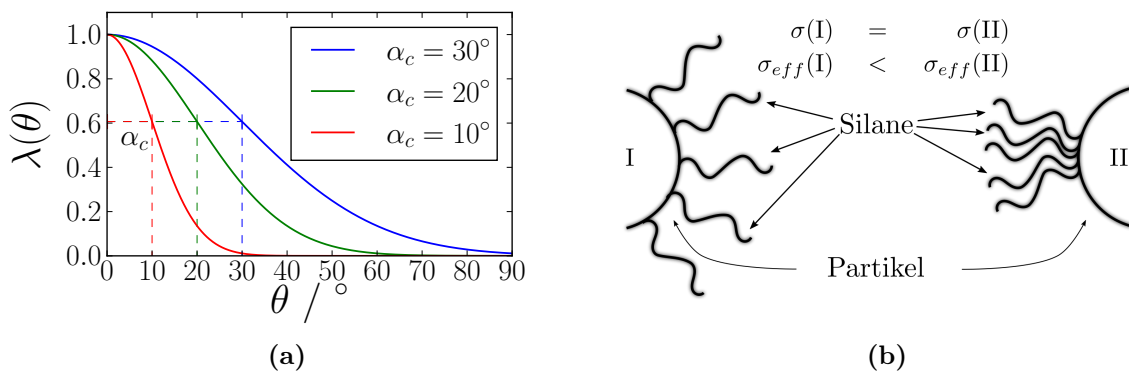


Abbildung 5.4: Abbildung 5.4a zeigt die in Gleichung (5.1.1) verwendete Gewichtungsfunktion $\lambda(\theta) = (\alpha_c \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-\theta^2/2\alpha_c^2)$ für verschiedene Wahlen von α_c . Abbildung 5.4b verdeutlicht, wie die Einführung einer effektiven Silandichte σ_{eff} gegenüber der gewöhnlichen Definition der Oberflächendichte σ eine Differenzierung von geometrisch unterschiedlichen Silan-Konfigurationen ermöglicht.

eine deutlich aufwändigere Vorgehensweise voraus. Wie im Folgenden gezeigt wird, reicht jedoch bereits ein vergleichsweise einfacher Ansatz aus, um die Partikel-Partikel-Wechselwirkung mit der Verteilung der Silane zu korrelieren. Dabei erhält jede Silanconfiguration eine effektive Dichte σ_{eff} . Ziel ist es, die effektive Dichte so zu berechnen, dass ihr Wert konsistent mit dem zugeordneten Kraft-Abstand-Verhalten ist. Das bedeutet, dass die Partikel-Partikel-Kraftkurven zweier Systeme mit gleichem bzw. ähnlichem σ_{eff} -Wert den gleichen bzw. ähnlichen Verlauf aufweisen. Aus mehreren unterschiedlichen Ansätzen hat sich die folgende Definition als die praktikabelste erwiesen:

$$\sigma_{eff} = \frac{2}{A} \int_0^{90^\circ} d\theta N(\theta) \lambda(\theta). \quad (5.1.1)$$

Mit $N(\theta)$ wird die Zahl der Silane im Winkelbereich θ beschrieben, während A die gesamte Oberfläche eines Partikels bezeichnet. Der zusätzliche Faktor 2 wird im Hinblick auf die Einschränkung des Integrationsbereichs auf die Hälfte der Partikeloberflächen ($\theta \leq 90^\circ$) eingeführt. Den Unterschied zur Berechnung einer gewöhnlichen Oberflächendichte σ bestimmt die in Abbildung 5.4a gezeigte Funktion $\lambda(\theta)$. Sie gewichtet die einzelnen Silane in Abhängigkeit ihrer Lage im Kontakt. Je zentraler ein Silan positioniert ist (d.h. je kleiner θ ist), desto stärker wird es gewichtet, wobei die absoluten Werte durch den Parameter α_C bestimmt sind. Für $\lambda(\theta) = 1.0 \quad \forall \theta$ bzw. $\alpha_C \rightarrow \infty$ ergibt sich hingegen die gewöhnliche Definition einer Oberflächendichte.

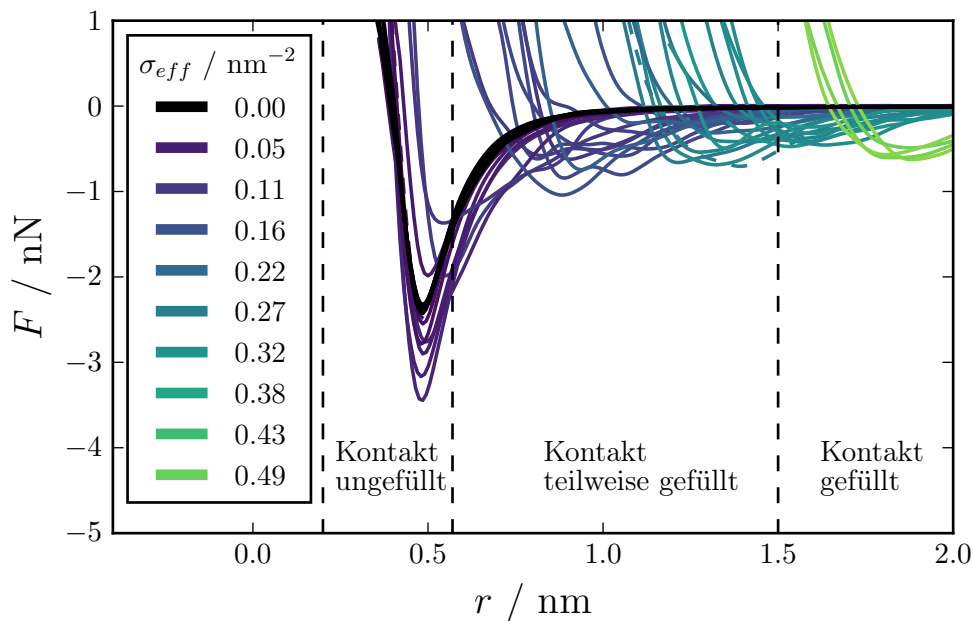


Abbildung 5.5: Die Abbildung zeigt Kraftkurven von 37 unterschiedlichen Systemen, die aus zwei mit bis zu 120 Silanen bedeckten Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm bestehen. Die Verteilung der Silane auf den Oberflächen basiert auf dem Zufallsprinzip. Entsprechend der zugeordneten effektiven Silandichte σ_{eff} (vgl. Gleichung (5.1.1)) ist eine farbliche Kodierung der Kraftverläufe gegeben. Die Ergebnisse basieren auf dem Mittelwert von jeweils 4 hintereinander ausgeführten Öffnungs- bzw. Schließzyklen.

In Abbildung 5.5 sind die simulierten Kraftkurven von 37 Systemen, bestehend aus zwei Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm, die mit bis zu 120 zufällig platzierten Silanen bedeckt sind, gezeigt und entsprechend des zugehörigen σ_{eff} -Werts ($\alpha_c = 20^\circ$) eingefärbt. Die angegebenen

Oberflächendichten ergeben sich durch Berechnung des Mittelwerts über die Oberflächendichten des rechten und linken Partikels. Aufgrund des Verlauf der Kraftkurven ist eine übergeordnete und eindeutige Aufteilung in drei σ_{eff} -Bereiche naheliegend. Damit ermöglicht die verwendete Gewichtungsfunktion, in Kombination mit der Wahl $\alpha_c = 20.0^\circ$, die Bestimmung der angestrebten Korrelation zwischen Silanverteilung (beschrieben durch σ_{eff}) und Kraft-Abstand-Verhalten⁴. Im Folgenden werden die Silanisierungsstufen mit den entsprechenden Farben aus Abbildung 5.5 bezeichnet.

In schwarz bzw. dunkelviolet gefärbte Verläufe entsprechen einem schwach bis gar nicht mit Silan gefüllten Kontakt. Bei diesen Verläufen ist das Minimum bei $r \approx 0.5$ nm deutlich zu erkennen und auch die Ruhelage bei $r \approx 0.4$ nm ist im Vergleich zu den restlichen Verläufen eindeutig lokalisiert. Es zeigt sich zudem, dass die Tiefe des Minimums bei sehr schwach silaniserten Partikeln, im Vergleich zu unsilanisierten Partikeln, ansteigt. Dieses Verhalten ist auf die Adsorption (die Silane legen sich auf die Oberfläche der Partikel) einzelner Silane am Rand des Kontaktbereichs zurückzuführen. Somit hindern die Silane die Partikel nicht daran, in Kontakt miteinander zu treten und füllen gleichzeitig das Vakuum zwischen den Partikeln auf. Dadurch entstehen Konfigurationen, die im Vergleich zum unsilanisierten Fall energetisch günstiger ausfallen.

In hellem grün gefärbt sind Kraftkurven von Systemen, bei denen der Kontakt eine vergleichsweise hohe Anzahl Silane enthält oder anders gesprochen, nahezu vollständig mit Silanen gefüllt ist. In diesem Fall zeigt sich ein sehr schwach ausgeprägtes Minimum im Bereich $r \approx 1.8$ nm. Entsprechend beginnt die Abstoßung bereits bei ähnlichen Partikelabständen, wodurch sich im Vergleich zum ungefüllten Kontakt eine Differenz von näherungsweise 1.2 nm ergibt. Dieser Wert korrespondiert mit der Länge zweier gestreckter Silane, was durch die hohe Anzahl der Silane im Kontaktbereich und die folglich erzwungene gestreckte radiale Position zu erklären ist.

Sowohl im dunkelviolet gefärbten ($\sigma_{eff} \leq 0.11$) als auch im hellgrünen ($\sigma_{eff} \geq 0.49$) Bereich sind die Kraftverläufe wohldefiniert. Entweder die Kontaktfläche ist (nahezu) vollständig gefüllt oder entsprechend leer. Variationsmöglichkeiten bezüglich der Positionierung einzelner Silane innerhalb des Kontaktbereichs sind stark eingeschränkt, was demnach auch für die resultierenden Kraftkurven gilt. Im mittleren Bereich (violett bis türkis) ergibt sich hingegen eine Vielzahl solcher geometrischer Variationsmöglichkeiten, die sich entsprechend stark auf die Kraftkurven auswirken. Die Lage des Minimums variiert von $r = 0.8$ nm bis hin zu $r = 1.5$ nm. Auch die Zuordnung der σ_{eff} -Werte unterliegt keiner Systematik. Aufgrund der Vielfalt an geometrischen Möglichkeiten reicht die verwendete Gewichtungsfunktion nicht aus, um eine tiefergehende Einteilung der Kraftkurven zu ermöglichen. Hierzu müsste, wie oben bereits angemerkt, neben der absoluten Lage der Silane im Kontaktbereich (θ), die Lage der Silane zueinander berücksichtigt werden. Von dem Versuch, die Quantifizierung des Einflusses der Silane weiter zu verbessern, wird an dieser Stelle abgesehen. Die Vielzahl an Möglichkeiten bei teilweise gefülltem Kontakt (Bereich $0.11 \leq \sigma_{eff} \leq 0.49$) kann in den weiterführenden Simulationen (mit hinzugefügtem Polymer) nicht berücksichtigt werden. Als zielführend wird im Folgenden lediglich die Unterscheidung zwischen den wohldefinierten Grenzwertkonfigurationen (komplett gefüllt sowie ungefüllt) erachtet. Damit einhergehend ist die Betrachtung der effektiven Silandichte σ_{eff} obsolet, weshalb in den nachfolgenden Kapiteln lediglich die gewöhnliche Definition der Oberflächendichte (Anzahl pro Fläche) Verwendung findet. Die einzig verbleibende Differenzierung wird durch die Unterscheidung der Silandichte innerhalb σ_θ und außerhalb σ des durch θ_c definierten Kontaktbereichs vollzogen.

⁴Die Verwendung von deutlich abweichenden Werten ($\pm 5^\circ$) hebt diese klare Unterscheidung auf.

5.2 Partikel in Polymer

Die Untersuchung des zwei-Partikel-Kontakts mit umschließendem Polymer (Aufbau und Kraftmessung) und zusätzlichen chemischen Modifikationen (Silane, Vulkanisation) bildet den zentralen Bestandteil dieser Arbeit. Das reine Polymer-Partikel-System (ohne weitere Modifikationen) wird im folgenden Kapitel als Referenzsystem definiert. So wird zunächst der Vergleich zu Systemen ohne Polymer gezogen, um anschließend den Einfluss der zusätzlichen chemischen Modifikationen detailliert zu analysieren. Letzteres schließt damit auch die Suche nach Standardwerten für die verschiedenen variablen Größen (z.B. Silan- und Schwefeldichte) ein, sodass Einflüsse grundsätzlich erkennbar werden. Im Anschluss an diese Analysen wird der Ursprung der auftretenden Hysterese genauer untersucht.

5.2.1 Das Referenzsystem – Test der chemischen Modifikationen

Um die Einflüsse der chemischen Modifikationen testen zu können, wird zunächst ein Referenzsystem, bestehend aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200 \text{ nm}$ eingebettet sind, erzeugt. Die sich für dieses System (a) ergebende Kraftkurve ist zusammen mit dem Ergebnis eines reinen Silica-Systems (Abbildung 5.1a entnommen) in Abbildung 5.6a dargestellt. Zum Vergleich sind zudem die Ergebnisse von Systemen mit silanisierten Silica-Partikeln (b), silanisierten Silica-Partikeln in vulkanisiertem Polymer (c), silanisierten Silica-Partikeln und zusätzlicher Vernetzung von Polymeren und Silanen (d) sowie silanisierten Silica-Partikeln in vulkanisiertem Polymer und zusätzlicher Vernetzung von Polymeren und Silanen (e) in Abbildung 5.6b dargestellt. Im Sinne der Übersicht wird für die erfolgte Ankopplung der Silane an das Polymer die Abkürzung sp (Silan-Polymer) eingeführt. Die Vulkanisation wird mit pp (Polymer-Polymer) bezeichnet.

Für die chemischen Modifikationen dieser Konfigurationen müssen Standardwerte festgelegt werden. In Bezug auf die Oberflächendichte sei daher zunächst darauf hingewiesen, dass von diesem Punkt an eine strikte Unterscheidung zwischen den Silandichten innerhalb σ_θ und außerhalb σ des Kontaktbereichs stattfindet. So werden Silane zunächst aus dem Kontakt, dessen Größe mit $\theta_c = 40^\circ$ festgesetzt ist, ausgeschlossen ($\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$). Die restliche Oberfläche wird mit ca. 150 Silanen bedeckt ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$). Der Vergleich mit der Hydroxylgruppendichte $\sigma_{OH} = 6.4 \text{ nm}^{-2}$ zeigt, dass somit nahezu jede zweite Hydroxylgruppe durch ein Silan ersetzt wurde. Für die Vulkanisation wird ebenfalls ein vergleichsweise hoher Wert von 15 phr Schwefel verwendet. Damit binden ca. 27 Schwefelbrücken an jede einzelne Polymerkette. Diese große Menge an hinzugefügtem Schwefel ist aufgrund der vergleichsweise kleinen Durchmesser der Silica-Partikel notwendig. Für genauere Erläuterungen sei auf Kapitel 4.3.2 verwiesen. An dieser Stelle ist es lediglich wichtig, festzustellen, dass die gewählten Parameter signifikante Veränderungen in den Kraftkurven hervorrufen. Neben einer Quantifizierung der chemischen Modifikationen müssen weitere Variablen des Systems festgelegt werden. Darunter fallen die thermodynamischen Größen sowie die Parameter des Kraftmessers, die in Tabelle 5.2 festgehalten sind.

Die Kraftkurve des Referenzsystems zeigt, im Vergleich zu der Messung in Vakuum, eine deutliche Richtungsabhängigkeit. Das Öffnen des Kontakts verläuft entlang des unteren Pfads, während das Schließen des Kontakts auf dem oberen Pfad verläuft. Das Resultat ist eine Hysterese in der Kraft-Abstand-Ebene, welche die während der Deformation erzeugte dissipierte Energie beschreibt (vgl. Kapitel 3.2.1):

$$W_{loss} = \oint F dr. \quad (5.2.1)$$

Dieser Verlustmechanismus stellt einen, wenn nicht den zentralen Punkt in der Analyse des Kontaktmodells dar. In den bisher durchgeführten Studien [1, 2, 3]

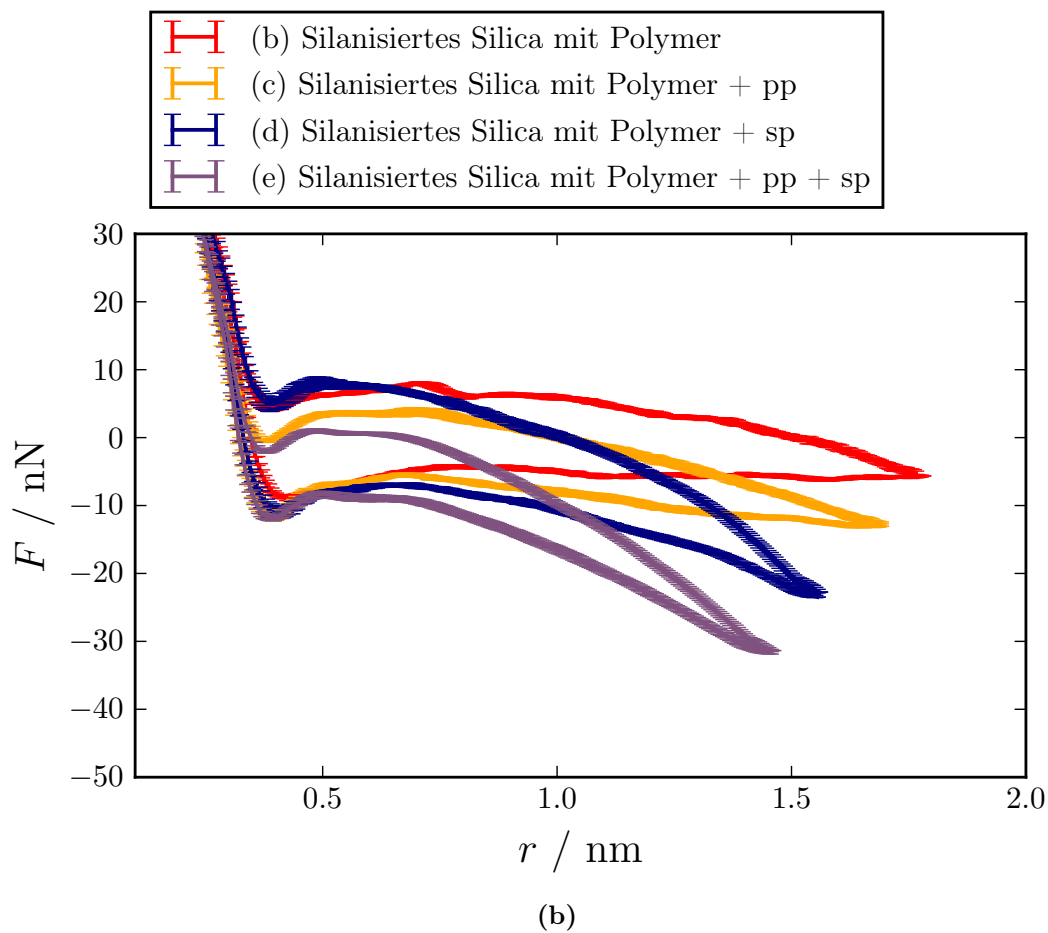
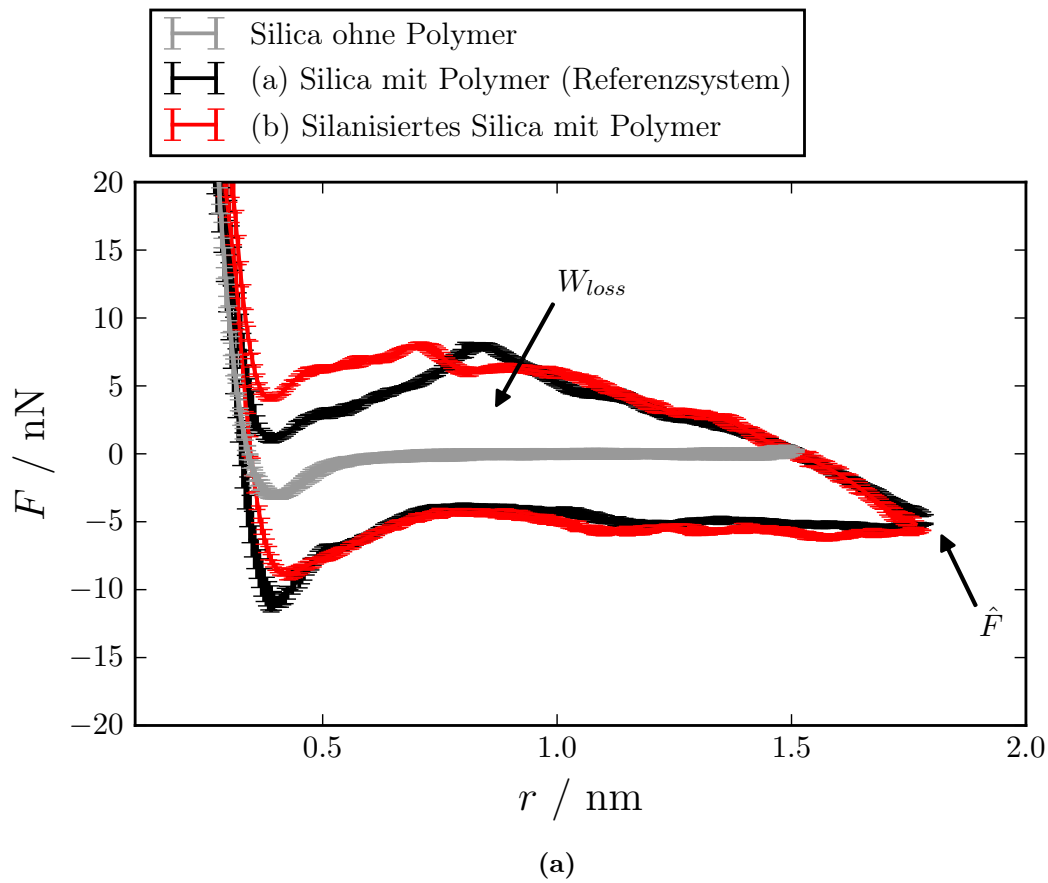


Abbildung 5.6: Einfluss der chemischen Modifikationen auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontakts. Das Referenzsystem (a) besteht aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. System (b) wird konstruiert, indem dem Referenzsystem außerhalb der Kontaktfläche ($\theta_c = 40^\circ$) Silane hinzugefügt werden. Wahlweise wird in System (b) das Polymer mit 15 phr Schwefel vulkanisiert (pp), um System (c) zu erhalten oder die Silane an das Polymer angebunden (sp), um System (d) zu erhalten. Die Kombination beider Modifikationen (pp+sp) resultiert in System (e). Für den Vergleich ist zudem der Verlauf der Kraftkurven zwischen Silica-Partikeln im Vakuum (entnommen aus Abbildung 5.1a) dargestellt. Die berechneten Verluste W_{loss} und Kräfte am Umkehrpunkt \hat{F} sind in Tabellen 5.1 und 5.3 aufgeführt. Thermodynamische Randbedingungen sowie die Parameter des Kraftmessers sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.1: Berechnete Verlustwerte W_{loss} der Hysterese aus Abbildungen 5.6a und 5.6b. Neben den absoluten Werten wird die Differenz zum Verlustwert des Referenzsystems ΔW_{loss} aufgeführt.

System	$W_{loss} / \text{MJ mol}^{-1}$	$\Delta W_{loss} / \text{MJ mol}^{-1}$
Silica mit Polymer (a) (Referenzsystem)	7.2 ± 0.8	0.0
Silanisiertes Silica mit Polymer (b)	8.3 ± 0.6	+1.1
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp (c)	6.2 ± 0.8	-1.0
Silanisiertes Silica mit Polymer + sp (d)	8.0 ± 0.8	+0.8
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp + sp (e)	4.7 ± 0.6	-2.5

konnte der Verlust nicht direkt beobachtet werden. So wurde die reine Silica-Silica-Wechselwirkung simuliert und um einen phänomenologischen Kraftterm zur Beschreibung des Gummis künstlich erweitert. Der Verlust wurde indirekt über die Konstruktion des Jump-in-Jump-out-Modells (vgl. Kapitel 4.1) berechnet, was eine große Anzahl an notwendigen Annahmen erforderlich machte. Für das Auftreten von Verlust in den Simulationen des vollständigen Kontakts sind solche Annahmen nicht länger notwendig. Die Hysterese in der Kraft-Abstand-Ebene des Kontaktmodells unterscheidet sich jedoch eindeutig vom Verlust im Jump-in-Jump-out-Modell. Das wirft die Frage nach dem Ursprung des direkt messbaren Verlustmechanismus auf. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob das Jump-in-Jump-out-Modell durch diesen neuen Mechanismus ersetzt wird, oder ob in realen Systemen beide Mechanismen eine Rolle spielen. In letzterem Fall wäre eine Abschätzung der Relevanz in Bezug auf den Gesamtverlust von großem Interesse.

Die mathematischen Grundvoraussetzungen für das Auftreten des Jump-Mechanismus sind auf Basis des Referenzsystems nicht erfüllt. Im Gegensatz zu den bis zu diesem Zeitpunkt existierenden Erwartungen an das Kontaktmodell zeigt die Kraftkurve nicht die charakteristische Schleife. Insbesondere der Bereich größerer Abstände ($r > 0.7$ nm), in dem aufgrund der Gummielastizität (vgl. Gleichung (2.6.18)) ein linear fallender Verlauf erwartet wurde, weist nahezu keine Steigung auf. Die einzig signifikante Änderung, die das Hinzufügen von Polymer zum Zwei-Partikel-System hervorruft, ist die auftretende Hysterese.

Nach der Auswertung der Daten des Referenzsystems werden zwei Ansätze mit unterschiedlichen Vorgehensweisen weiter verfolgt. Zum einen wird das Kontaktmodell weiterentwickelt, um Zugriff auf alle angedachten und bereits vorgestellten chemischen Modifikationen zu erhalten. Auf Basis des somit vollständigen Systems sollte, neben der grundsätzlichen Untersuchung der Kraftkurven, die Frage nach der Haltbarkeit des Jump-in-Jump-out-Modells

beantwortet werden. Zum anderen steht die viskose Hysterese als direkt zu beobachtender Verlustmechanismus im Fokus. Für die weitere Vorgehensweise in diesem Kapitel muss auf ein zentrales Ergebnis der Untersuchung der viskosen Hysterese vorgegriffen werden. Es handelt sich dabei um die Tatsache, dass die Hysterese allein auf die Viskosität des Polymers zurückzuführen ist (siehe Kapitel 5.2.2). Sie wird durch die Bewegung des Polymers bzw. der Relativbewegung von Polymer und Partikeln verursacht. Unter dieser Voraussetzung wird zunächst der Einfluss der chemischen Modifikationen auf das Kraft-Abstand-Verhalten (Abbildung 5.6b) sowie den zugehörigen Wert der viskosen Hysterese (Tabelle 5.1) ausgewertet. Eine explizite Untersuchung der viskosen Hysterese hinsichtlich ihres Ursprungs schließt sich im folgenden Kapitel an.

Tabelle 5.2: Thermodynamische Größen und Parameter des Kraftmessers für die mit Polymer gefüllten Systeme aus Abbildungen 5.6 und 5.7. Durch die festgelegte Amplitude und Federkonstante des Kraftmessers werden alle Dehnungszyklen mit derselben konstanten Kraft (175 nN pro Öffungs- bzw. Schließvorgang) durchgeführt. Die resultierende Bewegungsamplitude der Partikel hängt daher von der Stärke der jeweiligen Konfiguration des Kontaktmodells ab.

T / K	P / bar	$k_{pull} / \text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2}$	$v_{pull} / \text{nm ps}^{-1}$	u_{pull} / nm
300	1.0	$5 \cdot 10^4$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	2.1

Der Vergleich des Referenzsystems (a) mit dem silanisierten System (b) weist keine markanten Unterschiede im Kraftverlauf auf. Grund für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass der Kontakt weiterhin frei von Silanen ist und somit die reine Partikel-Partikel-Wechselwirkung erhalten bleibt (der Einfluss von Silanen innerhalb des Kontaktbereichs wird im weiteren Verlauf des Kapitels thematisiert). Aufgrund der hohen Dichte stehen die Silane außerhalb des Kontaktbereichs in radialer Richtung ab. Eingeschränkt durch die benachbarten Silane verdrängen sie auf diese Weise das Polymer von der Oberfläche (siehe Abbildung 7.2 in Kapitel 7.1). Damit vergrößern sie effektiv das Volumen des Partikels, wodurch mehr Polymer durch die Bewegung desselben beeinflusst wird. Somit wird in logischer Konsequenz der erzeugte viskose Verlust erhöht ($+1.1 \text{ MJ mol}^{-1}$). Die Simulation des gleichen Systems mit deutlich reduzierter Silandichte ($\sigma = 0.9 \text{ nm}^{-2}$, hier nicht aufgeführt) zeigte im Vergleich zur Referenz keinen Anstieg des viskosen Verlusts. Dieses Verhalten ist damit zu begründen, dass bei der deutlich niedrigeren Silandichte die Silane lose und uneingeschränkt durch ihre Nachbarn in das Polymer hängen, wodurch keine zusätzliche Verdrängung des Polymers stattfindet.

Das Hinzufügen von Schwefelbrücken zur Vernetzung des Polymers (c) senkt den viskosen Verlust und nimmt deutlichen Einfluss auf den Kraftverlauf. Der Rückgang des Verlusts bei Erhöhung der Schwefelvernetzung wird auch in experimentellen Systemen beobachtet ([152] Abbildung 34). Grund für dieses Verhalten ist die vernetzungsbedingte Überführung der viskosen Polymerflüssigkeit in ein elastisches Polymer-Netzwerk (Elastomer). Letzteres zeigt sich insbesondere in der deutlichen Ausbildung einer linearen, rücktreibenden Kraft (Gummielastizität, siehe Kapitel 2.7), die im unvernetzten Referenzsystem nicht zu beobachten war.

In der Systemkonfiguration (d) werden, alternativ zur internen Polymer-Vernetzung (pp), die Polymere mit den Silanen verbunden (sp). Es resultiert eine, im Vergleich zu System (c) deutlich größere, rücktreibende Kraft. Die dissipierte Energie steigt im Vergleich zum Referenzsystem näherungsweise um den selben Betrag wie bei System (b) an. Dieses Verhalten ist auf die hohe Silandichte zurückzuführen, wodurch die Silane in ihrer Beweglichkeit bereits ohne Anbindung an das Polymer stark eingeschränkt sind. Daher hat die Anbindung auch keinen zusätzlichen Einfluss auf die im Zusammenhang mit der Analyse von System (b) hervorgehobene effektive Vergrößerung der Partikel. Wird hingegen die bereits angesproche-

ne Wiederholung der Simulationen mit niedrigerer Silandichte ($\sigma = 0.9 \text{ nm}^{-2}$) betrachtet, so führt die Anbindung der Silane zu einem signifikanten Anstieg des Verlusts. In diesem Fall wird eine effektive Vergrößerung der Partikel erst durch die Verbindung von Silanen und Polymeren bewirkt, da die Silane andernfalls aufgrund der niedrigen Dichte lose und nahezu uningeschränkt in das Polymer hängen.

Die Kombination aller chemischen Optionen bzw. Modifikationen wird durch System (e) repräsentiert. Anschaulich betrachtet, werden die Partikel über die Silane (sp) in einem elastischen Polymernetzwerk (pp) fixiert. Als logische Konsequenz zeichnet sich der zugehörige Kraftverlauf durch die stärkste rücktreibende Kraft aus. Besonders deutlich wird dieser Zusammenhang bei Betrachtung des Kraftwerts \hat{F} am Umkehrpunkt (maximaler Abstand der Partikel), der für die Konfigurationen (a)-(e) in Tabelle 5.3 festgehalten ist. Neben den absoluten Werten ist die Differenz zum Referenzsystem $\Delta\hat{F}$ gezeigt.

Tabelle 5.3: Berechnete Kraftwerte \hat{F} am Umkehrpunkt der Kraftmessung aus Abbildungen 5.6a und 5.6b. Neben den absoluten Werten ist die Differenz zum Referenzsystem $\Delta\hat{F}$ aufgeführt. Auf die Abschätzung von Fehlern wird hingegen verzichtet.

System	\hat{F} / nN	$\Delta\hat{F} / nN$
Silica mit Polymer (a) (Referenzsystem)	-5.2	0.0
Silanisiertes Silica mit Polymer (b)	-5.6	-0.4
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp (c)	-13.1	-7.9
Silanisiertes Silica mit Polymer + sp (d)	-23.5	-18.3
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp + sp (e)	-31.7	-26.5

Die bereits angesprochene zunehmende Verstärkung des Kontakts, die durch das Hinzufügen der chemischen Modifikationen hervorgerufen wird, zeigt sich hierbei in einem kontinuierlichen betragsmäßigen Anstieg von \hat{F} . Darüber hinaus besteht zwischen der isolierten Betrachtung der Modifikationen und ihrer Kombination ein linearer Zusammenhang:

$$\Delta\hat{F}(\text{pp}) + \Delta\hat{F}(\text{sp}) \approx \Delta\hat{F}(\text{pp} + \text{sp}). \quad (5.2.2)$$

Diese Linearität setzt sich jedoch nicht auf die Verlustwerte der Hysterese fort (siehe Tabelle 5.1):

$$\Delta W_{\text{loss}}(\text{pp}) + \Delta W_{\text{loss}}(\text{sp}) \neq \Delta W_{\text{loss}}(\text{pp} + \text{sp}). \quad (5.2.3)$$

Im Sinne der zuvor beobachteten Tendenzen (sp führt zu Anstieg und pp zu Verringerung von W_{loss}), überwiegt die Vulkanisation gegenüber dem Einfluss der Silan-Polymer-Verbindung. Ursache hierfür ist, dass die sp-Vernetzung lediglich die Menge des verdrängten Polymers erhöht (indirekter Einfluss). Die pp-Vernetzung verringert hingegen die Viskosität des Polymers (direkter Einfluss). Eine Erhöhung des viskosen Verlustes durch die Verbindung von Silanen und Polymeren (sp) ist dementsprechend nur möglich, wenn das Polymer die Grundvoraussetzung für diesen Verlust in Form von Viskosität weiterhin besitzt. Dies ist im Fall von hinzugefügten Schwefelbrücken zur Vernetzung des Polymers (pp) jedoch nicht gegeben.

Um einen Eindruck davon zu erlangen, wie unterschiedliche Abstufungen der Silandichte den Kraftverlauf der Konfiguration (e) beeinflussen, sei auf Abbildung A.6 verwiesen. Neben den abweichenden Silandichten basieren die Konfigurationen dieser Abbildung auf größeren Partikeln ($D = 6.3 \text{ nm}$) und enthalten daher lediglich 75 anstatt 85 Polymerketten der Länge $n = 200 \text{ mu}$. Die Größe der Partikel führt zusätzlich dazu, dass die absolute Zahl der Silane bei gleicher Dichte in Abbildung A.6 doppelt so hoch ist wie in Abbildung 5.6. Grundsätzlich

sind die Systeme aus Abbildung A.6 jedoch ebenfalls Konfigurationen vom Typ (e). Dabei zeigt sich, dass Dichteabstufungen im Bereich $\sigma = 0.0 - 0.54 \text{ nm}^{-2}$ zu lediglich schwachen Veränderungen der Kraftverläufe führen. Die zugehörigen Verlustwerte werden lediglich um 10% reduziert. Erst der Schritt zu deutlich höheren Silandichten von $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$ hat signifikanten Einfluss. Neben der Motivation aus Kapitel 5.1.2 (siehe folgender Absatz) erklärt dieses Ergebnis rückwirkend, weshalb in den Studien dieses Kapitels von vornherein eine so hohe Silandichte Verwendung findet.

Die bisher gezeigten Kraftverläufe von Systemen mit variierenden chemischen Modifikationen (Abbildung 5.6) werden durch Silane im Kontaktbereich deutlich verändert. Durch die bisher nicht silanisierte Kontaktfläche war die Wechselwirkung im Nahbereich durch die reine Silica-Silica-Wechselwirkung bestimmt. In den Untersuchungen von Kapitel 5.1.2 hat sich bereits gezeigt, welchen Einfluss die Hinzugabe von Silanen im Kontaktbereich auf die Wechselwirkung im Vakuum hat. Aufgrund der hohen Zahl an Variationsmöglichkeiten wurde geschlussfolgert, dass eine Einschränkung auf die Spezialfälle gefüllter und leerer Kontakte sinnvoll ist. Aus diesem Grund wird für die Systeme (a)-(e) aus Abbildung 5.6 jeweils ein Duplikat erzeugt, welches die gleiche Silanconfiguration außerhalb des Kontaktbereichs besitzt, jedoch zusätzlich im Kontakt eine hohe Anzahl an Silanen aufweist ($\sigma_\theta = 2.7 \text{ nm}^{-2}$). Die einzige Ausnahme bildet das Referenzsystem, welches unverändert bleibt. Zur Unterscheidung werden die modifizierten Systeme mit dem zusätzlichen Index i gekennzeichnet. Die resultierenden Kraftkurven sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Im Hinblick auf die Anbindung der im Kontakt befindlichen Silane sei angemerkt, dass die geringe Größe der Partikel dazu führt, dass jedes Silan mit einem Polymer verbunden werden kann. Diese Randbedingung ist ebenfalls für die größeren Partikel aus Kapitel 5.3 erfüllt. Im Grenzwert zu realen Partikelgrößen ist hingegen zu erwarten, dass sich innerhalb des Kontaktbereichs ungebundene Silane befinden, da keine Polymere in der Nähe vorhanden sind. Auf eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts wird jedoch verzichtet.

Tabelle 5.4: Berechnete Verlustwerte W_{loss} der Hysterese aus Abbildung 5.7 für Systeme mit Silan-gefülltem Kontaktbereich (Buchstaben mit i). Neben den absoluten Werten wird die Differenz zum Verlustwert des Referenzsystems ΔW_{loss} aufgeführt. Darüber hinaus sind die korrespondierenden Werte der Systeme mit ungefülltem Kontaktbereich aus Tabelle 5.1 hinzugefügt (Buchstaben ohne i).

System	$W_{loss} / \text{MJ mol}^{-1}$	$\Delta W_{loss} / \text{MJ mol}^{-1}$
Silica mit Polymer (a) (Referenzsystem)	7.2 ± 0.8	0.0
Silanisiertes Silica mit Polymer (b i)	9.0 ± 0.9	+1.8
Silanisiertes Silica mit Polymer (b)	8.3 ± 0.6	+1.1
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp (c i)	6.5 ± 0.8	-0.7
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp (c)	6.2 ± 0.8	-1.0
Silanisiertes Silica mit Polymer + sp (d i)	5.9 ± 0.6	-1.3
Silanisiertes Silica mit Polymer + sp (d)	8.0 ± 0.8	+0.8
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp + sp (e i)	4.3 ± 0.7	-2.9
Silanisiertes Silica mit Polymer + pp + sp (e)	4.7 ± 0.6	-2.5

Das Füllen des Kontakts mit Silanen hat deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Kraftkurven. Der Vergleich der modifizierten Systeme (b i)-(e i) mit dem Referenzsystem (a) zeigt in erster Linie, dass die zusätzlichen Silane zu größeren Abständen der Partikel führen. Die Ruhelage der Partikel verschiebt sich um etwa 1.2 nm, was der Länge zweier gestreckter Silane entspricht. Darüber hinaus verändert sich der Verlauf der Kraftkurven im Nahbereich. Wie

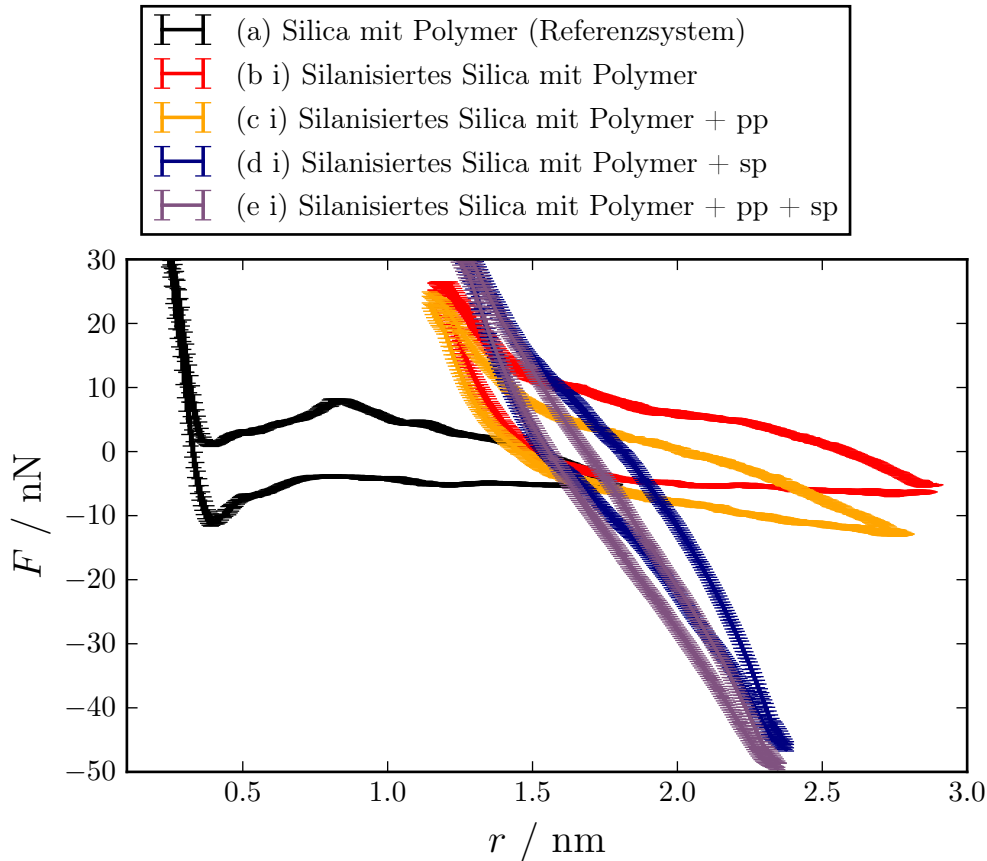


Abbildung 5.7: Einfluss der chemischen Modifikationen auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontakts mit Silanen im Kontaktbereich. Die verwendeten Systeme sind Duplikate der in Abbildung 5.8 verwendeten Systeme, mit dem Zusatz, dass der Kontaktbereich mit Silanen nahezu vollständig gefüllt ist ($\sigma_\theta = 2.7 \text{ nm}^{-2}$). Unverändert bleibt lediglich das Referenzsystem. Die berechneten Verluste sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Thermodynamische Randbedingungen sowie die Parameter des Kraftmessers sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

bereits bei den Simulationen im Vakuum beobachtet, verschwindet das charakteristische Minimum der Kraftverläufe, verursacht durch die silanbedingte Abschirmung der Oberflächen. Für die Konfigurationen, deren Silane nicht mit dem Polymer verbunden sind, ist der darüber hinausgehende Einfluss auf die Dissipation jedoch vergleichsweise klein. Der Übergang von (b) \rightarrow (b i) bzw. (c) \rightarrow (c i) führt lediglich zu einem leichten, wenn nicht im Rahmen der angegebenen Schwankungen vernachlässigbaren Anstieg⁵ des erzeugten Verlusts von $\Delta W_{loss}((b) \rightarrow (b i)) = 0.7 \text{ MJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta W_{loss}((c) \rightarrow (c i)) = 0.3 \text{ MJ mol}^{-1}$. Ursache ist, dass der Kraftverlauf bei großen Partikelabständen (relativ zur Ruhelage) nahezu unverändert bleibt.

Das Anbinden von Silanen im Kontaktbereich (d i), zunächst ohne die zusätzliche Vulkanisation des Polymers betrachtet, führt dazu, dass das Kraft-Abstand-Verhalten eine nahezu lineare Form annimmt. Die zugehörige Steigung ist im Vergleich zum Verlauf des Systems (d) (ohne Silane im Kontaktbereich) bei großen Partikelabständen nahezu verdoppelt. Damit führt die Anbindung von Silanen im Kontaktbereich zu einer deutlichen Verringerung des Verlusts ($\Delta W_{loss}(\text{d i}) = -1.3 \text{ MJ mol}^{-1}$), was im Gegensatz zu den Beobachtungen von System (d) ($\Delta W_{loss}(\text{d}) = +0.8 \text{ MJ mol}^{-1}$) steht. Die Ursache für dieses Verhalten ist die Ausbildung

⁵Die Bezeichnung Δ beschreibt an dieser Stelle nicht die Differenz zum Referenzsystem, sondern den Unterschied zwischen Systemen mit gefülltem und ungefülltem Kontaktbereich.

einer direkten Verbindung (molekulare Brücke) der Partikel über die Silane und Polymere im Kontaktbereich. Das Bewegen der Partikel aus der Ruhelage heraus führt zu einer Stauchung bzw. Dehnung dieser Verbindung, welche die restlichen Wechselwirkungen im System klar dominiert. Die Bewegungsrichtung hat dabei aufgrund der hohen Silandichte und der Steifigkeit der Silane nahezu keinen Einfluss. Da im Fall des ungefüllten Kontaktbereichs (d) keine solche direkte Verbindung zwischen den Partikeln besteht, wird das Kraft-Abstand-Verhalten durch das gesamte System, insbesondere durch das umliegende Polymer beschrieben. Demnach kann der Vergleich der Systeme (d) und (d i), im übertragenden Sinne als Vergleich zwischen der Dehnung eines Polymerknäuels und der Dehnung einer einzelnen Polymerkette, die an beiden Enden auseinandergezogen wird (vgl. Abbildung 5.8), angesehen werden. In der Kette werden die einzelnen Atom-Bindungen zwangsweise gedehnt, was im Fall des Polymerknäuels durch Änderungen der Konfiguration umgangen werden kann (dies gilt zumindest für vergleichsweise kleine Dehnungen). Auf Basis dieser Überlegungen ist die Dominanz der direkten Partikel-Verbindung gegenüber den restlichen Wechselwirkungen des Systems die logische Konsequenz.

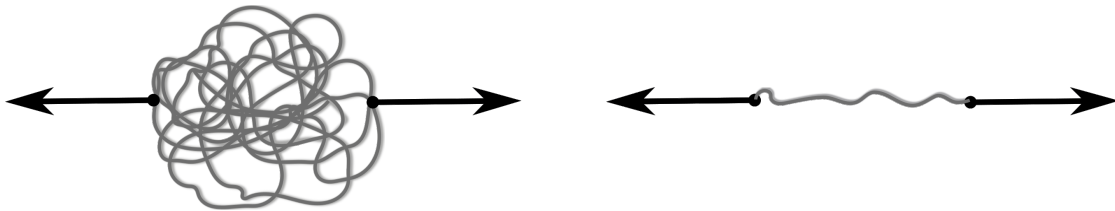


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des Einflusses der Silan-Polymer-Verbindung im Kontaktbereich. Die Deformation des Zwei-Partikel-Kontakts in System (d) mit angebenen Silanen außerhalb des Kontaktbereichs steht sinnbildlich für die Deformation eines Polymerknäuels (linke Seite der Abbildung). Es setzt der ausgeführten Deformation vergleichsweise wenig Widerstand entgegen, da es neben einer direkten Dehnung durch Veränderungen der Konfiguration reagiert. Durch die angebenen Silane im Kontaktbereich besteht in System (d i) eine direkte molekulare Verbindung der Partikel. Die Deformation des Kontakts führt zwangsläufig zur direkten Dehnung dieser Verbindung, was mit dem Auseinanderziehen einer einzelnen Polymerkette (rechte Seite der Abbildung) zu vergleichen ist. In diesem Fall besteht keine Möglichkeit, Konfigurationen zu ändern, sodass der Widerstand gegen die äußere Deformation im Vergleich zum Polymerknäuel deutlich stärker ausfällt.

Der bereits hervorgehobene signifikante Einfluss der Anbindung von Silanen im Kontaktbereich auf den Verlauf der Kraftkurven zeigt sich ebenfalls für das voll vernetzte System (e i). So wird die bereits in System (d i) beobachtete Linearisierung der Kraftkurve durch die zusätzliche Vernetzung des Polymers und die damit einhergehende Reduzierung der Viskosität weiter verstärkt. Der Vergleich mit dem voll vernetzten System ohne Silane im Kontaktbereich (e) (siehe auch Abbildung A.5) zeigt in Bezug auf den Verlust nur marginale Unterschiede. Im Hinblick auf makroskopische Systeme ist jedoch davon auszugehen, dass diese näherungsweise Übereinstimmung der Verluste durch die Existenz von mindestens einem weiteren Verlustmechanismus aufgehoben wird. Eine mögliche Option stellt das Jump-in-Jump-out-Modell dar, welches im Kontext größerer Partikel in Kapitel 5.3 weiter untersucht wird. Auf Basis der theoretischen Überlegungen aus Kapitel 4.1 weist keines der bisher untersuchten Systeme mit Silanen im Kontaktbereich eine Kraftkurve auf, die den Voraussetzungen für das Jump-in-Jump-out-Modell genügt. Je nach Stellenwert des Sprung-Verlusts könnte die Lokalisierung der Silane damit erheblichen Einfluss auf die gesamte dissipierte Energie haben. Für weitere Aussagen in dieser Richtung muss zunächst das Verhalten größerer Partikel im Kontaktmodell untersucht werden.

Zusammengefasst, zeigt die Entwicklung der Systeme von (a) nach (e) bzw. (e i) eine immer weiter zunehmende Verstärkung des Kontakts, beschrieben durch den betragsmäßigen Anstieg der rücktreibenden Kraft. Das hat den zusätzlichen Effekt, dass bei der Deformation mit konstanter Kraft die effektive Amplitude der Partikel kontinuierlich sinkt. Der Wert der Hysterese wird durch das Hinzufügen von Silanen erhöht (erhöhte Verdrängung des Polymers) und durch die Vernetzung mit Schwefel gesenkt (Bildung eines elastischen Netzwerks). Letzteres überwiegt bei der Kombination beider Modifikationen, da es die Viskosität des Polymers direkt beeinflusst. Durch die Anbringung von Silanen im Kontaktbereich und deren zusätzlicher Anbindung an das Polymer werden direkte Verbindungen zwischen den Partikeln erzeugt, deren Eigenschaften das gesamte Kraft-Abstand-Verhalten des Kontakts linearisieren. Ohne Silane im Kontaktbereich führt die Modifikation des Referenzsystems dazu, dass die Grundvoraussetzung für das Auftreten des Jump-Mechanismus erfüllt ist. Bevor jedoch in Kapitel 5.3 weitere Untersuchungen dieses Sachverhalts im Zusammenhang mit der Größe der Partikel vorgenommen werden, folgt die Analyse der viskosen Hysterese.

5.2.2 Temperaturstudie – Untersuchung der Hysterese

Die Hysterese in der Kraft-Abstand-Ebene des Kontaktmodells stellt den zentralen Unterschied der Ergebnisse von planaren Silica-Oberflächen [1] und sphärischen Silica-Partikeln dar. Die Einordnung in einen physikalischen Zusammenhang ist daher von großer Bedeutung. Den entscheidenden Hinweis zur Erklärung des Phänomens liefert eine Simulation, die ursprünglich für die Beantwortung einer anderen Frage angedacht war. Der als Referenz betitelte Kraftverlauf in Abbildung 5.9 ist das chronologisch erste Ergebnis einer Kraftmessung zweier unsilanisierter Silica-Partikel ($D = 4.2 \text{ nm}$) in Polymer ($n_P = 85$ Ketten der Länge $n = 200 \text{ mu}$). Das verwendete System ist mit dem Referenzsystem aus Kapitel 5.2.1 zu vergleichen,

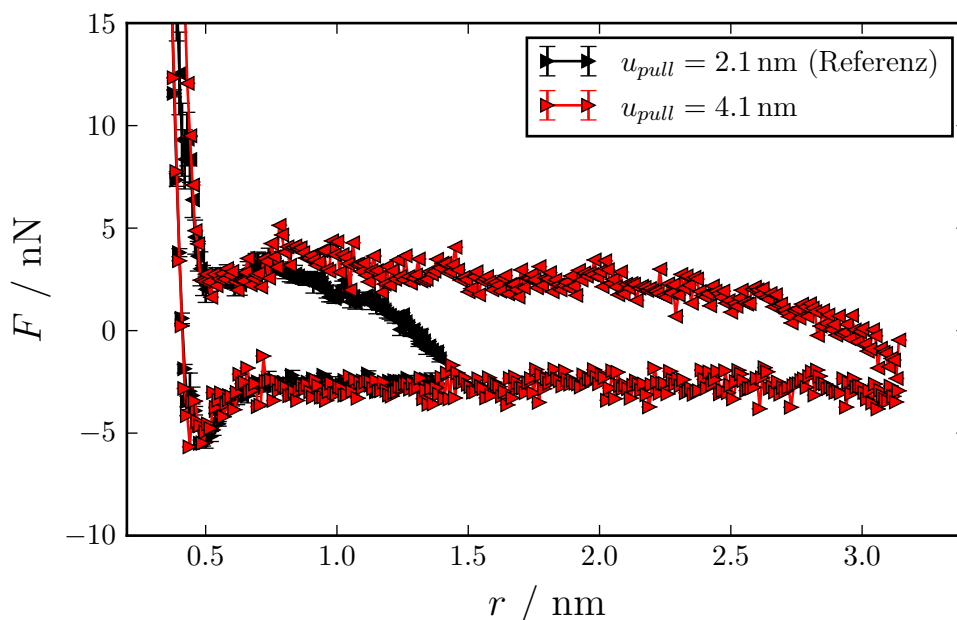


Abbildung 5.9: Chronologisch erste durchgeführte Kraftmessung zweier unsilanisierter Silica-Partikel ($D = 4.2 \text{ nm}$) in Polymer ($n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200 \text{ mu}$) mit variierender Bewegungsamplitude u_{pull} des Kraftmessers. Für die Kraftmessung gilt in beiden Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ und $T = 318 \text{ K}$.

jedoch nicht identisch zu Letzterem. Zum Zeitpunkt der Durchführung der Simulation stand, neben der Ursache für das Auftreten der Hysterese, die Frage nach der Ursache für die nicht vorhandene Steigung der Kraftkurve im Fokus. Bei der bisher in [1, 3] verwendeten Vorgehensweise wurde davon ausgegangen, dass das Polymer zu einer elastischen, rücktreibenden Kraft führen müsse. Der Umstand, dass dieses Verhalten nicht zu beobachten war, wurde zunächst damit erklärt, dass die Separation der Partikel zu klein ausfiel. Der zweite in Abbildung 5.9 dargestellte Kraftverlauf zeigt daher, wie sich eine Erhöhung der Bewegungsamplitude des Kraftmessers um 2.0 nm auf die Kraftkurven auswirkt. Entgegen der Erwartung stellt sich auch bei dieser Kraftmessung keine rücktreibende Kraft ein.

Die in Abbildung 5.9 auftretende Hysterese sowie das Ausbleiben einer elastischen Rückstellkraft stehen beide im Zusammenhang mit der Viskosität des Polymers. Der entscheidende Punkt, den insbesondere die Vergrößerung der Bewegungsamplitude verdeutlicht, ist, dass sich für $r \geq 0.75$ nm auf dem unteren Kraft-Pfad (Öffnungsvorgang) eine konstante Kraft einstellt. Dem Vorzeichen nach zu urteilen, ist diese Kraft der Bewegungsrichtung des rechten Partikels entgegengesetzt, was auf eine Reibungskraft schließen lässt. Analog zur Beschreibung in Standardwerken der Physik (wie z.B. [153]) gilt

$$\vec{F} \propto -\vec{v}. \quad (5.2.4)$$

Am Punkt maximaler Auslenkung wird die Bewegungsrichtung des Partikels um 180° gedreht. Die Reibungskraft bzw. das verdrängte Polymer ist nicht in der Lage, zeitlich direkt auf diese Änderung zu reagieren. Aus diesem Grund wird die anhand von Gleichung (5.2.4) zu erwartende Kraft mit umgekehrtem Vorzeichen zeitlich verzögert aufgebaut. Im Fall $u_{pull} = 4.1$ nm ist dies im Bereich $2.0 \text{ nm} \leq r \leq 3.0 \text{ nm}$ zu beobachten, sodass im Anschluss über einen weiten Bereich $0.75 \text{ nm} \leq r \leq 2.0 \text{ nm}$ die Kräfte in beiden Bewegungsrichtungen betragsmäßig übereinstimmen. Für den Fall $u_{pull} = 2.1$ nm tritt hingegen die betragsmäßige Übereinstimmung in Bezug auf die beiden Bewegungsrichtungen nur in einem sehr kleinen Bereich von $0.75 \text{ nm} \leq r \leq 1.0 \text{ nm}$ auf, was auf die geringe Bewegungsreichweite zurückzuführen ist. Den Beobachtungen zur Folge verhält sich das Polymer in diesem System wie eine rein viskose Flüssigkeit, weshalb die auftretende Hysterese fortan als viskose Hysterese bezeichnet wird. Zudem erklärt dies, warum in Abbildung 5.9 keine rücktreibende Kraft auftritt. Die von Gummimaterialien experimentell beobachteten, elastischen Eigenschaften sind das Resultat der Vulkanisation, was entsprechend auch für die hier durchgeführten Simulationen gilt. Ohne die zusätzliche Vernetzung mit Schwefel ist keine rücktreibende Kraft zu erwarten.

Es müssen ein paar kurze Anmerkungen zu der Abbildung 5.9 zugrunde liegenden Kraftmessung getätigt werden. Da es sich hierbei um die, chronologisch betrachtet, ersten Ergebnisse handelt, existieren einige konzeptionelle Unterschiede zu der in Kapitel 3.2 beschriebenen und ansonsten global verwendeten Kraftmessung. So findet zwischen jedem Richtungswechsel des Kraftmessers eine kurze Gleichgewichtssimulation statt, bei der selbiger in Ruhe verbleibt. Zudem basiert die Polymerisation auf dem in [1] aufgeführten Konzept. Daraus resultiert die, zunächst merkwürdig erscheinende Wahl der Temperatur von $T = 318 \text{ K}$. Da die anhand von Abbildung 5.9 diskutierten Ergebnisse unabhängig von den restlichen Kraftmessungen sind, spielen die angesprochenen Abweichungen in der Vorgehensweise keine Rolle. Sie werden lediglich der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Um die viskose Hysterese weiter zu untersuchen, werden für den Rest dieses Kapitels voll vernetzte Systeme, bestehend aus zwei silanisierten Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind, verwendet. Die Bezeichnung voll vernetzt bezieht sich auf die Vernetzung des Polymers mit Schwefelbrücken sowie die Anbindung der Silane an das Polymer. Sofern nicht anders angemerkt, werden für die voll vernetzten Systeme immer 15 phr Schwefel verwendet. Die Silandichte liegt im Normalfall bei $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$, wobei die ersten in diesem Kapitel studierten Systeme mit $\sigma = 0.9 \text{ nm}^{-2}$ eine

Ausnahme bilden. Standardmäßig befinden sich zudem keine Silane im Kontaktbereich, sodass $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$ folgt. Der Grund für den Schritt von unvernetzten zu voll vernetzten Systemen besteht in der Tatsache, dass auf diese Weise die Wahrscheinlichkeit von eingeschlossenem Polymer zwischen den Partikeln deutlich sinkt (vgl. Kapitel 3.2.1 und insbesondere Abbildung 3.14). Somit sind die im Folgenden durchgeführten Temperaturstudien deutlich weniger zeitintensiv, da die Anzahl der zu wiederholenden Simulationen gering gehalten wird. Neben dem Sachverhalt, dass in der industriellen Anwendung vorwiegend vernetzte Polymere verwendet werden, ist die bevorzugte Untersuchung von voll vernetzten Systemen demnach aus ökonomischer Sicht sinnvoll.

Die Kraftverläufe des voll vernetzten Systems (Abbildung 5.10) zeigen im Bereich von $T = 300 \text{ K}$ bis $T = 800 \text{ K}$ eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei großen Partikelabständen sinkt die Steigung betragsmäßig deutlich ab, sodass der Betrag der maximal erreichten Rückstellkraft $|\hat{F}|$ von 25 nN auf 15 nN abfällt. Dieser Effekt ist gemeinhin als Erweichung des Polymers bekannt. Neben der veränderten Steigung sinkt der viskose Verlust durch die beiden Steigerungen in der Temperatur um jeweils $\approx -2.2 \text{ MJ mol}^{-1}$. Damit verschwindet die Richtungsabhängigkeit der Kraftmessung für $T = 800 \text{ K}$ nahezu vollständig. Die Reduzierung des viskosen Verlustes bzw. der Viskosität des Polymers bei steigender Temperatur steht im Einklang mit experimentellen Ergebnissen (z.B. Abbildung 1 aus [61]⁶).

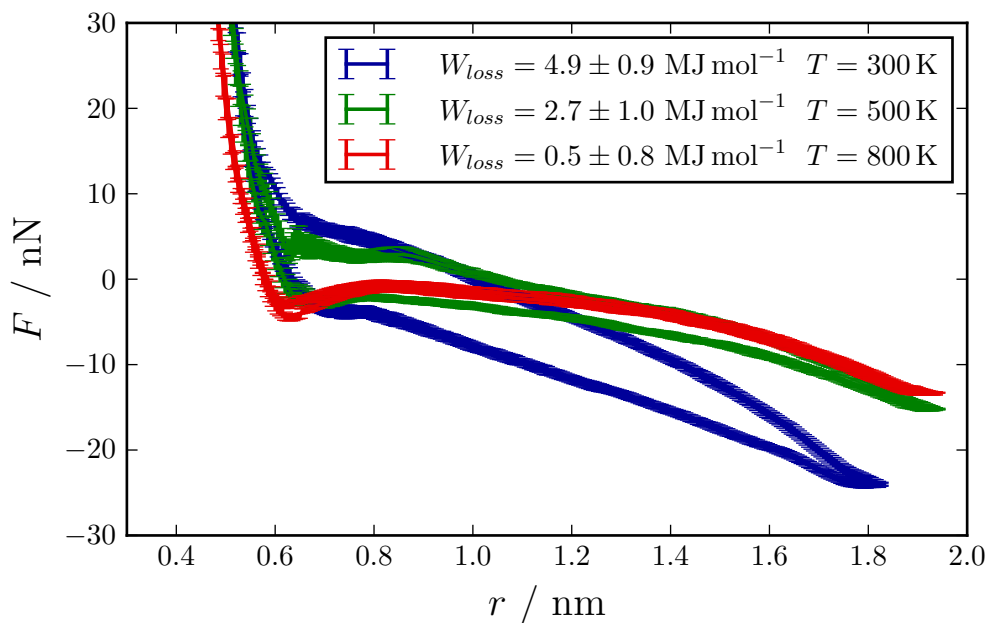


Abbildung 5.10: Einfluss der Temperatur auf die Kraftkurven eines voll vernetzten Systems. Das untersuchte System besteht aus zwei silanisierten Silica-Partikeln ($\sigma = 0.9 \text{ nm}^{-2}$, $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$) der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt und die Silane sind fest an das Polymer angebunden. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$, $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$, $\omega = 0.12 \text{ GHz}$ und $T = 300 \text{ K}$.

⁶Der Vergleich mit dem Verlustmodul wird durch die konstante Dehnungsamplitude (in den Experimenten) gerechtfertigt, da somit anhand von Gleichung (2.6.11) $W_{loss} \propto \mu''$ folgt. In der angegebenen Referenz ist zudem zu beachten, dass steigende Temperatur und fallende Frequenz äquivalent zueinander sind.

Temperatur und Frequenz stellen in mechanischen Experimenten von polymeren Materialien keine unabhängigen Größen dar (vgl. Kapitel 2.7), was sich auf die hier durchgeführten Simulationen übertragen lässt. In diesem Zusammenhang sei zunächst angemerkt, dass die Frequenz einer Kraftmessung durch $\omega = v_{pull} \cdot (2 \cdot u_{pull})^{-1}$ gegeben ist. Für eine Variation der Frequenz wird folglich die Geschwindigkeit des Kraftmessers v_{pull} variiert, während die Bewegungsamplitude u_{pull} konstant bleibt. Damit ist sichergestellt, dass weiterhin alle Kraftmessungen mit der gleichen konstanten Kraftamplitude von 175 nN durchgeführt werden (vgl. Kapitel 3.2). In Abbildung 5.11 ist gezeigt, wie die Senkung der Simulationstemperatur von $T = 400$ K auf $T = 350$ K zu der gleichen Kraftkurve (im Rahmen der angegebenen Fehlerbalken) wie die Änderung der Frequenz von $\omega = 0.12$ GHz auf $\omega = 1.19$ GHz führt. Um zu zeigen, dass die durch Anpassung von Temperatur bzw. Frequenz bewirkten Änderungen aussagekräftig sind, ist zusätzlich der Kraftverlauf für $T = 400$ K und $\omega = 0.12$ GHz gezeigt. Die Form der Ergebnisse, zusammen mit den absoluten Variationen von Temperatur und Frequenz, gibt Grund zu der Annahme, dass eine Art Äquivalenz-Prinzip

$$\omega \propto \exp(-(T - T_0)) \quad (5.2.5)$$

auf Basis der Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung mit Referenztemperatur T_0 (vgl. Kapitel 2.7) auf die Resultate der Kraftmessung angewandt werden kann. Diese Erkenntnis enthält großes Potential im Hinblick auf den Vergleich von experimentellen und simulierten Daten. So besteht die Möglichkeit, die in Kapitel 1.3 ausführlich motivierte Diskrepanz zwischen den Frequenzen der Simulation und des Experiments durch Temperaturmessungen zu umgehen.

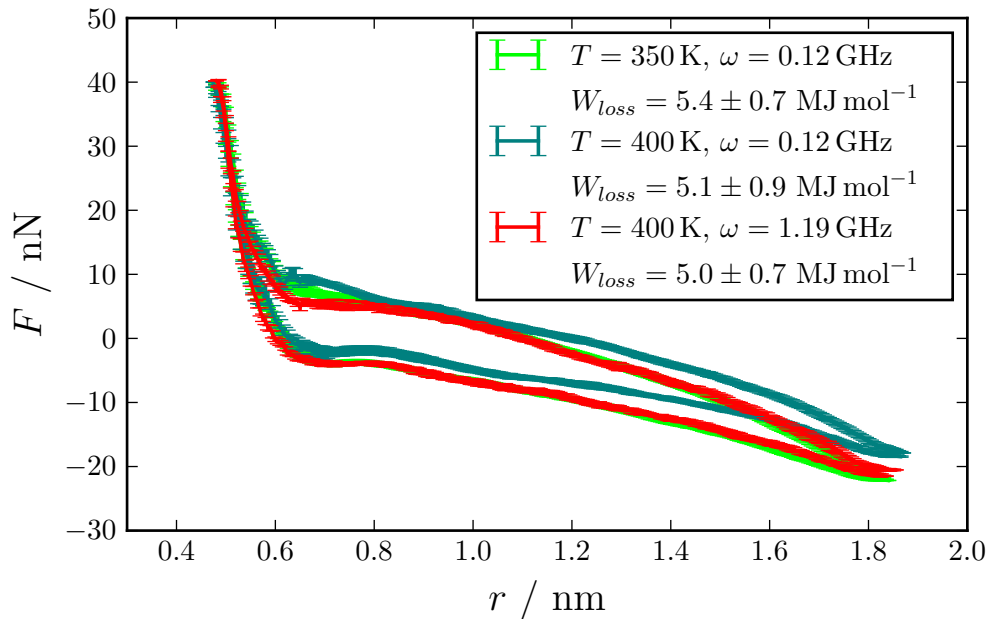


Abbildung 5.11: Äquivalenzprinzip von Temperatur und Frequenz. Für die Untersuchung wird dasselbe System wie in Abbildung 5.10 verwendet. Temperatur und Frequenz sind der Legende zu entnehmen.

Ob und in welchem Maße eine Anwendung des WLF-Prinzips auf die Simulationsergebnisse möglich ist, kann erst nach einer ausführlichen Studie des Temperaturverhaltens beantwortet werden. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 5.12 die Werte der viskosen Hysterese (normiert auf das Simulationsvolumen abzüglich der Partikelvolumina) des voll vernetzten

Systems in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz aufgetragen. Im Vergleich zu dem in Abbildung 5.10 beschriebenen System ist lediglich die Silandichte außerhalb des Kontaktbereichs auf $\sigma_\theta = 2.7 \text{ nm}^{-2}$ erhöht. Für die weiterführende Auswertung werden die Datensätze mit der in Kapitel 2.7 eingeführten Cole-Cole-Funktion (2.7.4) angefitet

$$f_{CC}(T) = G_0 \cdot r(\alpha, T_0)^{-\frac{1}{2}} \cdot \sin(\phi(\alpha, T_0)) + G_1, \quad (5.2.6)$$

wobei alle Fitparameter auf positive Werte beschränkt sind und zusätzlich $\alpha \leq 1.0$ gilt. Die Fitkonstante G_1 ist gegenüber der ursprünglichen Cole-Cole-Funktion ein zusätzlicher, konstanter Term. Aufgrund des nicht verschwindenden Verlusts für $T \rightarrow 800 \text{ K}$ erhöht dieser die Qualität der Fits signifikant. Besagter Anteil des Verlusts wird dem in Kapitel 5.3 diskutierten, zusätzlichen Verlustmechanismus zugeschrieben, der in den hier betrachteten Systemen vergleichsweise schwachen Einfluss hat. Für weitere Details sei auf das genannte Kapitel verwiesen.

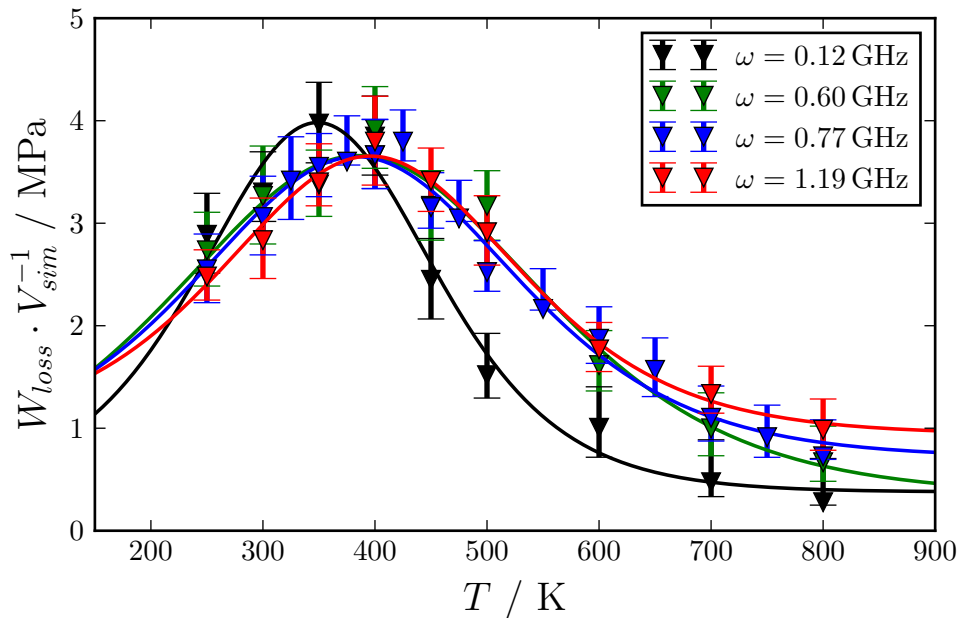


Abbildung 5.12: Abhängigkeit des im Kontaktmodell erzeugten Verlusts von Temperatur und Frequenz. Das untersuchte System besteht aus zwei silanisierten Silica-Partikeln ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$, $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$) der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ eingebettet sind. Das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt und die Silane sind fest an das Polymer angebunden. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ und $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$.

An dieser Stelle sei kurz auf die Größe des untersuchten Temperaturintervalls eingegangen. Wie in Kapitel 2.2 angeführt, beginnt die Degradation von vulkanisiertem Polyisopren ab $T \approx 420 \text{ K}$, mit dem Aufbrechen der Schwefelbrücken. Besagter Prozess ist in den Simulationen dieser Arbeit nicht zu beobachten, da das verwendete Kraftfeld nicht in der Lage ist chemische Reaktionen zu modellieren (vgl. Kapitel 3.1.4). Es ist demnach möglich das Kontaktmodell bei deutlich höheren Temperaturen als 420 K zu simulieren. Der Grund dafür, dass diese Besonderheit der Simulation genutzt wird, ist die Größe der untersuchten Testsysteme. Sie ist im Vergleich zum Experiment extrem gering. Daher weisen die Ergebnisse vergleichsweise große statistische Schwankungen auf. Die Analyse der Verlustkurven über einem möglichst großen

Temperaturbereich ermöglicht die Verbesserung der Fit-Qualität und damit einhergehend die Aussagekraft der Ergebnisse. Um sich zu vergewissern, dass bei den hohen Temperaturen kein grundsätzlich abweichendes Verhalten stattfindet, wurde das Dichteverhalten des Polymers untersucht. Im Temperaturbereich $275 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$ folgt die simulierte Dichte der Extrapolation der experimentellen Dichten aus Abbildung 4.5. Erst außerhalb des genannten Bereichs wurden signifikante Abweichungen beobachtet.

Unabhängig von der Frequenz weisen die Verlustkurven aus Abbildung 5.12 allesamt einen durch ein Maximum im Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ geprägten Verlauf auf. Anhand der Fit-Funktion ist eine sehr gute Beschreibung der Daten gegeben. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 5.5 gezeigt. Es fällt auf, dass die Erhöhung der Frequenz ω die Lage des Maximums T_0 zu kleineren Werten verschiebt. In diesem Zusammenhang liefert der Schritt von $\omega = 0.60 \text{ GHz}$ nach $\omega = 0.12 \text{ GHz}$ die größte Änderung von T_0 . Darüber hinaus hebt sich das Fitergebnis für $\omega = 0.12 \text{ GHz}$ durch einen deutlich schmaleren Verlauf des Maximums von den restlichen Ergebnissen an. Grundsätzlich lässt das Auftreten eines charakteristischen Maximums bzw. Peaks darauf schließen, dass dem beobachteten Verhalten ein fester molekularer Prozess zugrunde liegt. Daher sei auf die in Kapitel 2.7 durchgeführte Diskussion der Relaxationsmoden polymerer Materialien hingewiesen. Um den in Abbildung 5.12 gezeigten Peak einer solchen Relaxationsmode zuordnen zu können, ist der direkte Vergleich mit experimentellen Ergebnissen unumgänglich.

Tabelle 5.5: Resultierende Fitparameter der in Abbildung 5.12 gezeigten Beschreibung von simulierten Verlustkurven in Abhängigkeit der Temperatur. Die angegebenen Schwankungsbreiten sind die geschätzten Kovarianzen. Im Fall des Fit-Parameters α liegen die Schwankungsbreiten bei $\leq 0.2 \%$, weshalb auf eine explizite Angabe verzichtet wird.

$v_{pull} / 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$	$\omega / \text{ GHz}$	$G_0 / \text{ MPa}$	α	$T_0 / \text{ K}$	$G_1 / \text{ MPa}$
0.50	0.12	645 ± 87	0.986	348 ± 7	0.38 ± 0.20
2.50	0.60	927 ± 212	0.991	385 ± 10	0.34 ± 0.35
3.25	0.77	916 ± 150	0.991	394 ± 7	0.38 ± 0.25
5.00	1.19	628 ± 60	0.989	398 ± 4	0.89 ± 0.12

Um die hier aufgeführten Verluste mit experimentell bestimmten Verlustmodulen vergleichen zu können, sei zunächst an Gleichung (2.6.8) erinnert, welche die besagten Größen in einen mathematischen Zusammenhang stellt.

$$\frac{W_{loss}}{V_{sim}} = u_0^2 \mu'' \pi \quad (5.2.7)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Auslenkung der Partikel⁷ in den simulierten Kraftkurven nahezu konstant ist, sollte der Verlustmodul qualitativ dasselbe Verhalten wie die dissipierte Energie aufweisen. Anhand von Abbildung 5.10 kann abgeschätzt werden, dass sich die Bewegungsamplitude der Partikel von $T = 300 \text{ K}$ nach $T = 800 \text{ K}$ um ungefähr 0.1 nm vergrößert. Dies entspricht einer relativen Zunahme von weniger als 10% , was als hinreichend klein angesehen wird.

Die anhand von Tabelle 5.5 fest bestimmten Relaxationsmoden der simulierten Systeme werden im Folgenden mit den Segment- und Terminal-Moden von reinem Polyisopren verglichen. Diese Vorgehensweise bedarf zunächst einiger Erläuterungen. Es ist bekannt, dass die Hinzugabe von Silica-Partikeln zu reinen Polymeren den Wert des Speichermoduls deutlich erhöht (Abbildung 10 aus [80]). Gleichermäßen ist bekannt, dass die Lage der Segment-Moden

⁷Nicht zu verwechseln mit der Amplitude u_{pull} des virtuellen Partikels, die per Vorgabe konstant ist.

davon unbeeinflusst bleibt (Abbildung 6 aus [154]). Die schwefelbedingte Vulkanisation verschiebt hingegen laut [155] (Abbildung 2 mit 2.5 phr hinzugefügtem Schwefel) die Lage der Segment-Moden um eine halbe Größenordnung in Richtung niedrigerer Frequenzen. Es sei zudem angemerkt, dass der direkte Einfluss der Partikel auf den hier betrachteten Verlust vernachlässigbar klein ist. Wie zu Beginn des Kapitels gezeigt wird, handelt es sich um viskosen Verlust, der auf die Viskosität des Polymers zurückzuführen ist. Im Falle größerer Partikel trifft diese Annahme nur bedingt zu. Die hier verwendeten kleineren Partikel der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$ sind in diesem Zusammenhang eher als Messapparatur denn als Teil des untersuchten Systems zu verstehen.

Wie in Kapitel 2.7 erläutert wird, ist die Lage der Segment-Moden ab einem bestimmten Grenzwert unabhängig vom Molekulargewicht der untersuchten Polymere. Abbildung 15 aus [156] bestätigt diese Behauptung und führt die Verschlaufungslänge (der Abstand zwischen physikalischen Verschlaufungen im Polymer) als Grenzwert an, der für Polyisopren bei etwa 147 mu (10^4 g mol^{-1}) [157] liegt. Andere Relaxationsmoden (z.B. Terminale) weisen diese Eigenschaft nicht auf und hängen zudem deutlich stärker von Vernetzung und hinzugefügten Füllstoffen (Silica, Ruß) ab.

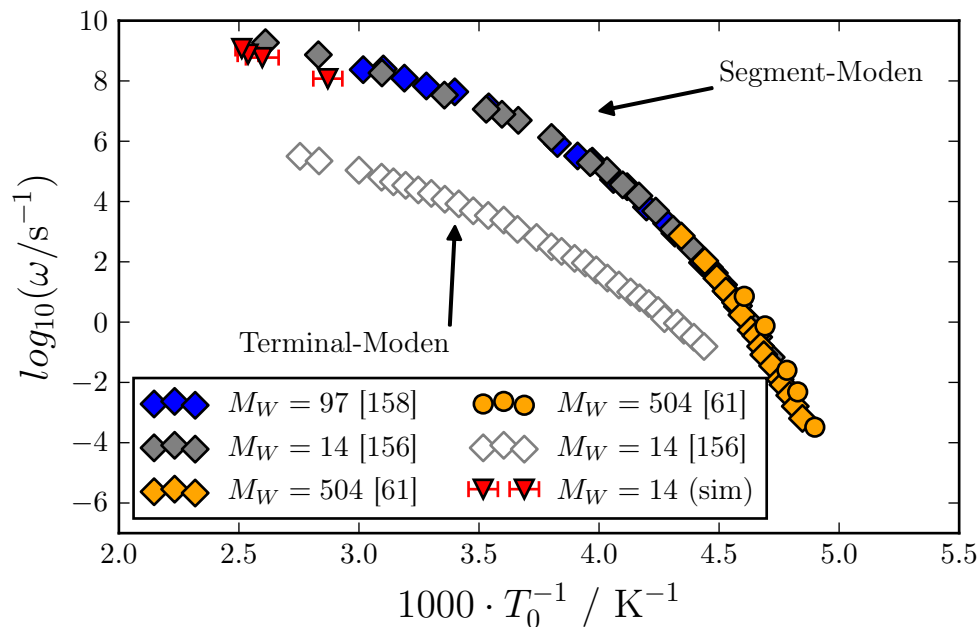


Abbildung 5.13: Vergleich der in Tabelle 5.5 zusammengetragenen Temperatur-Frequenz-Paare (rote Dreiecke) mit experimentellen Werten verschiedener Relaxationsmoden von reinem Polyisopren. Gefüllte Symbole beschreiben den Verlauf der Segment-Moden, ungefüllte den Verlauf der Terminal-Moden. Alle Datensätze mit rautenförmigen Symbolen basieren auf dielektrischen Messungen. Runde Symbole kennzeichnen das Resultat einer mechanischen Messung. Die aufgeführten Molekulargewichte M_W sind in Einheiten von kg mol^{-1} angegeben. Als eines der zentralen Ergebnisse dieser Arbeit ist die Abbildung in [4] publiziert.

Der Vergleich der in Tabelle 5.5 zusammengetragenen Temperatur-Frequenz-Paare mit experimentell gemessenen Relaxationsmoden ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Die experimentellen Daten basieren sowohl auf dielektrischen als auch mechanischen Messungen und wurden ausschließlich an reinem Polyisopren mit Molekulargewicht $M_W \geq 14 \text{ kg mol}^{-1}$ ($L > 200 \text{ mu}$) bestimmt. Der direkte Vergleich von Simulation und Experiment zeigt, dass die Simulationsdaten leicht unter dem experimentellen Verlauf der Segment-Moden liegen. Relativ zum

Abstand von den Terminal-Moden ist dieser Abstand so gering, dass der ursprünglich in den Verlustkurven ($W_{loss}(T)$) beobachtete Peak ohne Zweifel mit der Segment-Relaxation bzw. dem Glasübergang identifiziert werden kann. Zumal eine von dieser Arbeit unabhängige MD-Studie [151] belegt, dass die Beobachtung des Glasübergangs anhand des verwendeten Polymermodells grundsätzlich möglich ist, wenn auch unter Betrachtung einer gänzlich anderen Variable (Wärmeausdehnung). Eine mögliche Ursache für die im Vergleich zum Verlauf der Segment-Moden etwas zu geringen Frequenzen bzw. zu hohen Temperaturen der Simulationsdaten stellt die Vulkanisation dar. Die experimentell beobachtete Verschiebung der Segment-Moden liegt zumindest in der richtigen Größenordnung [155]. Um diese Hypothese bestätigen zu können wäre eine weitere Temperaturstudie mit unvernetztem Polymer notwendig, von der an dieser Stelle abgesehen wird.

Die Identifikation des Verlustpeaks mit dem Glasübergang ermöglicht es, die hochfrequenten Simulationsdaten mit niederfrequenten Messergebnissen zu vergleichen. Bei $\omega = 1$ Hz liegt die zugehörige Temperatur beispielsweise bei $T_0^{1\text{ Hz}} \approx 218$ K und damit ungefähr 180 K niedriger als die korrespondierende, hochfrequente Temperatur $T_0^{1\text{ GHz}}$. Aus Sicht des Frequenz-Äquivalenz-Prinzips ist der Schritt von $\omega = 1$ GHz nach $\omega = 1$ Hz äquivalent zur Senkung der Temperatur um besagte 180 K. Stellvertretend für die Schlüsselparameter der Reifenentwicklung sei der Rollwiderstand hervorgehoben, dessen Messung im Bereich 1 Hz und 60 °C (≈ 333 K) stattfindet [11, 81]. Um die mit der Simulation erlangten Ergebnisse mit diesen Daten vergleichen zu können oder darüber hinaus Vorhersagen treffen zu können, muss die Simulation lediglich bei etwa 333 K + 180 K = 513 K und 1 GHz durchgeführt werden.

Genau genommen ist das Verschieben bzw. Umrechnen von Temperaturen und Frequenzen im Zusammenhang mit Abbildung 5.13 auf reine Polymersysteme beschränkt. Andernfalls wird das viskoelastische Verhalten der behandelten Systeme nicht mehr durch das Polymer selbst, sondern beispielsweise durch ein Füllstoffnetzwerk bestimmt. In Bezug auf die an dieser Stelle präsentierten Ergebnisse stellt diese Bedingung jedoch keine Einschränkung dar, da der untersuchte Verlust in erster Näherung vollständig auf die Viskosität des Polymers zurückzuführen ist.

5.3 Partikel in Polymer – Große Partikel

Die Größe der verwendeten Silica-Partikel stellt einen zentralen Parameter im Gesamtbild des Kontaktmodells dar. Neben dem direkten Einfluss auf die Partikel-Partikel-Wechselwirkung (Abbildung 5.1a) spielen die Menge des verdrängten Polymers, die Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikeloberfläche, das Verhältnis zwischen Partikelgröße und Vernetzungsdichte sowie die steigende Anzahl der Silane auf der Oberfläche (bei konstanter Dichte) eine entscheidende Rolle. Der in Kapitel 4.4.1 aufgeführten Argumentation folgend, wird die in diesem Kapitel durchgeführte Variation der Partikelgröße auf Durchmesser im Bereich $D = 2.1$ nm bis $D = 6.3$ nm beschränkt. Diese Restriktion stellt vorrangig sicher, dass die gesamte Simulationszeit nicht zu stark anwächst.

Seitens der Experimente ist bekannt, dass reale Silica-Partikeldurchmesser im Bereich 10 – 100 nm ([28] Abbildung 3.107) aufweisen. Darüber hinaus bilden sich in realen Systemen Überstrukturen in Form von Füllstoffnetzwerken, womit die entscheidende, effektive Größe nochmals um etwa eine Größenordnung höher liegt (vgl. Abbildung 2.7). Selbst mit den in diesem Kapitel verwendeten größeren Partikeln ($D = 6.3$ nm) sind derartige Dimensionen weit entfernt. In den durchgeführten Studien geht es daher um die Erlangung elementaren Wissens, wie die Wechselbeziehung von Partikel zu Polymer, Silanen und Schwefelbrücken von der Größe Erstgenannter abhängt, sodass eine Vorstellung von den Prozessen in realen Systemen extrapoliert werden kann. Ein zusätzliches Ziel ist dabei die Beantwortung der Frage, ob der in Kapitel 4.1 vorgestellte Jump-in-Jump-out-Mechanismus einen – im Vergleich zum viskosen Verlust – adäquaten Verlustmechanismus darstellt.

In den Untersuchungen dieses Kapitels liegt der Fokus auf den bereits zuvor angesprochenen voll vernetzten Systemen, die sämtliche in Kapitel 4 vorgestellten, chemischen Modifikationen aufweisen. Sofern nicht explizit anders erwähnt, werden daher Systeme mit zwei hoch silanisierten Partikeln $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$ (keine Silane im Kontaktbereich $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$), die von $n_P = 85$ ($n_P = 75$ im Fall großer Partikel $D = 6.3 \text{ nm}^{-2}$) Polymeren der Länge $n = 200$ umgeben sind, untersucht. Relativ zur Menge des verwendeten Polymers werden 15 phr Schwefel dazu verwendet, das Polymer zu vernetzen, während zugleich alle Silane an das Polymer angebunden sind. Diese Art von Systemen wird im Folgenden, unabhängig von der Größe der Silica-Partikel, als voll vernetztes System bezeichnet. Die verwendeten Simulationsparameter sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Abweichungen werden explizit in Fließtext, Bildunterschrift oder Legende dokumentiert.

Tabelle 5.6: Standardwerte der thermodynamischen Größen und Parameter des Kraftmessers für die Systeme größerer Partikel ($D = 6.3 \text{ nm}$). Durch die festgelegte Amplitude und Federkonstante des Kraftmessers werden alle Dehnungszyklen, sofern keine Abweichung explizit angemerkt wird, mit derselben, konstanten Kraft (175 nN pro Öffnungs- bzw. Schließvorgang) durchgeführt. Die resultierende Bewegungsamplitude der Partikel hängt daher von der Stärke der jeweiligen Konfiguration ab.

T / K	P / bar	$k_{pull} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$	$v_{pull} / \text{nm ps}^{-1}$	u_{pull} / nm
300	1.0	$5 \cdot 10^4$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	2.1

5.3.1 Variation der Partikelgröße – Eingeschlossenes Polymer

Die Partikelgröße nimmt signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Kraftkurven. Bereits die Betrachtung der reinen Partikel-Partikel-Wechselwirkung im Vakuum (Abbildung 5.1a) zeigt, dass die Tiefe des charakteristischen Minimums stark von der Größe der Partikel abhängt. Diese Korrelation zeigt sich ebenfalls in den in Abbildung 5.14 gezeigten Kraftkurven voll vernetzter Systeme. Der Kraftverlauf jenseits des charakteristischen Minimums ($r > 0.4 \text{ nm}$) wird in diesem Fall hingegen durch die Viskosität des Polymers bzw. die dadurch resultierende Reibungskraft bestimmt. Da für $D = 2.1 \text{ nm}$ das Minimum vergleichsweise schwach ausgeprägt ist, wird es von der Reibungskraft überlagert. Gleichzeitig ist dies der einzige der drei Kraftverläufe, bei dem die Kraft beim Öffnen und Schließen des Kontakts (im Bereich $0.5 \text{ nm} \leq r \leq 0.8 \text{ nm}$) denselben Betrag aufweist, wie es bisher nur bei unvernetztem Polymer beobachtet wurde. Der Grund ist, dass die Abstände zwischen den Schwefelbrücken (etwa 3 – 4 Monomereinheiten, folglich ungefähr 2.0 nm) in etwa die selbe Größe wie die Durchmesser $D = 2.1 \text{ nm}$ der Partikel aufweisen und somit die Dynamik des Partikels nur wenig beeinflusst wird. Das signifikante Ansteigen der Verlusthysterese mit wachsender Partikelgröße ist auf den volumenbedingten Anstieg von verdrängtem Polymer zurückzuführen. Eine direkte Korrelation der relativen Änderung des Verlusts mit den Volumina ($\propto D^3$) oder der Oberfläche ($\propto D^2$) der Partikel ist nicht nachweisbar. Als Ursache wird die Variation in der Bewegungsamplitude des rechten Partikels angesehen, welche durch die Messung mit konstanter Kraft hervorgerufen wird. Sie sinkt um näherungsweise 25 % von ungefähr 1.3 nm im Fall der kleinsten Partikel, auf etwa 1.0 nm im Fall der größten Partikel. Neben dem Anstieg der Hysterese wird im Bereich $r > 0.75 \text{ nm}$ ein Anstieg der Steigung beobachtet. Dieser resultiert aus der erhöhten Zahl an Polymer-Silan-Verbindungen, die bei konstanter Silandichte Einfluss nehmen. Darüber hinaus stellt der für alle Systeme (im Mittel) konstante Abstand zwischen den Schwefelvernetzungen für größere Partikel eine deutlich höhere Bewegungseinschränkung dar.

Den bisherigen Betrachtungen zur Folge hat eine Vergrößerung der Silica-Partikel den erwarteten Einfluss auf die Kraftkurven. Der Kontakt als solcher wird verstärkt, während die größeren Partikel gleichzeitig den viskosen Verlust erhöhen. Auch die Darstellung der Kraftkurven in Abhängigkeit der Partikelgröße ohne die verwendeten Vernetzungstypen (sp und pp) birgt diesbezüglich keine weiteren Erkenntnisse. Aus diesem Grund wird auf ihre Darstellung an dieser Stelle bewusst verzichtet.

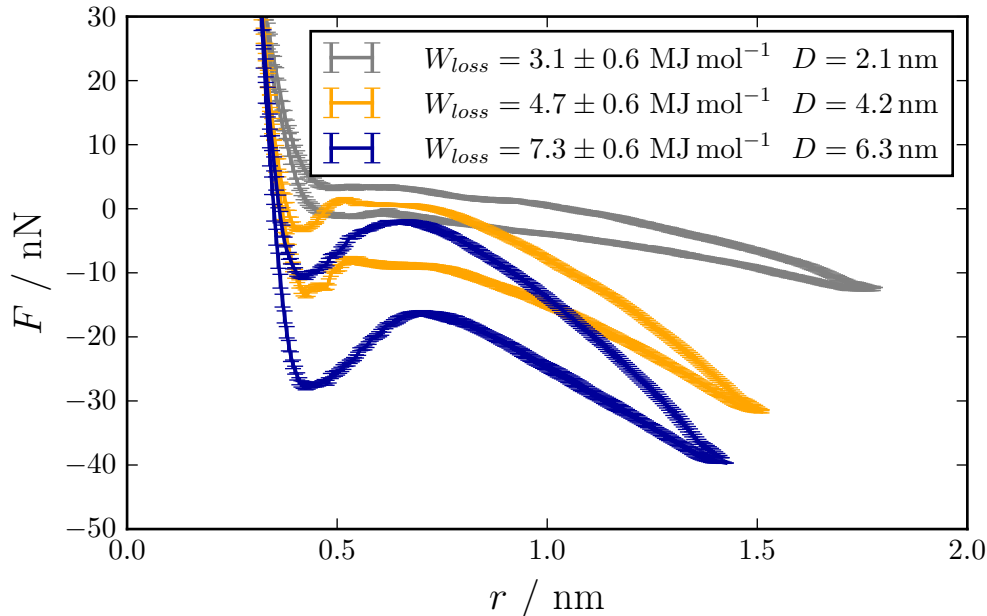


Abbildung 5.14: Einfluss der Partikelgröße auf das Kraft-Abstand-Verhalten des voll vernetzten Kontaktmodells. Die untersuchten Systeme bestehen aus silanisierten Partikeln variablen Durchmessers D , die von $n_P = 85$ (bzw. $n_P = 75$ für $D = 6.3$ nm) Polymerketten der Länge $n = 200$ umgeben sind. Das Polymer ist zusätzlich mit 15 phr Schwefel vernetzt und die Silane sind an das Polymer angebunden. Aufgrund der unregelmäßigen Oberflächen ergibt sich nicht für alle Kraftkurven die gleiche Ruhelage, was durch eine leichte horizontale Verschiebung der Datensätze ausgeglichen ist. Thermodynamische Randbedingungen sowie die Parameter des Kraftmessers sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Während des Schließvorgangs des Kontakts ist es möglich, dass Polymerketten zwischen den Partikeln verbleiben bzw. eingeklemmt werden. Dieses bereits in Kapitel 3.2.1 angesprochene Verhalten führt zur Abschirmung der Partikel, sodass eine rein abstoßende Wechselwirkung auftritt. Aus Zeit-Kosten-Gründen wird auf die Durchführung einer separaten Studie zur Untersuchung der angesprochenen Thematik verzichtet. Trotzdem ist es auf Basis der ohnehin durchgeführten Simulationen möglich, Aussagen darüber zu treffen, wie die Eigenschaften des Kontaktmodells das Auftreten von Polymer zwischen den Partikeln beeinflusst. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die zugrunde liegende Statistik von 6 Messzyklen pro System vergleichsweise schwach ausfällt.

Neben der Größe der Partikel stellen Vulkanisation (pp) und Silan-Polymer-Anbindung (sp) die zentralen Faktoren zur Beeinflussung von im Kontakt verbleibendem Polymer dar. Die Daten in Tabelle 5.7 zeigen deutlich, dass beide Formen der Vernetzung, durch die Einschränkung der Polymermobilität, das Auftreten von Polymer im Kontakt senken. Erwartungsgemäß erhöht die Vergrößerung der Partikel die Wahrscheinlichkeit für ein Auftreten signifikant. Insbesondere im unvernetzten Fall steigt die Zahl von 50 % ($D = 4.2$ nm) auf 100 % ($D = 6.3$ nm)

an. Die Extrapolation zu experimentellen Partikelgrößen lässt demnach erwarten, dass im Falle unvernnetzten Polymers die anziehende Wechselwirkung zwischen den Silica-Partikeln vollständig abgeschirmt wird. Erst die Vernetzung des Systems hebt diesen Umstand auf.

Tabelle 5.7: Statistik über das Auftreten von Polymerketten im Kontakt. Angegeben ist die, anhand von sechs Messzyklen bestimmte, relative Häufigkeit, mit der Polymer zwischen den Partikeln verbleibt. Das Referenzsystem besteht aus zwei unsilanisierten Silica-Partikeln variierender Größe, die von $n_P = 85$ (bzw. $n_P = 75$ für $D = 6.3$ nm) Polymerketten der Länge $n = 200$ umgeben sind. Neben dem Referenzsystem werden zwei weitere Konfigurationen aufgeführt. In der Ersten ist das Polymer zusätzlich mit 15 phr Schwefel vernetzt (pp), während die zweite Konfiguration neben der Schwefelvernetzung silanisierte Partikel beinhaltet ($\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$, $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$), die an das Polymer angebunden sind (sp). Die Parameter des Kraftmessers sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

D / nm	Referenzsystem	Referenzsystem + pp	Referenzsystem + pp + sp
2.1	0.00 (0/6)	0.00 (0/6)	0.0 (0/6)
4.2	0.50 (3/6)	0.00 (0/6)	0.0 (0/6)
6.3	1.00 (6/6)	0.17 (1/6)	0.0 (0/6)

5.3.2 Molekulare Sprünge

Die weiterführende, detaillierte Untersuchung von Kraftkurven großer Partikel wird auf voll vernetzte Systeme beschränkt. Grund ist der mit unvernnetzten Systemen einhergehende erhöhte simulative Aufwand, welcher durch das Einschließen von Polymerketten im Kontaktbereich bedingt ist (vgl. Kapitel 5.2.2).

In Abbildung 5.15 sind die Kraftkurven voll vernetzter Systeme mit Silica-Partikeln der Größe $D = 6.3$ nm bei den Temperaturen $T = 300$ K, $T = 500$ K und $T = 800$ K gezeigt. Der Vergleich mit den Ergebnissen kleinerer Partikel (vgl. Abbildung 5.10) legt offen, dass sich die relative Lage der Kraftverläufe zueinander verändert. Bei den kleineren Partikeln führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erweichung des Polymers. Dadurch werden sowohl die rücktreibende Kraft als auch die Ausbildung der viskosen Hysterese mit steigender Temperatur geschwächt. Damit einhergehend tritt im Fall kleinerer Partikel die Kraftkurve bei $T = 500$ K als Einhüllende der Kraftkurve bei $T = 800$ K auf. Für das System mit größeren Partikeln (Abbildung 5.15) zeigt der Schritt von 300 K nach 500 K ein ähnliches Verhalten. Die Hysterese sowie die Stärke der rücktreibenden Kraft werden reduziert. Wird die Temperatur jedoch darüber hinaus auf $T = 800$ K erhöht, kommt es zu den angesprochenen Abweichungen. Die Stärke der rücktreibenden Kraft steigt im Vergleich zu $T = 500$ K deutlich an, was der intuitiven Erwartung widerspricht. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liefert die Betrachtung der freien Energie eines Polymers. Diese hängt sowohl von der potentiellen Energie als auch von der Entropie der gesamten Polymerkette ab. Die beiden Terme weisen unterschiedliche Abhängigkeiten von der Temperatur auf. Überwiegt der Einfluss der potentiellen Energie, so ist das unter dem Namen thermische Ausdehnung bekannte Verhalten zu beobachten. Das Material weicht auf, was im Einklang mit dem Absinken der rücktreibenden Kraft in Abbildung 5.10 steht. Überwiegt hingegen der entropische Anteil, so kontrahiert das untersuchte Material. Dieses Verhalten steht wiederum im Einklang mit dem Ansteigen der rücktreibenden Kraft in Abbildung 5.15. Das unterschiedliche Verhalten von Gummi-Materialien bei Erwärmung ist in der Literatur unter dem Namen thermoelastische Inversion [159] bekannt und wird häufig an einfachen Zugversuchen von Gummibändern illustriert. Den entscheidenden Einflussfaktor stellt die Vordehnung des Gummibandes dar. Ist das Gummiband zu Beginn der Erwärmung im entspannten Zustand, so wird eine ther-

mische Ausdehnung beobachtet. Wird der Gummi hingegen vorgedehnt, so kontrahiert er bei Erwärmung. Untersuchungen von Naturkautschuk in [160] zeigen, dass die kritische Dehnung bei rund 10% liegt. In den hier untersuchten Systemen wird durch die Bewegung der Partikel ebenfalls eine immer weiter steigende Dehnung der Polymere erzeugt. Der Autor vermutet, dass die Größe der Partikel diese Dehnung beeinflusst und sich aus diesem Grund das unterschiedliche temperaturabhängige Verhalten von Abbildungen 5.10 und 5.15 ergibt. Auf tiefergehende Untersuchungen wird an dieser Stelle verzichtet. An anderer Stelle (Seite 136) folgt lediglich eine Argumentation, mit der eine zur thermischen Inversion alternative Erklärung für das temperaturabhängige Verhalten der rücktreibenden Kraft ausgeschlossen wird.

Neben dem intuitiv nicht erwartungsgemäßen Anstieg der rücktreibenden Kraft verschwindet die Hysterese für $T = 800$ K lediglich im Bereich $r > 0.75$ nm. Bei kleineren Abständen zeigt sich weiterhin eine deutliche Richtungsabhängigkeit der Kraft. Zudem stellt sich in besagtem Bereich sowohl beim Öffnen als auch beim Schließen der gleiche, lineare Kraftverlauf ein. Durch die zugrunde liegenden und in diesem Bereich dominierenden nicht-bindenden Wechselwirkungen entspricht dieses lineare Verhalten nicht den Erwartungen. Um die auftretenden Effekte besser einordnen und verstehen zu können, wurden Videos der Simulationsläufe angefertigt und analysiert. Es fiel auf, dass das bewegte Partikel eine Art Jump-to-Contact Bewegung durchläuft, wie sie von der Rasterkraftmikroskopie [113], [114] bekannt ist⁸. Eine direkte Beobachtung dieser Sprünge ist in Abbildung 5.15 nicht möglich, da der Kraftverlauf ein Mittelwert über mehrfaches Öffnen bzw. Schließen des Kontakts ist und die Sprünge in aufeinanderfolgenden Messzyklen nicht exakt an derselben Stelle auftreten. Somit ergibt sich eine Überlagerung der Sprünge, woraus in Mittel der auffallend lineare Verlauf resultiert.

Die in Abbildung 5.16 dargestellte zeitliche Entwicklung der Abstände $r(t)$ ist, in Bezug auf das Auftreten von Sprüngen, deutlich aufschlussreicher als die gewöhnlichen Kraftkurven. In besagter Abbildung werden Ergebnisse für Partikel der Größen $D = 4.2$ nm und $D = 6.3$ nm bei Temperaturen $T = 300$ K und 800 K miteinander verglichen. Die Zeitvariable t ist in Einheiten der Deformationsperiode angegeben, wobei das in den Kraftkurven beobachtete, charakteristische Minimum bei $t/(2\pi\omega^{-1}) \approx 0.25$, respektive $t/(2\pi\omega^{-1}) \approx 0.75$ durchlaufen wird. Die Verläufe der kleineren Partikel weisen für beide Temperaturen, insbesondere im Bereich des Minimums, einen durchgängig stetigen Verlauf auf. Erkennbar ist zudem, dass die Steigung im Bereich des Minimums bei Erhöhung der Temperatur leicht zunimmt. Im Fall größerer Partikel setzt sich dieses Verhalten tendenziell fort. Bei $T = 300$ K nimmt die Steigung deutlich zu, während der Verlauf für $T = 800$ K nahezu vertikal verläuft. Das Auftreten dieser Unstetigkeitsstellen bedeutet, dass das rechte Partikel während eines sehr kurzen Zeitraums eine vergleichsweise große Bewegung von ungefähr 0.25 nm vollführt⁹, was gleichbedeutend mit einem Sprung ist.

Sprünge der Partikel sind auf Konfigurationen mit großen Silica-Partikeln beschränkt und treten zudem nur bei hohen Temperaturen auf. Um diesen Zusammenhang zu verstehen, muss zunächst geklärt werden, wie es überhaupt zu Sprüngen kommt (siehe Abbildung 5.17). Der Einfachheit halber wird sich an dieser Stelle auf die Sprünge beim Öffnen des Kontakts bezogen. Die Abläufe und Erklärungen sind jedoch für den Schließvorgang identisch. Entscheidend ist – genau wie bei der ursprünglichen Formulierung des Jump-in-Jump-out-Modells (vgl. Kapitel 4.1) – der Zeitpunkt, an dem sich das bewegte Partikel an der Stelle des Kraft-Minimums befindet. Je nach Tiefe des Minimums ist die Feder mehr oder weniger stark gedehnt. Wenn das Partikel um Δr weiter gezogen wird, nimmt die rücktreibende Kraft um ΔF ab, worauf der

⁸Mit Jump-to-Contact wird in der Rasterkraftmikroskopie die sprunghafte Annäherung des Probenkopfs auf die Substratoberfläche bezeichnet, die unter anderem zur Zerstörung der filigranen Probenköpfe führen kann.

⁹Kurz, gemessen an der Größe des verwendeten Zeitschritts.

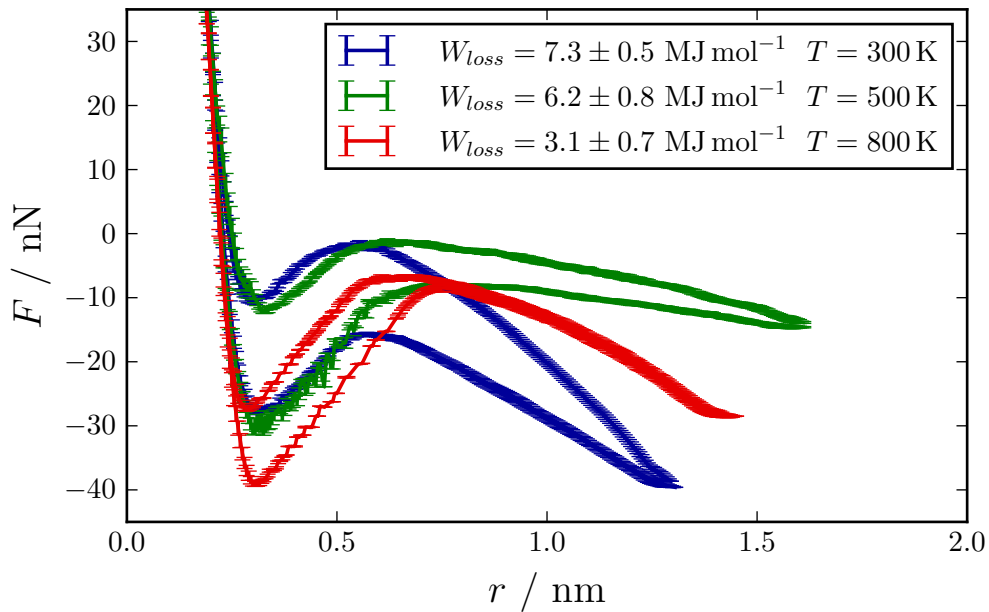


Abbildung 5.15: Einfluss der Temperatur auf das Kraft-Abstand-Verhalten eines voll vernetzten Systems auf Basis zweier großer Silica-Partikel $D = 6.3$ nm. Die Parameter des Kraftmessers sind Tabelle 5.2 zu entnehmen, wobei die Temperatur der Legende zu entnehmen ist.

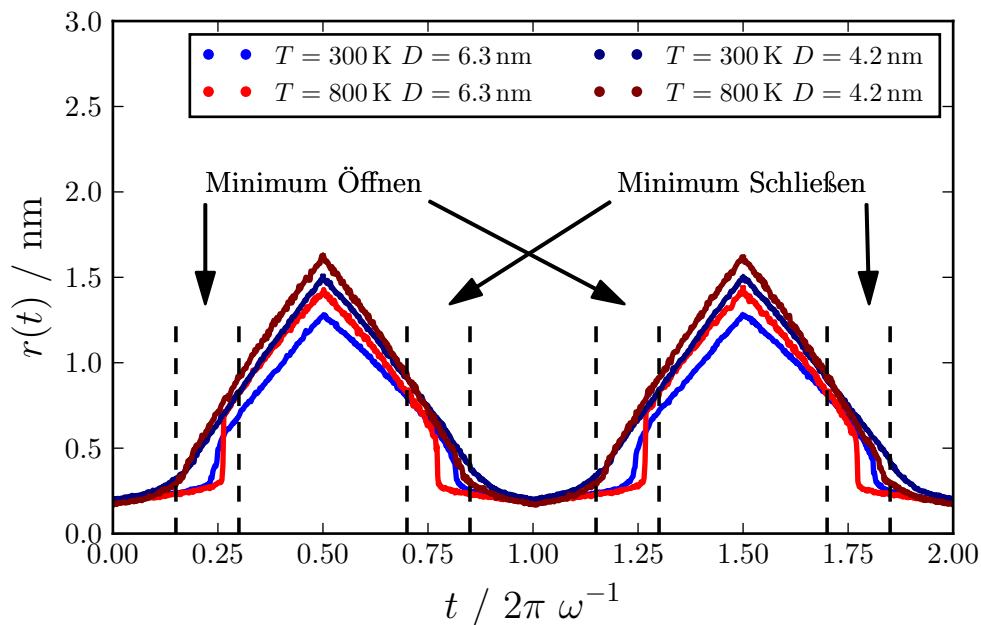


Abbildung 5.16: Zeitliche Entwicklung der Partikelabstände der in Abbildungen 5.15 ($D = 6.3$ nm) und 5.10 ($D = 4.2$ nm) gezeigten Kraftkurven voll vernetzter Systeme. Die Zeitachse ist in Einheiten der Deformationsperiode $2\pi\omega^{-1} = 2 \cdot 4.2$ ns angegeben.

Kraftmesser reagieren muss. Ist die Änderung der rücktreibenden Kraft im Vergleich zur Federkonstante hoch ($\Delta F/\Delta r > k$), so kann der Kraftmesser nicht sofort reagieren und überkompensiert die rücktreibende Kraft für eine gewisse Zeit. Die resultierende Beschleunigung lässt das Partikel springen, bis das Kräftegleichgewicht wiederhergestellt ist. Es ist wichtig, hervorzuheben, dass es sich dabei nicht um einen freien Sprung handelt, da sowohl Kraftmesser als auch das umliegende Polymer auf die Bewegung des Partikels reagieren bzw. sie bremsen. Aus diesem Grund weist die Kraftkurve für $T = 800$ K in Abbildung 5.15 im Bereich der Sprünge ($0.3 \text{ nm} \leq r \leq 0.6 \text{ nm}$) einen linearen Verlauf mit Steigung $\Delta F/\Delta r \neq 0$ auf. Dieser Punkt stellt den zentralen Unterschied zur ursprünglichen Formulierung des Jump-in-Jump-out-Modells in Kapitel 4.1 dar. In der Denkweise des Jump-in-Jump-out-Modells (vgl. Abbildung 4.1d) verlaufen die konstruierten Partikelsprünge frei und damit parallel zur Abstandachse r , so dass sich die anliegende Kraft F während des Sprungs nicht ändert ($\Delta F/\Delta r = 0$). Die Reaktion von Kraftmesser und umliegendem Polymer auf den Sprung der Partikel ist gleichzeitig der Grund für die beobachtete Temperaturabhängigkeit. Erst bei hohen Temperaturen (vgl. Abbildung 5.17) ist die Gegenwirkung des Polymers derart schwach, dass Partikelsprünge möglich sind. Andernfalls wird die Bewegung zu stark gebremst. Die zusätzliche Abhängigkeit von der Partikelgröße geht auf das angesprochene Verhältnis von Federkonstante zu Kraftänderung im Bereich des Minimums zurück. Durch die tiefere Lage des Kraftminimums bei Vergrößerung der Partikel wird gleichermaßen die Steigung der Kraftkurve ($\Delta F_3 > \Delta F_1$ in Abbildung 5.17) in besagtem Bereich erhöht, was den Sprung begünstigt.

Neben Partikelgröße und Temperatur sollte das Auftreten von Sprüngen mit der Wahl der Federkonstante korreliert sein, was die in Abbildung 5.18 dargestellten Kraftkurven eindeutig belegen¹⁰. Bei einer hohen Temperatur von $T = 800$ K führt das Verstärken der Feder dazu, dass der Verlust, welcher an dieser Stelle zu großen Teilen durch den Sprung der Partikel bestimmt ist (Jump-Verlust), nahezu verschwindet. Es bleibt lediglich der bei $T = 800$ K deutlich kleinere Anteil des viskosen Verlusts bestehen. Weitere Änderungen am Verlauf der Kraftkurven sind nicht zu erkennen. Der Sprung wird verhindert, da die steifere Feder zu jedem Zeitpunkt vollständige Kontrolle über das bewegte Partikel gewährleistet. Ein anschauliches Bild der Vorgänge bietet die Verwendung eines Abschleppseils im Vergleich zur Abschleppstange, um einen defekten PKW zu bewegen. Der kritische Punkt ist in diesem Fall der Zeitpunkt, an dem die Haftreibung des abgeschleppten Fahrzeugs überwunden ist und das Fahrzeug ruckartig in Bewegung versetzt wird. Während sich im Fall des Seils zunächst eine schlenkernde Bewegung (vergleichbar mit den Partikelsprüngen) in Fahrtrichtung ergibt, führt die Verwendung einer Stange zur direkten Übertragung der Bewegung des einen Fahrzeugs auf das andere. Es sei nachträglich angemerkt, dass sich der eingeführte Begriff des Jump-Verlusts allein auf die direkt beobachteten Partikelsprünge bezieht und nicht auf die Konstruktion im Jump-in-Jump-out-Modell zurückzuführen ist.

Die Möglichkeit, den Sprung anhand der Federstärke zu kontrollieren, wirft die Frage auf, wie die Federstärken auf ein reales System abgebildet werden. Während der Einführung in die Funktionsweise des Kraftmessers in Kapitel 3.2 wurde bereits herausgearbeitet, dass die Federstärke des Kraftmessers durch die nächsten benachbarten Kontakte definiert wird. Wie ebenfalls an dieser Stelle begründet wurde, ist es zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht möglich, eine bessere Approximation als die mechanische Feder zu verwenden. Um eine Abschätzung zu ermöglichen, ist in Abbildung 5.18 der Kraftverlauf der standardmäßig verwendeten Feder gezeigt, welcher in erster Näherung gute Übereinstimmung mit den charakteristischen Steigungen der gemessenen Kraftkurven ($r < 0.6 \text{ nm}$ und $r \geq 0.6 \text{ nm}$) aufweist. Es gilt darüber hinaus zu bedenken, dass die hohe Temperatur $T = 800$ K die Steigung im Bereich $r \geq 0.6 \text{ nm}$

¹⁰Im Vergleich zu den bisher abgebildeten Kraftkurven wird die Zuggeschwindigkeit des Kraftmessers für die folgenden Ergebnisse von $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ auf $v_{pull} = 3.25 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ erhöht. Grund für diese Veränderung ist eine deutliche Zeitersparnis.

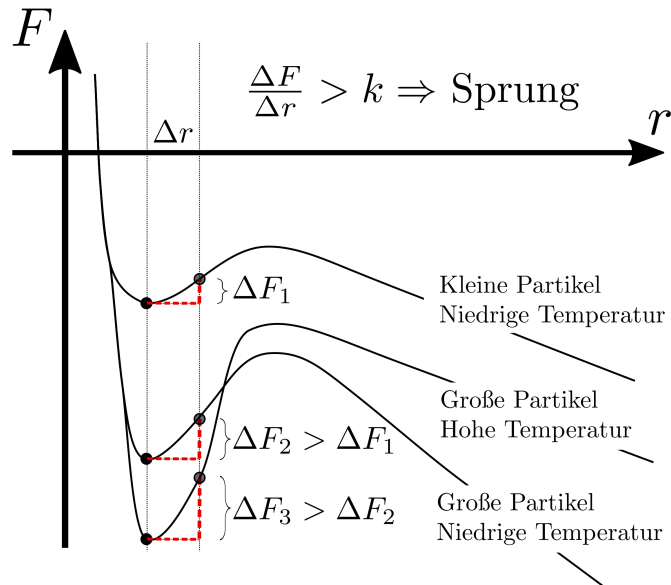


Abbildung 5.17: Erklärung für das Auftreten von Partikel-Sprüngen. Die Abbildung skizziert das Zustandekommen von Partikelsprüngen anhand idealisierter Kraftkurven. Die Darstellung ist auf den Öffnungsvorgang des Kontakts eingeschränkt, gilt jedoch auch beim Schließen. Je nach Größe der Partikel verändert sich die Steigung der Kraftkurve $\Delta F/\Delta r$ und führt, sofern sie über der Stärke des Kraftmessers k liegt ($\Delta F/\Delta r > k$), zu Partikelsprüngen. Weitere Erklärungen sind dem Text zu entnehmen.

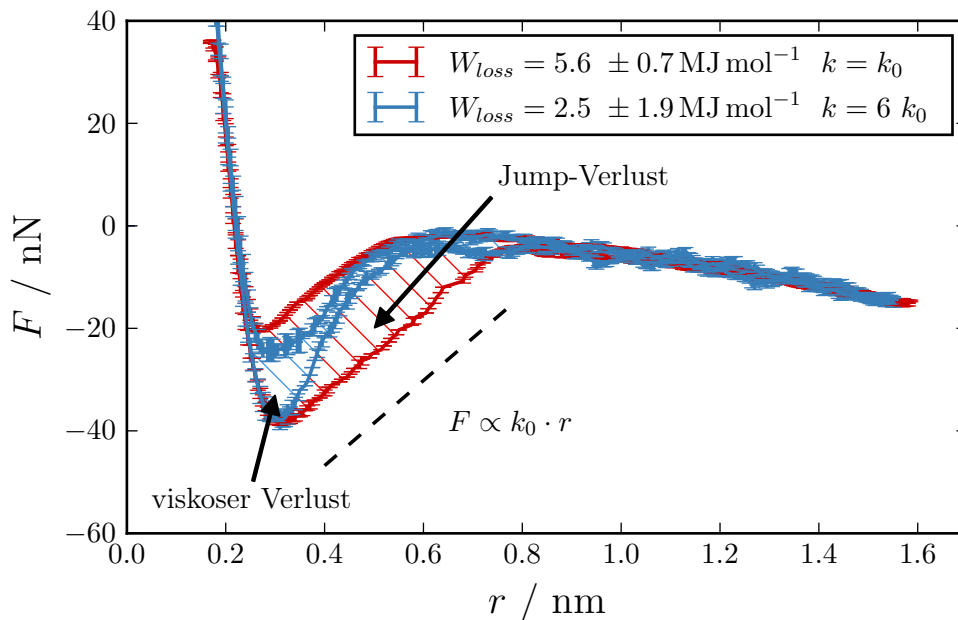


Abbildung 5.18: Einfluss der Federkonstante auf den Verlauf der Kraftkurven. Verwendet wird das voll vernetzte System mit großen Partikeln ($D = 6.3$ nm) bei einer Temperatur von $T = 800$ K. Der voreingestellte Wert k_0 der Federkonstante bezieht sich auf den in Tabelle 5.2 angegebenen Wert. Für den Fall $k = 6k_0$ ist die Amplitude u_{pull} angepasst, sodass die resultierende Bewegung der Partikel bei einer Zuggeschwindigkeit von $v_{pull} = 3.25 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ in beiden Fällen identisch ist.

senkt. Für $T = 300\text{ K}$ (vgl. Abbildung 5.15) ergibt sich hingegen ein Wert, der deutlich näher an k_0 liegt. Im Rahmen der im Kontaktmodell gegebenen Möglichkeiten kann daher festgehalten werden, dass die hier verwendete Relation von Partikelgröße und Federstärke eine gute Näherung in Bezug auf das erwartete Verhalten in realen Systemen darstellt.

An dieser Stelle soll noch einmal das Verhalten der Steigung der Kraftkurven bei großen Abständen betrachtet werden (Abbildung 5.15). Es hat sich gezeigt, dass der Schritt von $T = 500\text{ K}$ nach $T = 800\text{ K}$ die Steigung entgegen der Erwartung erhöht. Dieses Verhalten wurde bereits mit dem Effekt der thermoelastischen Inversion in Verbindung gebracht. Letztlich bedeutet dies nichts anderes, als dass der Einfluss der entropischen Änderungen in der Konstitution der Polymere den Einfluss der thermischen Ausdehnung übersteigt. Zu dem Zeitpunkt, an dem besagtes Verhalten zum ersten Mal beobachtet wurde, existierte noch eine weitere mögliche Erklärung: Der Sprung des rechten Partikels wird durch das Polymer gebremst. Dieser Vorgang läuft bei einer Frequenz ab, welche die normale Bewegung des Partikels deutlich übersteigt. Wie bereits nachgewiesen, ist das Verhalten des Polymers jedoch stark von der anregenden Frequenz, respektive Temperatur abhängig. Die hohe Frequenz, mit welcher das Partikel gestoppt wird, könnte das Polymer daher deutlich härter erscheinen lassen, was den Anstieg in der Steigung erklären würde. Aufgrund der in Abbildung 5.18 für $k = 6k_0$ gezeigten Ergebnisse kann diese Erklärung nun jedoch ausgeschlossen werden. Das Ausbleiben der Sprünge hat keinen Einfluss auf die Steigung der Kraftkurve, wie es auf Basis der alternativen Erklärung zu erwarten gewesen wäre. Aus Sicht des Autors bleibt die thermische Inversion damit als wahrscheinlichste Erklärung bestehen. Für eine detailliertere Untersuchung des Phänomens ist die explizite Bestimmung der Entropie unumgänglich. Dieser Schritt wäre jedoch mit hohem Aufwand verbunden, weshalb von weitergehenden Untersuchungen abgesehen wird.

Die bisher nur bei einer Temperatur angewandte Erhöhung der Federstärke kann im gesamten untersuchten Temperaturbereich dazu verwendet werden, den Anteil des Jump-Verlustes am Gesamtverlust zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden die in Abbildung 5.18 gezeigten Kraftmessungen auf den Temperaturbereich $300\text{ K} \leq T \leq 800\text{ K}$ ausgedehnt. Anzumerken ist, dass der Versuch, die Federkonstante über den bisherigen Wert von $k = 6k_0$ zu erhöhen, in Verbindung mit dem verwendeten Zeitschritt von $1 - 1.5\text{ fs}$ zum Abbruch der Simulation führt. Wie bereits bei den Ergebnissen aus Abbildung 5.18 wird die gesamte Studie mit einer erhöhten Geschwindigkeit $v_{pull} = 3.25 \cdot 10^{-3}\text{ nm ps}^{-1}$ des Kraftmessers durchgeführt. Die resultierenden Kraftkurven weisen weiterhin hinreichend kleine statistische Schwankungen auf, während die signifikante Verkürzung der Simulationszeit eine größere Zahl von Messungen ermöglicht. Neben der Geschwindigkeit wird die Amplitude des virtuellen Partikels angepasst, sodass die resultierende Bewegung des Silica-Partikels bei einer festen Temperatur für beide Federkonstanten gleich ist¹¹. Auf diese Weise ist es möglich, den Anteil des Jump-Verlustes eindeutig zu separieren. Andernfalls würden die ungleichen Amplituden des Silica-Partikels die Größe der Hysterese entscheidend beeinflussen. Aufgrund der unterschiedlichen Amplituden des virtuellen Partikels und der in beiden Fällen gleichbleibenden Geschwindigkeit, ergibt sich eine leichte Differenz in den resultierenden Frequenzen. Die Abweichung beträgt für $T = 300\text{ K}$ etwa 20 % und fällt mit steigender Temperatur bis auf ungefähr 7 % ab. Im Vergleich zu den Verlustkurven kleinerer Partikel bei variierender Frequenz (Abbildung 5.12) ist eine signifikante Beeinflussung der Ergebnisse auszuschließen.

Neben den Verlustkurven großer Partikel ist in Abbildung 5.19 das korrespondierende (gleiche Geschwindigkeit des Kraftmessers, entnommen aus Abbildung 5.12) Ergebnis kleinerer Partikel gezeigt. Davon ausgehend, dass der Effekt der größeren Partikel immer noch vergleichsweise schwach ist, werden die anhand von kleineren Partikeln erlangten Erkennt-

¹¹Die Anpassungen beschränken sich auf die Verkleinerung der Amplitude des virtuellen Partikels im Fall $k = 6k_0$.

nisse, in Bezug auf das Temperatur-Frequenz-Äquivalenzprinzip (Kapitel 5.2.2), universell angewandt. Aus diesem Grund ist neben der gewöhnlichen Temperaturachse T_{sim} eine zusätzliche Temperaturachse $T_{10\text{Hz}}$ eingezeichnet, welche die hier gezeigten Ergebnisse auf eine Frequenz von $\omega = 10\text{ Hz}$ abbildet. Die in Abbildung 5.19 gezeigten Verlustkurven werden anhand der angepassten Cole-Cole-Funktion (Gleichung (5.2.6)) gefittet, wobei auf eine genauere Analyse der Fitparameter verzichtet wird. Es sei angemerkt, dass analog zum Fall kleinerer Partikel eine gute Beschreibung der Daten resultiert. Eine grundsätzliche Änderung im Verlauf, bedingt durch die Vergrößerung der Partikel von $D = 4.2\text{ nm}$ nach $D = 6.3\text{ nm}$ (bei $k = k_0$), kann nicht festgestellt werden. Das Maximum der Verlustkurve liegt weiterhin bei ungefähr 400 K, während der Maximalwert selbst von 3.5 MPa auf 7.5 MPa ansteigt und damit gleichzeitig die größte Differenz zwischen den beiden Verlustkurven markiert. Wird die Temperatur, ausgehend von der Lage des Maximums, gesenkt, so sinkt gleichzeitig besagte Differenz. Im untersuchten Bereich fällt der Wert auf minimale $\Delta W_{loss} \approx 2\text{ MPa}$ (300 K) ab. Die Erhöhung der Temperatur hat hingegen keinen Einfluss auf die besagte Differenz.

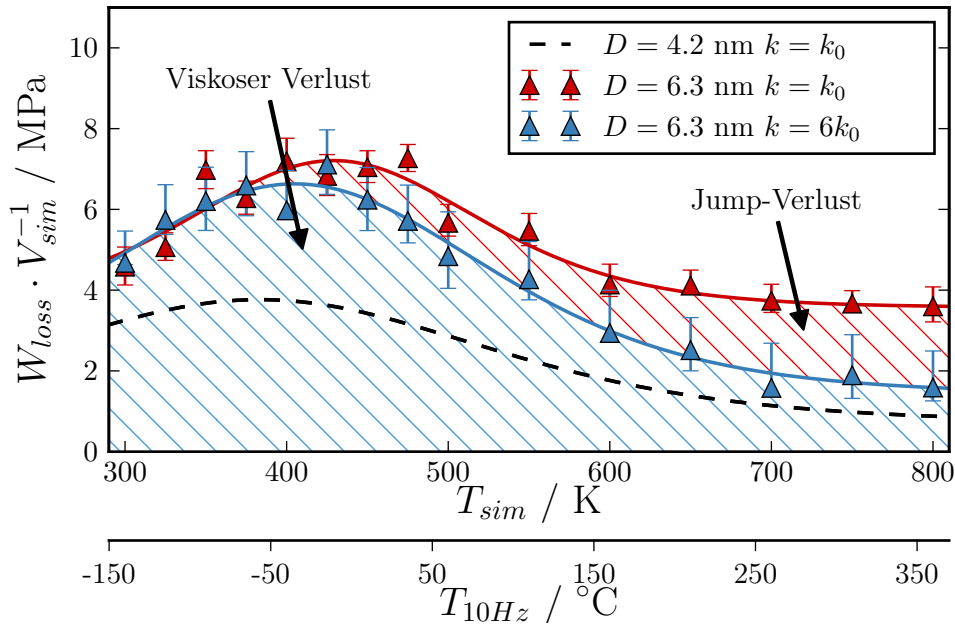
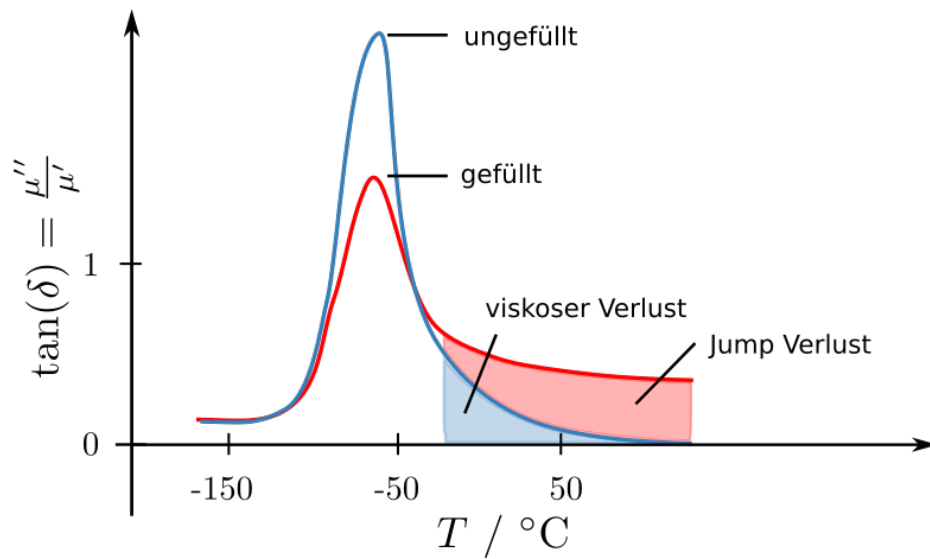


Abbildung 5.19: Einfluss der Federkonstante auf den Verlauf der Verlustkurven. Verwendet wird das voll vernetzte System mit großen Partikeln ($D = 6.3\text{ nm}$) bei variierender Temperatur. Der voreingestellte Wert k_0 der Federkonstante bezieht sich auf den in Tabelle 5.2 angegebenen Wert. Die Amplitude u_{pull} ist für jede simulierte Temperatur angepasst, sodass die resultierende Bewegung der Partikel für beide Federkonstanten identisch ist. Als Referenz ist das resultierende Fitergebnis kleiner Partikel $D = 4.2\text{ nm}$ aus Abbildung 5.12 bei gleicher Geschwindigkeit des virtuellen Partikels ($v_{pull} = 3.25 \cdot 10^{-3}\text{ nm ps}^{-1}$) skizziert. Die resultierende Frequenz liegt für $k = k_0$ bei $\omega = 0.77\text{ GHz}$. Durch die Anpassung der Amplitude im Fall $k = 6 k_0$ liegt die Frequenz für diesen Fall im Mittel 10% höher. Neben der gewöhnlichen Temperaturachse T_{sim} ist eine zusätzliche Temperaturachse $T_{10\text{Hz}}$ eingezeichnet, die auf Basis des in Kapitel 5.2.2 untersuchten Temperatur-Frequenz-Äquivalenzprinzips, die hier gezeigten Ergebnisse auf eine Frequenz von $\omega = 10\text{ Hz}$ abbildet. Darüber hinausgehende Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen. Die Abbildung ist als eines der zentralen Ergebnisse dieser Arbeit in [5] publiziert.

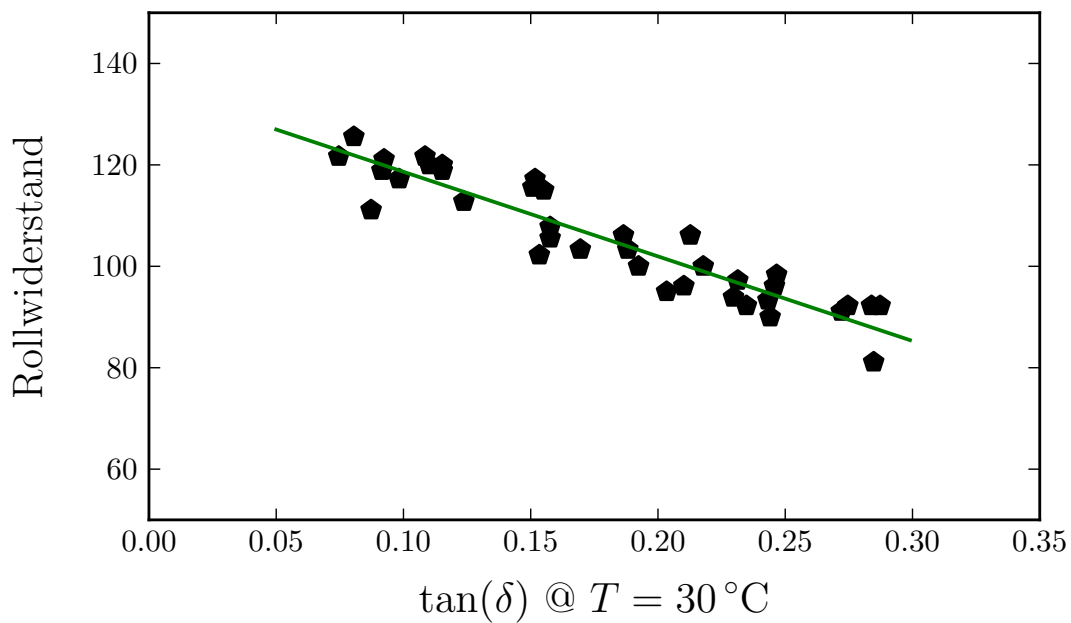
Die Aufteilung der Hysterese in die beiden beobachteten Verlustmechanismen ist stark temperaturabhängig. Im Temperaturbereich unterhalb des Maximums existiert kein Jump-Verlust. Die gesamte dissipierte Energie resultiert aus der Bewegung des Partikels in viskosem Polymer. Mit steigender Temperatur steigt gleichermaßen der Anteil des Jump-Verlustes, so dass bei der maximalen untersuchten Temperatur von 800 K der Gesamtverlust zu gleichen Teilen aus viskosem Verlust und Jump-Verlust besteht. Als Hauptursache für dieses temperaturabhängige Verhalten wird die Dämpfung des Polymers angesehen, die in niedrigen Temperaturbereichen Sprünge der Partikel verhindert. Mit steigender Temperatur wird das Polymer weicher und hat der Bewegung des Partikels weniger entgegenzusetzen. Somit werden zunächst kurze und dann immer weitere Sprünge beobachtet.

Die in den Simulationen des Kontaktmodells resultierende Aufspaltung des Verlustes liefert eine mögliche Erklärung für das bekannte und in Abbildung 5.20a skizzierte Verhalten von $\tan(\delta)$. Bevor jedoch die Ergebnisse aus Simulationen und Experimenten miteinander verglichen werden, findet eine Rekapitulation der bekannten Fakten in Bezug auf das experimentelle Verhalten des $\tan(\delta)$ statt. In dem in Abbildung 5.20a gezeigten Temperaturbereich wird der Verlauf von $\tan(\delta)$ durch das Auftreten des Glaspeaks bestimmt, der aus den viskoelastischen Eigenschaften des reinen Polymers resultiert. Im reinen Polymer existieren neben dem viskosen Verlust keine weiteren Verlustmechanismen, weshalb $\tan(\delta)$ nach Erreichen des Peaks gegen null strebt. Dieses Verhalten ist allein auf das Absinken des Verlustmoduls zurückzuführen, da der Speichermodul im besagten Bereich näherungsweise konstant verläuft. Das Hinzufügen von Füllstoffen hebt sowohl Speichermodul als auch Verlustmodul im gesamten Temperaturbereich an. Da jedoch der Speichermodul einen weitaus größeren Anstieg aufweist, sinkt die Höhe des Glaspeaks. Damit einhergehend konvergiert der Verlustmodul gefüllter Systeme im Temperaturbereich oberhalb des Glaspeaks gegen einen endlichen Wert ungleich null. Durch eine lediglich schwache Änderung des Speichermoduls in diesem Temperaturbereich setzt sich besagtes Verhalten auf den $\tan(\delta)$ fort, sodass dieser ebenfalls gegen einen festen Wert ungleich null konvergiert. Insgesamt kann festgehalten werden, dass das Verhalten von $\tan(\delta)$ oberhalb des Glaspeaks hauptsächlich durch den Verlustmodul bestimmt wird. Der Einfluss des Speichermoduls beschränkt sich hingegen in erster Näherung auf den Temperaturbereich in unmittelbarer Nähe zum Glaspeak. Für die gewöhnlich in Reifenmischungen verwendeten Polymere (SBR, NR, BR) und Füllstoffe (Silica und Ruß) ist der beschriebene Verlauf in erster Näherung universell gültig. Je nach Mengenverhältnissen und zusätzlichen chemischen Modifikationen ändern sich die absoluten Werte der Module. Der generelle Verlauf, insbesondere bezüglich der Unterscheidung von gefüllten und ungefüllten Systemen, bleibt erhalten.

Von besonderem Interesse ist der Wert von $\tan(\delta)$ im Temperaturbereich $T \approx 30^\circ\text{C}$, da er in diesem Bereich, bedingt durch die in Abbildung 5.20b gezeigte eindeutige Korrelation, als Indikator für den Rollwiderstand verwendet wird [82]. Der Vergleich mit Abbildung 5.19 verdeutlicht, dass der Jump-Verlust in besagtem Temperaturbereich einen nicht zu vernachlässigenden Anteil am Gesamtverlust im Kontaktmodell liefert. Analog zur Veränderung des $\tan(\delta)$ durch das Hinzufügen von Füllstoffen bedingt er zudem die mit steigender Temperatur beobachtete Konvergenz des Gesamtverlusts gegen einen festen Wert ungleich null. Die Vergrößerung der Partikel in der Simulation ist letztlich gleichbedeutend mit dem Schritt von ungefülltem zu gefülltem System. Der durch das Hinzufügen von Füllstoffen bedingte Anstieg des $\tan(\delta)$, welcher den Rollwiderstand entscheidend beeinflusst, kann daher anhand des Kontaktmodells auf den Jump-Verlust zurückgeführt werden. Gleichzeitig wird der Peak in der Verlustkurve nahezu vollständig durch den viskosen Verlust bestimmt, wie es auch in den experimentellen Systemen der Fall ist. Das experimentell beobachtete Absinken der Peakhöhe ist nicht zu erkennen, da es auf den gleichzeitigen Anstieg des Speichermoduls zurückzuführen ist, der an dieser Stelle vernachlässigt wird.



(a)



(b)

Abbildung 5.20: Beziehung der Verlustmechanismen zu $\tan(\delta)$ und dem Rollwiderstand. Abbildung 5.20a ist an Abbildung 2.13 angelehnt und skizziert das unterschiedliche Verhalten des $\tan(\delta)$ von gefüllten und ungefüllten Systemen. Abbildung 5.20b zeigt hingegen die Korrelation zwischen $\tan(\delta)$ bei 30°C und dem Rollwiderstand. Die zugehörigen Daten sind Abbildung 9 aus [82] entnommen.

Es ist ersichtlich, dass die Beschreibung durch das Kontaktmodell im Vergleich zu real untersuchten Systemen Differenzen aufweist, welche die 1 : 1 Reproduktion von Ergebnissen (wie z.B. der Module oder $\tan(\delta)$) unwahrscheinlich machen. Als wichtigste Einflussgröße wird in diesem Zusammenhang die Struktur des Füllstoffnetzwerks angesehen, dessen Bedeutung für die viskoelastischen Eigenschaften gefüllter Elastomere unbestritten ist [46, 49, 51, 52]. Dennoch lässt sich festhalten, dass – trotz der Einschränkung auf die Untersuchung eines einzelnen Füllstoff-Füllstoff-Kontakts – die im Kontaktmodell beobachteten Verlustmechanismen eine stimmige Erklärung für das Verhalten des $\tan(\delta)$ im Bereich des Rollwiderstands liefern. Das bekräftigt die Vorstellung davon, dass die Füllstoff-Füllstoff-Kontakte eine zentrale Rolle bei der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften gefüllter Elastomere darstellen. Weiterführende Modelle zur allumfassenden Beschreibung jener Eigenschaften sollten diesen Sachverhalt berücksichtigen. Ein in diesem Zusammenhang passendes Beispiel ist das in Kapitel 2.8 vorgestellte Scaling-Modell.

5.4 Berechnung dynamischer Module

Im Allgemeinen werden die viskoelastischen Eigenschaften von elastomeren Materialproben durch die Angabe von Speicher- und Verlustmodul sowie $\tan(\delta)$ bewertet. Die bisherigen Auswertungen dieser Arbeit beziehen sich jedoch auf primäre Größen, wie beispielsweise die dissipierte Energie selbst. Im Folgenden wird ein Ansatz vorgestellt, der es ermöglicht, die simulierten Daten in Module umzurechnen. Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse im Kontext realer Messergebnisse betrachtet.

Für die Umrechnung der Simulationsergebnisse in Speicher- und Verlustmodul wird ein simpler Ansatz auf Basis der in Kapitel 2.6 vorgestellten Auswertungsmethoden der dynamisch-mechanischen-Analyse (DMA) verwendet. Es erscheint zunächst naheliegend, analog zu Dehnung $u(t)$ und Spannung $\sigma(t)$, die Phasenverschiebung δ zwischen Kraft $F(t)$ und Abstand $r(t)$ im Kontaktmodell zu bestimmen. Dieser Ansatz erweist sich jedoch als nicht zielführend, da in nahezu allen Fällen im Rahmen der zugehörigen Statistik $\delta \approx 0$ resultiert. Alternativ ist es jedoch möglich, die während eines Dehnungszyklusses im Kontaktmodell dissipierte Energie W_{loss} als Ausgangspunkt zu verwenden. Für die Verwendung in den Formeln der DMA muss sie lediglich auf das Simulationsvolumen normiert werden. Den Zusammenhang zwischen Verlustmodul und dissipierter Energie liefert folglich die Umformung von Gleichung (2.6.11).

$$\mu'' = \frac{W_{loss}}{u_0^2 \pi} \quad (5.4.1)$$

Für die Berechnung des Verlustmoduls fehlt lediglich die Amplitude u_0 , auf deren Bestimmung später eingegangen wird. Sei jedoch zunächst davon ausgegangen, dass u_0 und zudem σ_0 , die Amplitude der Spannung, bekannt sind. Damit kann die Definition des Verlustmoduls (2.6.4) dazu verwendet werden,

$$\delta = \arcsin \left(\mu'' \frac{u_0}{\sigma_0} \right) \quad (5.4.2)$$

den Phasenfaktor δ zu bestimmen. Folglich sind die zur Berechnung des Speichermoduls benötigten Parameter vorhanden:

$$\mu' = \frac{\sigma_0}{u_0} \cos(\delta) \quad (5.4.3)$$

$$\stackrel{(5.4.1)}{=} \stackrel{(5.4.2)}{=} \frac{\sigma_0}{u_0} \left(1 - \left(\frac{W_{loss}}{\pi u_0 \sigma_0} \right)^2 \right). \quad (5.4.4)$$

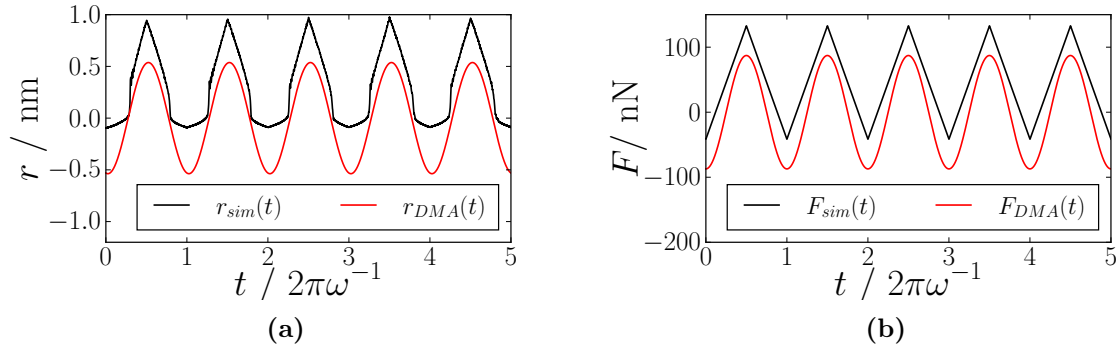


Abbildung 5.21: Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung von Abständen und Kräften eines voll vernetzten Systems ($D = 6.3 \text{ nm}$) im Vergleich mit den korrespondierenden, idealisierten Ergebnissen der DMA. Im Gegensatz zu den Kraft-Abstand-Kurven ist die gezeigte Kraft diejenige, die durch den Kraftmesser auf das rechte Partikel einwirkt. Das verwendete System ist das Gleiche wie in Abbildung 5.15. Es gilt folglich $T = 300 \text{ K}$, $v_{pull} = 3.25 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$ und $k = k_0$.

Die bisher gezeigten Ergebnisse der Kraftmessung wurden ausnahmslos in der Kraft-Abstand-Ebene dargestellt. Für den Vergleich und die Umrechnung in die Parameter der DMA ist es jedoch naheliegend, auf eine Darstellung in Abhängigkeit der Zeit zu wechseln. In Abbildungen 5.21a und 5.21b ist exemplarisch das zeitliche Verhalten von Kräften und Abständen einer ausgewählten Kraftmessung gezeigt. Neben den Simulationsergebnissen ist das idealisierte sinusförmige Verhalten von Dehnung $u(t)$ und Spannung $\sigma(t)$ eingetragen. Es sei angemerkt, dass die in Abbildung 5.21b gezeigte Kraft $F_{sim}(t)$ diejenige ist, welche durch die Verschiebung des Kraftmessers auf das rechte Partikel einwirkt und somit die Bewegung verursacht. Es handelt sich nicht um die standardmäßig ausgewertete Kraft zwischen den Partikeln. Die Variable $r(t)$ in Abbildung 5.21a bezeichnet den Abstand der Schwerpunkte der Silica-Partikel, wobei $r = 0.0 \text{ nm}$ dem Abstand zu Beginn der Kraftmessung entspricht. Diese Definition weicht ebenfalls, wenn auch nur leicht, von der bisher verwendeten Definition, bei der $r = 0.0 \text{ nm}$ dem Kontakt der Silica-Oberflächen entspricht, ab.

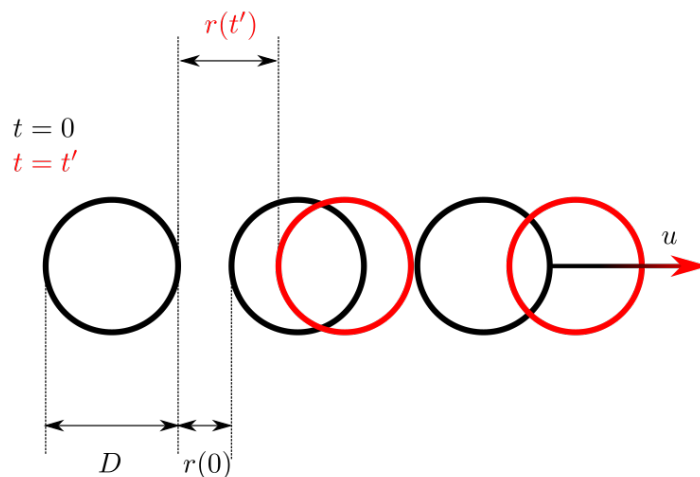


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der Dehnung einer linearen Kette, die aus starren Kugeln besteht. Inhalt und Art der Darstellung sind an Abbildung 2 aus [73] angelehnt.

Die Kraftmessung wird entlang der Verbindungslinie der Partikel vollzogen und startet aus der Ruhelage des Systems. Somit ist, durch die Anwesenheit des zweiten Partikels, die Bewegung in negativer r -Richtung auf maximal 0.2 nm beschränkt. Das Öffnen des Kontakts ist hingegen lediglich durch die Dimension des Simulationsvolumens limitiert. Diese Asymmetrie ist besonders deutlich in Abbildungen 5.21a und 5.21b zu erkennen. Neben einer Umrechnung der simulationsinternen Kräfte und Abstände in u_0 und σ_0 sind daher weitere Anpassungen notwendig.

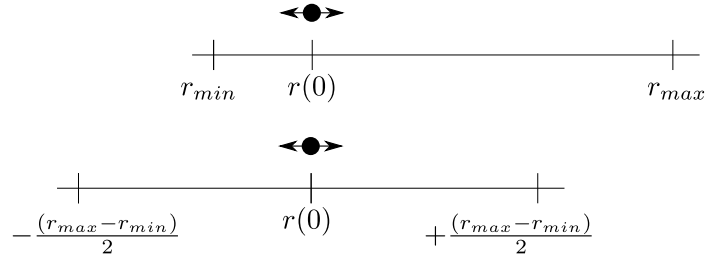


Abbildung 5.23: Symmetrisierung des Abstandsverhaltens simulierter Kraftkurven. Der obere Teil der Abbildung verdeutlicht das asymmetrische Abstandsverhalten im Kontaktmodell. Die Abstände r_{min} und r_{max} liegen deutlich verschieden weit von der Ruhelage $r(0)$, dem Startpunkt der Kraftmessung, entfernt. Die im unteren Teil der Abbildung gezeigte virtuelle Verschiebung ermöglicht die Definition einer symmetrischen Dehnungsamplitude (siehe Gleichung (5.4.8)). Die gezeigte Vorgehensweise kann vollkommen analog auf das zeitliche Kraftverhalten angewendet werden.

Das Abstandsverhalten der Kraftmessung $r(t)$ wird, unter Zuhilfenahme der geometrischen Überlegungen aus [73] (siehe Abbildung 5.22), in die Deformationsamplitude u_0 umgerechnet. Gegeben sei eine lineare Kette aus Silica-Partikeln mit Durchmesser D . Die ungedehnte Länge $L(0)$ der Kette ergibt sich aus der Summe von Partikeldurchmessern und Partikelabständen $r(0)$ (Ruhelage). Liegt zum Zeitpunkt t' die Dehnung $u(t')$ vor, so verändern sich die Partikelabstände.

$$r(0) \rightarrow r(t') \quad (5.4.5)$$

Die Silica-Partikel selbst sind starre Objekte, weshalb ihr Durchmesser von der Dehnung unbeeinflusst bleibt und für die Dehnungsamplitude per Definition

$$u := \frac{L(0) - L(t')}{L(0)} \quad (5.4.6)$$

$$= \frac{(r(t') + D) - (r(0) + D)}{(r(0) + D)} \quad (5.4.7)$$

folgt. An dieser Stelle ist es sinnvoll, neben der makroskopischen Dehnungsamplitude $u(t)$, die Dehnungsamplitude $u_{Kontakt}(t)$ auf der Skala eines einzelnen Partikel-Partikel-Kontakts zu definieren:

$$u_{Kontakt}(t) = \frac{r(0) - r(t')}{r(0)}. \quad (5.4.8)$$

Unter der Voraussetzung kleiner Auslenkungen ($r \ll D$) ergibt sich der folgende Zusammen-

hang zwischen den beiden Dehnungsamplituden:

$$u(t) = \frac{(r(t') + D) - (r(0) + D)}{(r(0) + D)} \quad (5.4.9)$$

$$\stackrel{r \ll D}{\approx} \frac{r(t') - r(0)}{D} \quad (5.4.10)$$

$$= u_{\text{Kontakt}}(t) \frac{r(0)}{D}. \quad (5.4.11)$$

Um das zeitliche Abstandsverhalten des Kontaktmodells $r(t)$ in diese Gleichung einsetzen zu können, muss das noch bestehende Problem der Asymmetrie beseitigt werden. Zu diesem Zweck wird die Ruhelage, wie in Abbildung 5.23 gezeigt, virtuell verschoben, sodass $r(t)$ in symmetrischen Grenzen $\pm(r_{\text{max}} - r_{\text{min}})/2$ verläuft. Die Größen r_{min} und r_{max} bezeichnen dabei die Umkehrpunkte der simulierten Kraftmessung. Die Umrechnung der Kraft $F(t)$ in eine Spannung $\sigma(t)$ bedarf der Normierung durch eine Fläche. Zu diesem Zweck wird die Querschnittsfläche des Simulationsvolumens senkrecht zur Richtung der Kraftmessung verwendet. Sie hängt, wie auch das Volumen, von der gewählten Simulationstemperatur ab. Anschließend wird eine Symmetrisierung, analog zur Vorgehensweise bei der Bestimmung der Dehnungsamplitude (vgl. Abbildung 5.23) durchgeführt.

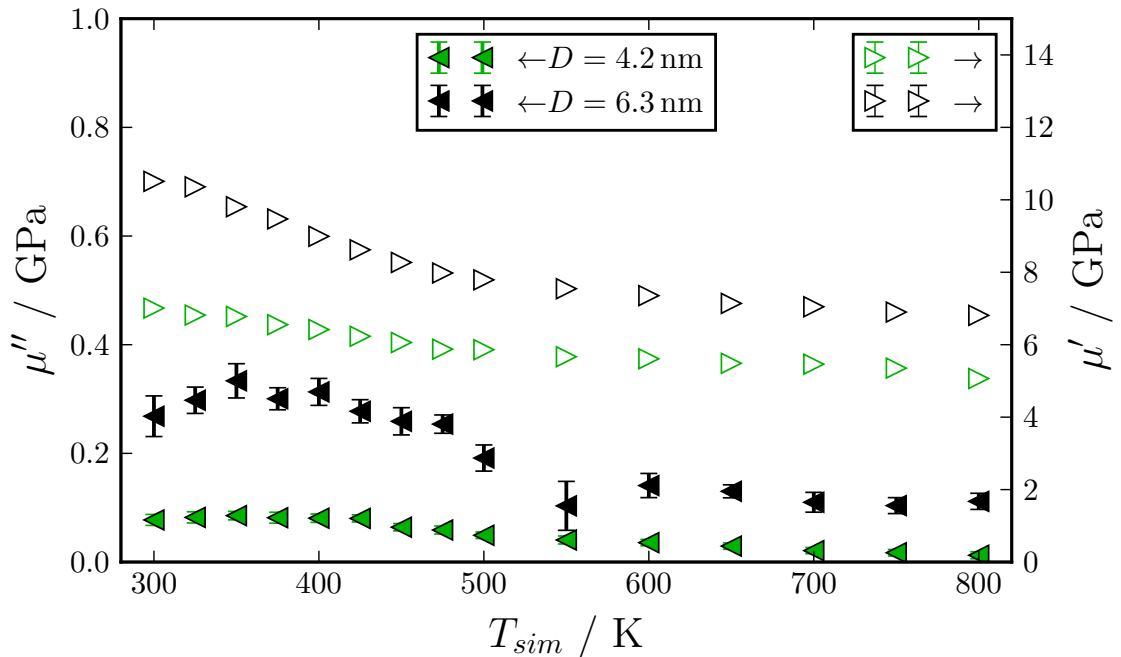


Abbildung 5.24: Speicher- und Verlustmodulkurven zweier voll vernetzter Systeme ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$, $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$) mit Partikelgrößen $D = 4.2 \text{ nm}$ und $D = 6.3 \text{ nm}$. Weiterhin gilt $k = k_0$ und $\omega = 0.77 \text{ GHz}$ bzw. $v_{\text{pull}} = 3.25 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$.

Die Berechnung der Module wird an zwei voll vernetzten Systemen durchgeführt ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$, $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$), die sich lediglich in der Größe der Partikel $D = 4.2 \text{ nm}$ bzw. $D = 6.3 \text{ nm}$ unterscheiden¹². Die Federkonstante sowie die Bewegung des virtuellen Partikels werden im Vergleich zu Abbildung 5.21 nicht verändert, sodass für beide Systeme die gleiche anregende Spannung resultiert. Unter Beachtung des Frequenz-Äquivalenzprinzips (steigende

¹²Es sei angemerkt, dass zwischen Silandichten σ , σ_θ und der Spannung $\sigma(t)$ zu unterscheiden ist.

Temperatur entspricht fallender Frequenz) stellt Abbildung 2.9 eine Referenz für das universell zu erwartenden Verhalten der Module dar. Für den Vergleich mit den in diesem Kapitel bestimmten Ergebnissen aus Abbildung 5.24 ist der Bereich der Segment-Relaxation besagter Referenz zu betrachten. Es fällt auf, dass die in diesem Kapitel bestimmten Verläufe von Verlust- und Speichermodul qualitativ mit der Referenz übereinstimmen. Während der Speichermodul mit steigender Temperatur kontinuierlich absinkt, zeigt der Verlustmodul den bereits von der $W_{loss}(T)$ Untersuchung bekannten Peak, bevor auch er abfällt. Die Werte des

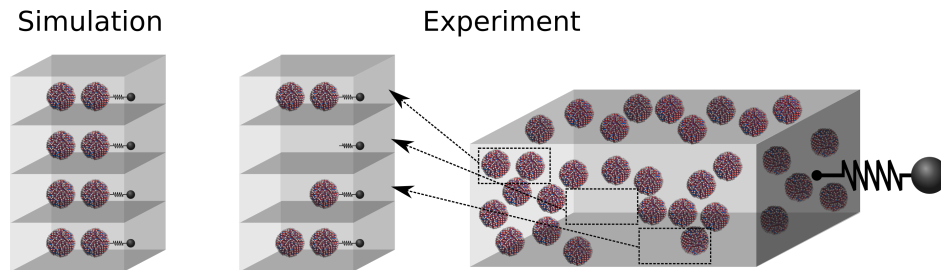


Abbildung 5.25: Schematischer Vergleich von simuliertem Kontaktmodell und realen Systemen. Auf die Darstellung des umliegenden Polymers wird aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Speichermoduls liegen etwa eine Größenordnung über denen des Verlustmoduls. Diese Beobachtung geht einher mit experimentellen Ergebnissen von mit Silica gefüllten Polymeren [152]. Die absoluten Modulwerte liegen jedoch allesamt im GPa Bereich und damit 2–3 Größenordnungen über den experimentellen Werten. Diese Überschätzung kann mithilfe von Abbildung 5.25 erklärt werden. Auf der linken Seite der Abbildung ist das simulierte Kontaktmodell gezeigt, welches durch periodische Randbedingungen in vertikaler Richtung fortgesetzt ist. Jedes Subvolumen enthält einen Kontakt. Auf die Darstellung des Polymers wird aus Gründen der Übersicht verzichtet. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die Skizze eines komplexen Füllstoffnetzwerks, wie es in realen Systemen zu finden ist. Dieses wird unter Vernachlässigung der räumlichen Orientierung in ein dem Simulationssystem entsprechendes Format überführt. Das reale System besteht jedoch nicht vollständig aus Zwei-Partikel-Kontakten. Gleichermäßen existieren Subvolumen, die lediglich Polymer oder nur ein einzelne Partikel enthalten¹³. Sehr vereinfacht gesprochen, sind diese Subvolumen im mechanischen Sinn schwächer als Subvolumen, die einen Zwei-Partikel-Kontakt enthalten und tragen demnach weniger zur gesamten Stärke des Füllstoffnetzwerks bei. Die Überschätzung der Module ist damit logische Konsequenz aus dem Sachverhalt, dass dem Kontaktmodell jeglicher Einfluss des Füllstoffnetzwerks fehlt. Neben dieser generellen Überschätzung der Module ist klar, dass die Struktur des Füllstoffnetzwerks Einfluss auf den Verlauf der dynamischen Module nimmt [46, 49, 51, 52]. Aus diesem Grund wird auf den expliziten Vergleich mit experimentellen Daten verzichtet. Erst bei Berücksichtigung dieses Einflusses, beispielsweise durch Kombination der in dieser Arbeit erlangten Erkenntnisse mit dem in Kapitel 2.8 vorgestellten Scaling-Modell, wird der Vergleich mit experimentellen Messergebnissen als sinnvoll erachtet. Besagter Schritt ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

¹³Auf die Darstellung von ebenfalls existierenden Kontakten höherer Ordnung, das heißt mit mehr als zwei beteiligten Partikeln, wird aus Gründen der Übersicht verzichtet.

 Kurzstudien am Kontaktmodell

Das folgende Kapitel beinhaltet Studien, welche die bisher standardmäßig verwendeten Randbedingungen des Kontaktmodells (z.B. die Verwendung von reinem Polyisopren) sowie der zugehörigen Kraftmessungen (z.B. die Wahl von Abschneideradien und Thermostat) untersuchen und gegebenenfalls variieren. Damit finden im Unterkapitel 6.1 Untersuchungen zur rückwirkenden Legitimation der gewählten Abschneideradien und der angepassten Masse der Wasserstoffe statt. In den folgenden Unterkapiteln 6.2-6.4 werden Ansätze für potentielle weiterführende Studien getestet, die in folgenden Arbeiten detaillierter weitergeführt werden können. Darüber hinaus sei an die, im Folgenden häufig verwendete Bezeichnung voll vernetztes System erinnert, welche die polymerinterne Vernetzung (Vulkanisation) zusammen mit der Verbindung von Silanen und Polymeren beinhaltet.

6.1 Einfluss von Abschneideradius und Masse der Wasserstoffe

Die Umsetzung des Kontaktmodells enthält im Bezug auf die Masse der Wasserstoffe eine wichtige Vereinfachung. Da die Wahl des maximalen Zeitschritts nach Gleichung (3.1.32) proportional zur Wurzel aus der Masse der simulierten Atome ist, stellt die Masse der Wasserstoffe die limitierende Einflussgröße dar. Im Vergleich zum nächst schwereren und im Kontaktmodell verwendeten Atom, dem Kohlenstoff, unterscheiden sich die resultierenden Zeitschritte bereits näherungsweise um einen Faktor 3.5. Hinzu kommt, dass die Wasserstoffe, als Endgruppe der Silane und Hydroxylgruppen, vergleichsweise freie Bewegungen ausführen können. Um dennoch einen akzeptablen Zeitschritt im Bereich von 1.0 – 1.5 fs einsetzen und die Wasserstoffe weiterhin explizit berücksichtigen zu können, wurde die Masse dieser Atome erhöht.

$$m_H = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \rightarrow \quad m_H = 50 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (6.1.1)$$

Um der naheliegenden Frage nach dem Einfluss dieser Anpassung auf die Resultate dieser Arbeit nachzukommen, sind in Abbildung 6.1a Kraftkurven zweier voll vernetzter Systeme gezeigt, die sich lediglich in der Masse der Wasserstoffe ($m_H = 1 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. $m_H = 50 \text{ g mol}^{-1}$) und dem verwendeten Zeitschritt ($\Delta t = 1.5 \text{ fs}$ bzw. $\Delta t = 0.5 \text{ fs}$) unterscheiden. Hervorzuheben ist, dass sich keine Silane im direkten Kontaktbereich befinden, sodass in dieser Region die direkte Wechselwirkung zwischen Hydroxylgruppen ungehindert stattfindet. Zwischen den Kraftkurven sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen, was die vorgenommenen Anpassungen in Bezug auf die Ergebnisse der Kraftmessungen legitimiert.

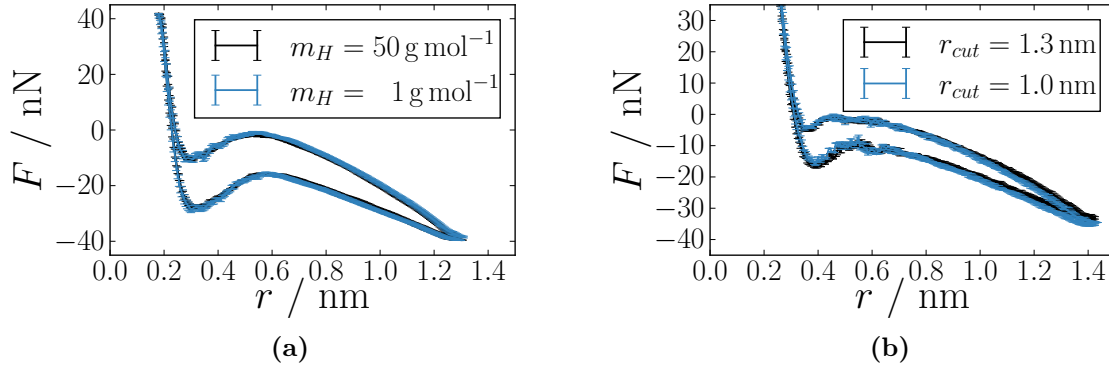


Abbildung 6.1: Tests des Einflusses von Wasserstoffmasse und Abschneideradius. Die Abbildungen zeigen Kraftkurven zweier voll vernetzter Systeme mit unterschiedlichen Partikelgrößen ($D = 6.3 \text{ nm}$ in 6.1a und $D = 4.2 \text{ nm}$ in 6.1b) bei $T = 300 \text{ K}$, $v_{pull} = 3.25 \text{ m s}^{-1}$ und $k = k_0$. In beiden Fällen sind die Partikel außerhalb des Kontaktbereichs mit Silanen $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$ bedeckt und die Polymerketten mit 15 phr Schwefel vernetzt. In Abbildung 6.1a ist der Einfluss unterschiedlicher Wasserstoffmassen auf den Kraftverlauf gezeigt, während in Abbildung 6.1b die Auswirkungen einer Verkleinerung der Abschneideradien zu erkennen ist. Die standardmäßig verwendeten Werte in Bezug auf die variierten Größen sind $m_H = 50 \text{ g mol}^{-1}$ und $r_{cut} = 1.3 \text{ nm}$. Anzumerken ist, dass im Fall der verringerten Wasserstoffmasse $m_H = 1 \text{ g mol}^{-1}$ gleichermaßen eine Reduktion des für gewöhnlich verwendeten Zeitschritts von $\Delta t = 1.5 \text{ fs}$ auf $\Delta t = 0.5 \text{ fs}$ unumgänglich ist.

Ein ebenfalls wichtiger Punkt betrifft die verwendeten Abschneideradien. In Abbildung 6.1b ist anhand eines weiteren voll vernetzten Systems gezeigt, dass die globale Senkung der Abschneideradien von $r_{cut} = 1.3 \text{ nm}$ auf $r_{cut} = 1.0 \text{ nm}$ die resultierenden Kraftkurven nicht beeinflusst. Im Hinblick auf die Coulomb-Wechselwirkung bezeichnet der Abschneideradius dabei den Abstand, ab dem zwischen Nahordnung (angepasstes Punktpotential) und Fernordnung (PME) umgeschaltet wird, während er im Fall der LJ-Wechselwirkung den Abschnitt der Potentiale kennzeichnet.

6.2 Einfluss von Barostat und Thermostat

Die Beobachtung einer direkten Hysterese im Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells belegt das Auftreten von Dissipationen. In experimentellen Systemen ist dies gleichbedeutend mit der Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme. Übertragen auf das Kontaktmodell ist daher zu vermuten, dass die produzierte Wärme durch den aktiven Thermostaten aus dem System geleitet wird. Um diese Hypothese zu untersuchen, sind in Abbildung 6.2a die Kraftkurven eines voll vernetzten Systems gezeigt, die auf Simulationen mit und ohne aktiviertem Thermostaten basieren. Zu Beginn beider Simulationen gilt $T = 300 \text{ K}$. Der Schritt von einer NVE- zu einer NVT-Simulation führt zu einem leichten Anstieg der Hysterese von $W_{loss}(NVT) = 6.1 \pm 0.7 \text{ MJ mol}^{-1}$ auf $W_{loss}(NVE) = 8.1 \pm 0.8 \text{ MJ mol}^{-1}$, was außerhalb der Schwankungsbreite liegt. Es fällt auf, dass sich die Differenzen zur NVT-Referenz allein auf das Schließen des Kontakts beschränken. Der zugehörige Pfad (NVE) erscheint über den gesamten Bereich nahezu parallel verschoben ($+3 \text{ nN}$). Auf Basis einer separaten Betrachtung der zur Verfügung stehenden Messzyklen kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen um einen nur zeitweise auftretenden Effekt handelt. Die Veränderung ist während aller Messzyklen gleichermaßen zu beobachten. Anschaulich betrachtet, erleichtert das Abschalten des Thermostaten damit das Schließen des Kontakts, während die zum

Öffnen benötigte Kraft unverändert bleibt. Anzumerken ist, dass ein derartiger Effekt bei einer deutlich höheren Temperatur von 800 K nicht zu beobachten ist.

Um der zu Beginn gestellten Hypothese, dass die Verlustenergie im Normalfall per Thermostat abtransportiert wird, nachzukommen, ist es sinnvoll, den Temperaturverlauf der NVE-Simulation genauer zu betrachten. Dieser weist, ausgehend von $T = 300$ K, einen kontinuierlichen, linearen Anstieg von etwa 8.4 K ns^{-1} auf. Damit steigt die Temperatur, über den gesamten Messprozess von 6 Messzyklen betrachtet, um etwa 60 K an. Um den Anstieg der Temperatur allein auf die Bewegung der Partikel zurückführen zu können, wird eine weitere NVE-Simulation des Kontaktmodells ausgehend von $T = 300$ K durchgeführt, bei der die Partikel in Ruhe verbleiben. Der Anstieg der Temperatur beträgt in diesem Fall 2.1 K ns^{-1} , womit ein Temperaturanstieg von $8.4 - 2.1 = 6.3 \text{ K ns}^{-1}$ mit direkter Verbindung zur Bewegung der Partikel verbleibt. Bezüglich eines einzelnen Messzyklus (einmaliges Öffnen und Schließen des Kontakts) entspricht dies einer Erhöhung der Temperatur von rund 8.1 K pro Zyklus.

Um diesen Wert mit der Verlusthysterese vergleichen zu können, muss der Temperaturanstieg in einen festen Wärmebetrag umgerechnet werden. Zu diesem Zweck wird im Normalfall die Wärmekapazität einer Probe verwendet. Es ist jedoch wichtig, hervorzuheben, dass in diesem Fall die Wärmekapazität des Simulationssystems benötigt wird, die sich von einem korrespondierenden experimentell untersuchten System signifikant unterscheidet. Den Grund für diese Hypothese liefert das verwendete United-Atom-Modell, da die Freiheitsgrade der Wasserstoffe unberücksichtigt bleiben. Zudem fehlt, hervorgerufen durch die klassische Natur der MD-Simulation, der quantenmechanische Anteil. Dieser ist, wie Waheed und Edholm in [161] anhand von Berechnungen an reinen H_2O -Systemen zeigen, grundsätzlich nicht zu vernachlässigen. Darüber hinaus ist die Bestimmung der Wärmekapazität anhand von MD-Simulationen ein komplexes Unterfangen, welches durch die Frequenzabhängigkeit von polymeren Materialien weiter erschwert wird. Es sei daher nochmals darauf hingewiesen, dass die folglich bestimmten Änderungen der inneren Energie in Abhängigkeit der Temperatur nicht mit experimentellen Wärmekapazitäten c_V zu vergleichen sind.

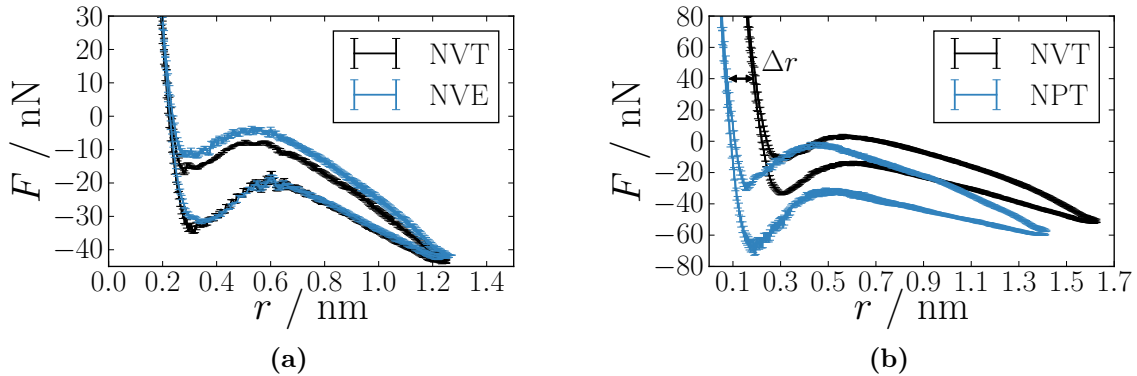


Abbildung 6.2: Tests des Einfluss von Thermostat und Barostat. Die Abbildungen zeigen Kraftkurven zweier voll vernetzter Systeme mit Partikelgrößen $D = 6.3 \text{ nm}$ bei $T = 300 \text{ K}$. In beiden Fällen sind die Partikel außerhalb des Kontaktbereichs mit Silanen $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$ bedeckt und die Polymerketten mit 15 phr Schwefel vernetzt. In Abbildung 6.1a ist gezeigt, welchen Einfluss das Abschalten des Thermostaten bewirkt ($v_{pull} = 3.25 \text{ ms}^{-1}$ und $k = k_0$). Dabei steigt die viskose Hysterese von $W_{loss}(\text{NVT}) = 6.1 \pm 0.7 \text{ MJ mol}^{-1}$ auf $W_{loss}(\text{NVE}) = 8.1 \pm 0.8 \text{ MJ mol}^{-1}$ an. In Abbildung 6.1b ist hingegen der Einfluss des Barostaten gezeigt ($v_{pull} = 0.5 \text{ ms}^{-1}$ und $k = 4k_0$). Dieser bewirkt einen Anstieg der Hysterese von $W_{loss}(\text{NPT}) = 12.6 \pm 1.8 \text{ MJ mol}^{-1}$ auf $W_{loss}(\text{NVT}) = 19.3 \pm 2.7 \text{ MJ mol}^{-1}$. Standardmäßig basieren die Kraftmessungen auf NVT-Simulation (Thermostat an, Barostat aus).

In den Kraftmessungen dieser Arbeit ist das Simulationsvolumen konstant gehalten. Aus Sicht der Thermodynamik kann das System damit seine Gesamtenergie E lediglich über einen Wärmefluss dq ändern

$$dq = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT. \quad (6.2.1)$$

Um die bereits gemessene Temperaturänderung über einen Wärmefluss mit der Hysterese in Beziehung zu setzen, muss daher die Änderung der Gesamtenergie E in Abhängigkeit der Temperatur T abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wird das bereits in Abbildung 6.2a behandelte System, auf Basis einer 10 ns langen NVT-Simulation, ausgehend von $T = 300$ K, um 6.25 K ns^{-1} erwärmt. Im beobachteten Temperaturbereich steigt die Gesamtenergie linear mit der Temperatur an, sodass sich anhand eines Geradenfits

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = 1.4 \pm 0.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (6.2.2)$$

ergibt. Der zu Beginn des Kapitels angeführte Temperaturanstieg von 8.1 K pro Messzyklus entspricht demnach einer Wärmemenge von

$$Q = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \cdot \Delta T \cdot m \quad (6.2.3)$$

$$= 11.6 \pm 1.6 \text{ MJ mol}^{-1}. \quad (6.2.4)$$

Für die Masse m wird die gesamte Masse des umliegenden Polymers sowie des zur Vernetzung verwendeten Schwefels und der auf den Partikeln angebrachten Silane verwendet. Da die Freiheitsgrade der Bewegung für die Partikel während der Simulation eingefroren sind, wird ihre Masse nicht berücksichtigt. Die sich ergebende Wärmemenge stimmt größenordnungsmäßig mit der Verlusthysterese aus Abbildung 6.2a ($W_{loss} = 6.1 \pm 0.7 \text{ MJ mol}^{-1}$) überein. Die verbleibende Diskrepanz von $\Delta W_{loss} = 5$ bis 6 MJ mol^{-1} impliziert für sich genommen, dass neben der Verlusthysterese ein zusätzlicher Verlust im System erzeugt wird. Nach eingehender Auseinandersetzung mit der Thematik ist es jedoch nicht möglich, diese Hypothese zu belegen oder andernfalls die verbleibenden Abweichungen auf die Art der Messung zurückzuführen. Zukünftige Untersuchungen, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, sollten weitere Erkenntnisse über den Ursprung der Verlusthysterese in der Simulation liefern und damit ebenfalls die verbleibende Diskrepanz beseitigen bzw. erklären. Dennoch sieht der Autor die zu Beginn des Kapitels aufgestellte Hypothese in Bezug auf die Korrelation von Verlusthysterese und Thermostat als bestätigt an.

Neben dem Thermostaten stellt der Barostat eine weitere zu untersuchende Einflussgröße dar. Motiviert durch das experimentelle Vorbild der hier durchgeführten Kraftmessungen – der DMA-Analyse – ist der Schritt von den gewöhnlich verwendeten volumenerhaltenden NVT-Simulationen, hin zu NPT-Simulationen, durchaus angebracht. Der Grund dafür, dass diese Methode nicht grundsätzlich zum Standard der Kraftmessungen deklariert wird, ist, dass die NPT-Simulationen ein ohnehin sehr komplexes und, im Sinne der MD-Simulation zu Abbrüchen tendierendes System, weiter destabilisieren. Die erfolgreiche Durchführung der in Abbildung 6.2b gezeigten Kraftmessung eines voll vernetzten Systems¹ ($D = 6.3 \text{ nm}$) mit aktivem Barostaten ist das Resultat einer Vielzahl von Anpassungsschritten. Der Vergleich mit der NVT-Referenzmessung zeigt eine über den Messbereich nahezu konstante Verschiebung entlang der Abstandsachse von $\Delta r \approx 0.15 \text{ nm}$. Diese Differenz ist auf eine Verschiebung der

¹Die gezeigte Kraftmessung beruht auf einer stärkeren Federkonstante von $k = 4k_0$. Daher stimmen die Referenzen (schwarze Verläufe) der beiden Abbildungen 6.2a und 6.2b nicht überein.

Partikelschwerpunkte zu Beginn der NPT-Simulation zurückzuführen, deren Ursache in der Verwendung von Restraints liegt². Darüber hinaus wächst der Wert der viskosen Hysterese von $W_{loss}(NVT) = 12.6 \pm 1.8 \text{ MJ mol}^{-1}$ auf $W_{loss}(NPT) = 19.3 \pm 2.7 \text{ MJ mol}^{-1}$ an. Am grundsätzlichen Kraftverlauf ändert sich jedoch nichts. Das trifft ebenfalls auf die nicht explizit aufgeführten Ergebnisse eines voll vernetzten Systems mit kleineren Partikeln ($D = 4.2 \text{ nm}$) zu, wobei in diesem Fall kein Anstieg der Hysterese beobachtet wird. Der Autor zieht daher den Schluss, dass die Wiederholung der zentralen Simulationen aus Kapitel 5 mit aktiviertem Barostaten qualitativ zu den gleichen Ergebnissen führen würde. Die mit steigender Partikelgröße zu erwartende Unterschätzung der berechneten Verlustwerte wird ohnehin bereits in Kapitel 5.4 thematisiert und ist ein generelles Problem, welches auf die geringe Größe des Testsystems zurückgeht.

6.3 Einfluss steiferer Silane

Ein Parameter, der bisher gänzlich unbeachtet blieb, betrifft die Eigenschaften der Silane. Während die Auswirkungen unterschiedlicher Silane bereits in [1] untersucht wird, steht an dieser Stelle lediglich die Steifigkeit der Silane im Fokus. Das bietet den enormen Vorteil, dass keine neuen Silane hinzugefügt werden müssen. Es reicht aus, an den bestehenden Systemen die Kraftmessungen zu wiederholen und dabei die verwendeten Kraftfelder zu modifizieren.

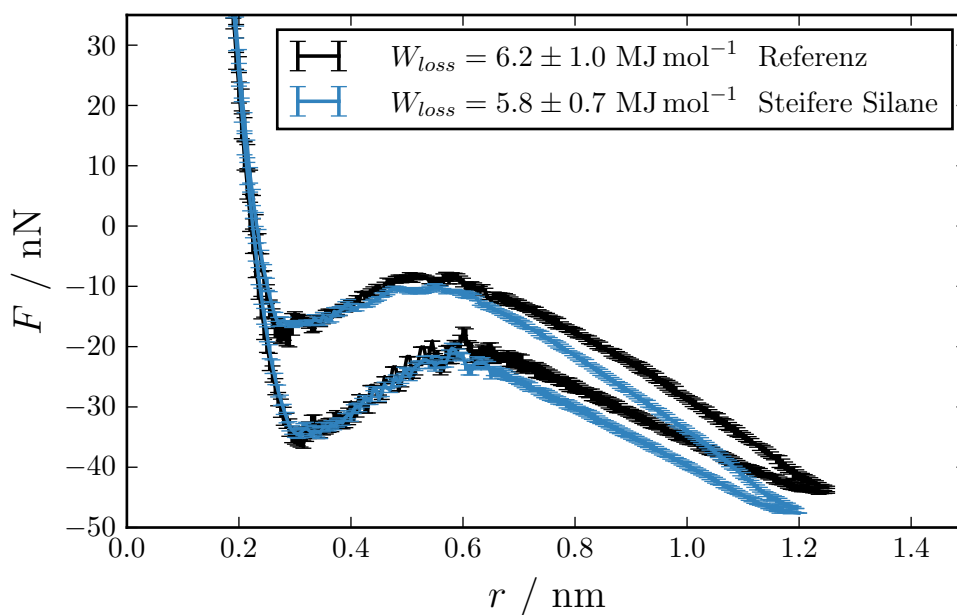


Abbildung 6.3: Test des Einflusses der Steifigkeit der Silane. Die Abbildung zeigt den Verlauf zweier Kraftkurven, die auf zwei Systemen mit Silica-Partikeln der Größe $D = 6.3 \text{ nm}$ basieren. Zu unterscheiden sind die Systeme allein durch die unterschiedliche Stärke der verwendeten Silan-Torsionspotentiale. Die Referenz bildet das gewöhnlich verwendete Kraftfeld. Für die Versteifung der Silane sind sämtliche auf den Silanen befindlichen Torsionspotentiale um einen Faktor 10 verstärkt. Für beide Systeme gilt $T = 300 \text{ K}$, $k = k_0$ und $v_{pull} = 3.25 \text{ m s}^{-1}$.

²Für die Durchführung von NPT-Simulationen ist es zwingend notwendig, die normalerweise verwendete Freeze-Groups-Methode durch Restraints zu ersetzen (vgl. Kapitel 3.1.4)

Im Falle der Steifigkeit sind dabei vor allem die Torsionspotentiale bestimmend, die im Vergleich zum gewöhnlichen Kraftfeld um einen Faktor 10 verstärkt werden. Damit bleiben die einzelnen Konformationen erhalten. Lediglich der Übergang zwischen den zugehörigen Winkelstellungen wird durch höhere Potentialbarrieren erschwert. Die Auswirkungen auf den Kraftverlauf eines voll vernetzten Systems mit Partikeln der Größe $D = 6.3 \text{ nm}$ sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Neben einer leichten Verstärkung des Kontakts, zu erkennen am Anstieg der Steigung im Bereich $r > 0.6 \text{ nm}$, ist keine Veränderung im Vergleich zum Referenzsystem zu erkennen. Insbesondere der Wert der dissipierten Energie bleibt im Rahmen der beobachteten Schwankungen unverändert.

Der Einfluss steiferer Silane wurde ebenfalls an Systemen mit kleineren Partikeln ($D = 4.2 \text{ nm}$) und sowohl mit Silanen gefülltem als auch ungefülltem Kontaktbereich untersucht. Zudem wurden die Simulationen großer Partikel bei verschiedenen Temperaturen im Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$ und variierender Federstärke durchgeführt, um einen möglicherweise bestehenden Einfluss auf das Verhältnis von Jump-Verlust zu viskosem Verlust herauszuarbeiten³. Bis auf die bereits angesprochene leichte Verstärkung des Kontakts wies jedoch keines der Simulationsergebnisse signifikante Veränderungen der Kraftkurven auf. Die Resultate sämtlicher in diesem Zusammenhang untersuchter Systeme stimmen damit qualitativ überein, wodurch das Verhältnis von Jump-Verlust und viskosem Verlust unverändert bleibt.

6.4 Einfluss von geladenen Polymeren – Funktionalisierung

Die Funktionalisierung von Polymeren ist ein Thema [162], dem speziell in Bezug auf die Verwendung in Reifenmaterialien derzeit große Aufmerksamkeit zu Teil wird. Grundsätzlich verbirgt sich hinter diesem Begriff das Anbringen von funktionellen Gruppen auf dem Polymer, welche die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung verstärken, wie es ebenfalls durch die Verwendung von Silanen bewirkt wird.

Die Form der Funktionalisierung in den in dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen basiert auf dem einfachen Ansatz, einzelne Monomersegmente mit elektrischen Dipolmomenten zu besetzen. Somit ist es ohne signifikanten Mehraufwand möglich, die Wechselwirkung zwischen den Polymeren und den geladenen Silica-Oberflächen zu verstärken und damit die Grundidee einer Funktionalisierung zu implementieren. Nebenbei sei angemerkt, dass die Strukturen von funktionalisierten Polymeren, die eine signifikante Verbesserung der Zielgrößen, wie beispielsweise des Rollwiderstands, hervorrufen, für gewöhnlich geheim gehalten werden. Damit ist eine detailliertere Modellierung ohnehin deutlich erschwert bis unmöglich.

Ungeachtet der Einfachheit des verwendeten Ansatzes müssen für das Setzen der Dipolmomente einige Punkte beachtet werden (siehe Abbildung 6.4). Zunächst wird in zwei mögliche Dipolkonfigurationen unterschieden, die entweder parallel \vec{P}_{\parallel} oder senkrecht \vec{P}_{\perp} zum Richtungsvektor \vec{t} der einzelnen Monomereinheiten stehen. Aufgrund der Struktur der Monomersegmente liegt der Betrag von \vec{P}_{\parallel} etwa 20% über dem Betrag von \vec{P}_{\perp} , sofern in beiden Fällen die gleichen Partialladungen $\pm\delta q$ Verwendung finden. Die Dipole werden im Abstand von δl , beginnend mit dem l_i -iten Monomer, auf die Polymerketten verteilt. Bedingt durch die Polymer-Silan-Bindungen ist es möglich, dass einzelne Monomereinheiten nicht für eine Funktionalisierung zur Verfügung stehen. In diesem Fall wird das nächste sich in der Reihe befindliche und nach der Definition von Abbildung 6.4 freie Monomer verwendet.

Die Wahl der Funktionalisierungs-Parameter ist entscheidend für den resultierenden Einfluss auf die Kraftkurven. Erste Tests zeigten, dass Ladungen im Bereich von niedrigen ganzzahligen Vielfachen der Elementarladung und Abstände im Bereich $\delta l = 10 - 20 \text{ mu}$ einen sinnvollen Ansatzpunkt darstellen. Ob diese Werte im Bereich experimentell verwendeter Größenordnungen liegen, kann nicht beurteilt werden, da die Hersteller von funktionalisierten

³Auf die explizite Darstellung dieser Ergebnisse wird verzichtet.

Polymeren die genauen Details der Funktionalisierungen geheim halten. In Analogie zur Menge an Schwefel (15 phr), die notwendig ist, um in den Systemen dieser Arbeit signifikanten Einfluss auf die Kraftkurven auszuüben, geht der Autor jedoch davon aus, dass die gewählten Funktionalisierungs-Parameter die experimentell verwendeten Größenordnungen ebenfalls deutlich überschätzen.

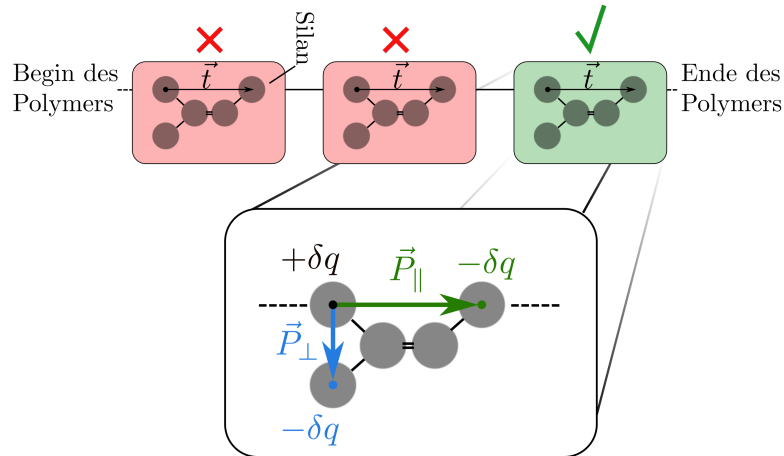


Abbildung 6.4: Vorgehensweise zum Setzen von Dipolmomenten entlang der Polymerketten. Der obere Teil der Abbildung verdeutlicht, welchen Monomeren ein Dipolmoment hinzugefügt werden kann. In Rot gekennzeichnete Monomere stehen, bedingt durch eine anliegende Silan-Polymer-Bindung, nicht für das Hinzufügen eines Dipolmoments zur Verfügung. Das nächste freie Monomer, das alternativ verwendet wird, ist hingegen in Grün hervorgehoben. Im unteren Teil der Abbildung ist gezeigt, wie die Partiaalladungen $\pm\delta q$ auf den Kohlenstoffen der Monomere zu verteilen sind, um die Dipolmomente \vec{P}_{\parallel} und \vec{P}_{\perp} zu erzeugen.

Als Basis für die weiterführenden Untersuchungen dieses Kapitels wird ein voll vernetztes System, bestehend aus zwei silanisierten Partikeln ($D = 6.3 \text{ nm}$, $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$), betrachtet. Die umliegende Polymerkonfiguration beinhaltet 75 Ketten der Länge 200 μm , die mit 15 phr Schwefel vulkanisiert sind. In der direkten Kontaktfläche der Partikel befinden sich keine Silane ($\sigma_{\theta} = 0.0 \text{ nm}^{-2}$). Eingesetzt werden sechs Funktionalisierungen, die allesamt auf $\delta q = 2e$ basieren und sich durch die Wahl $l_i = 0$ bzw. $l_i = 2$, $\delta l = 10 \mu\text{m}$ bzw. $\delta l = 20 \mu\text{m}$ sowie die beiden unterschiedlichen Ausrichtungen der Dipole (senkrecht und parallel) unterscheiden. Nach dem Hinzufügen der Ladungen zum Basis-System findet zunächst eine NPT-Gleichgewichtssimulation ($t = 40 \text{ ns}$) bei $T = 300 \text{ K}$ und $P = 100.0 \text{ bar}$ statt. Anschließend wird der Druck im System schrittweise (alle 50 ps um 1.0 bar) auf den Normaldruck abgesenkt, woran sich eine weitere NPT-Gleichgewichtssimulation ($t = 40 \text{ ns}$) bei $T = 300 \text{ K}$ und $P = 1.0 \text{ bar}$ anschließt. Die gesamte Simulationsdauer zur Präparation der Systeme beträgt damit $t = 85 \text{ ns}$.

Bevor auf die Auswertung der Kraftkurven eingegangen wird, ist es wichtig, anzumerken, dass die hinzugefügten Ladungen ebenfalls Einfluss auf die globalen Eigenschaften des Polymers, wie zum Beispiel die Dichte, haben. Problematisch ist, dass die hoch vernetzten Polymere nicht in der Lage sind, ihre geometrische Konfiguration anzupassen. Um diesen Umstand zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.5 das Verhalten des mittleren Dipolmoments bzw. die zugeordnete Korrelationsfunktion $\langle (\vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t)) / (\vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(0)) \rangle_i$ für verschiedene Funktionalisierungen gezeigt. Die Datensätze werden während der ersten vorbereitenden NPT-Simulation, vor dem Senken des Drucks auf 1.0 bar, bestimmt. Der Index i zählt die einzelnen Monomereinheiten und dient als Indikator dafür, dass über die gesamten Monomereinheiten eines Systems

gemittelt wird. Der Vergleich der Korrelationszeiten von hochvernetzten Polymeren und unvernetzten kurzkettigen Oligomeren bzw. einer Monomerflüssigkeit⁴ weist deutliche Differenzen auf. Während die einzelnen Monomere der Monomerflüssigkeit auf der betrachteten Zeitskala sofort unkorreliert sind, bedarf es bereits 20 ns Simulationszeit, bis die Korrelationsfunktionen der 6-Mere auf null abfällt. Im Fall der 12-Mere übersteigt die hierfür benötigte Zeit den Simulationszeitraum von 40 ns. Bedingt durch die zusätzliche Schwefel-Vernetzung, zeigen die Korrelationsfunktionen der funktionalisierten Polymersysteme ein gänzlich abweichendes Verhalten. Sie konvergieren allesamt eindeutig gegen Werte im Bereich 0.9. Eine vollkommene Relaxation der Monomersegmente erscheint auf den hier zu erreichenden Zeitskalen unmöglich. Hinsichtlich der im Folgenden ausgewerteten Kraftkurven gilt es daher zu beachten, dass sich sämtliche funktionalisierten Konfigurationen in einem solchen lokalen Gleichgewicht befinden.

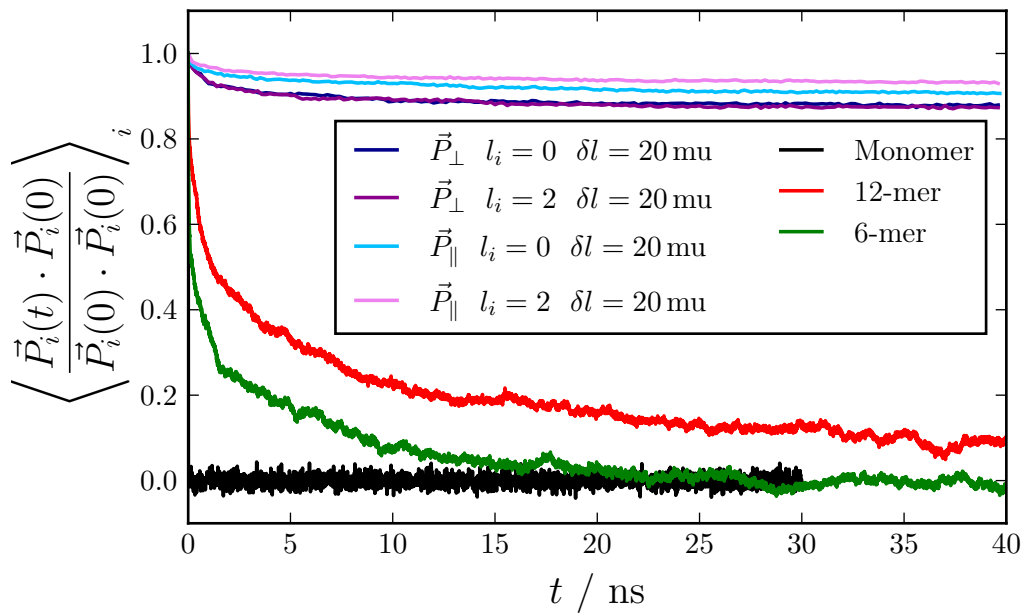


Abbildung 6.5: Die Abbildung zeigt die Korrelationsfunktion der Dipolmomente bzw. der entsprechenden Richtungsvektoren \vec{P}_i funktionalisierter und nicht funktionalisierter Polymerkonfigurationen. Für die funktionalisierten Konfigurationen gilt $\delta q = 2e$. Die Datensätze basieren einer NPT Simulation der Länge 40 ns. Als Referenz ist das Verhalten einer reinen Monomerflüssigkeit sowie zweier kurzkettiger Oligomer-Flüssigkeiten, die allesamt nicht funktionalisiert sind, gezeigt. Für diese unbehandelten Systeme wird der zu \vec{P}_\parallel korrespondierende Verbindungsvektor \vec{t} der Kohlenstoffe auf den Monomeren verwendet.

Beginnend mit den Konfigurationen aus Abbildung 6.6, bei denen sich 20 mu zwischen den hinzugefügten Dipolen befinden, konzentriert sich der Einfluss der Funktionalisierung auf den Fernbereich ($r \geq 0.6 \text{ nm}$) der Kraftkurven. Der Betrag der maximalen rücktreibenden Kraft \hat{F} steigt um bis zu 7 nN an. Dieser Wert entspricht einer relativen Änderung von +16% gegenüber der Referenz und geht einher mit einem Anwachsen der Verlustwerte von 0.6 MJ mol^{-1} bis 1.2 MJ mol^{-1} , was in allen Fällen die zu erwartenden Schwankungsbreiten

⁴Die Oligomer- bzw. Monomerflüssigkeiten sind nicht funktionalisiert. Für die Auswertung werden die zu den Dipolmomenten korrespondierenden Verbindungsvektoren \vec{t} , der Kohlenstoffe auf den Monomereinheiten verwendet.

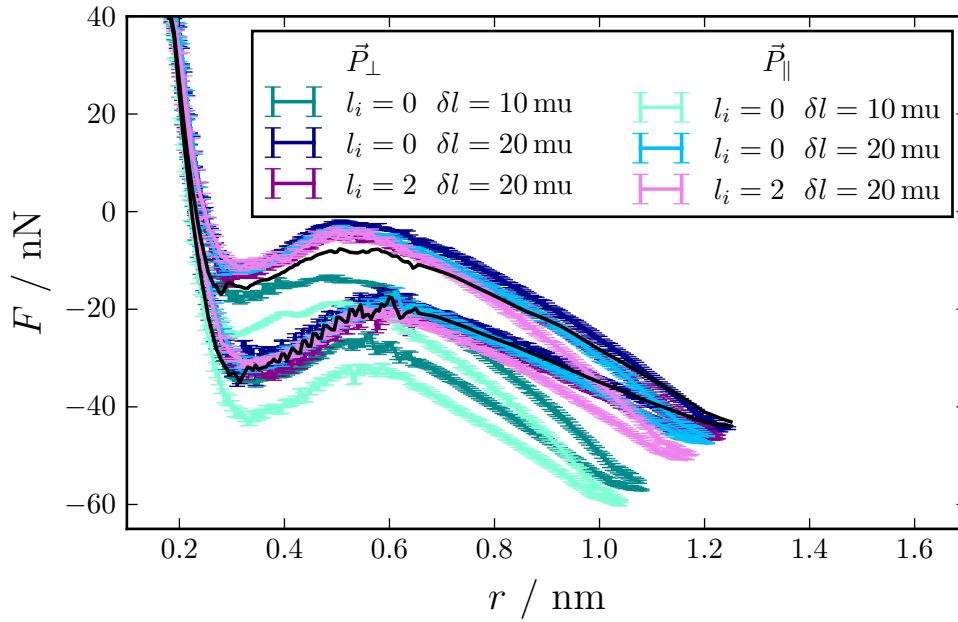


Abbildung 6.6: Kraftkurven funktionalisierter Systeme. Die Abbildung zeigt den Einfluss von sechs unterschiedlichen Funktionalisierungen auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells. Alle Funktionalisierungen basieren auf $\delta q = 2e$. Eine Aufstellung der berechneten Verlustwerte ist in Tabelle 6.1 ausgelagert. Die Basis für die unterschiedlichen Funktionalisierungen bildet ein voll vernetztes System, bestehend aus zwei silanisierten Partikeln ($D = 6.3 \text{ nm}$, $\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$), die sich in einer Polymerkonfiguration, bestehend aus 75 Ketten der Länge 200 μm , befinden. Das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt. Die direkte Kontaktfläche der Partikel beinhaltet keine Silane ($\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$). Dieses System gilt gleichzeitig als Referenz, deren Kraft-Abstand-Verhalten in Schwarz gezeigt ist. Als Randbedingungen für die Kraftmessungen gelten $T = 300 \text{ K}$, $k = k_0$ und $v_{\text{pull}} = 3.25 \text{ m s}^{-1}$.

erreicht bzw. übersteigt. Zudem führt die Verschiebung der Funktionalisierungen entlang der Polymerketten $l_i = 0 \rightarrow l_i = 2$ zu unterschiedlichen Ergebnissen. Für eine genauere Quantifizierung dieser Einflüsse liegen die Kraftkurven zu nah beieinander. Es ist jedoch naheliegend, dass die Verstärkung der Wechselwirkungen von der Distanz zwischen funktionalisierten Monomereinheiten und Partikeloberflächen abhängt. Durch die Vulkanisation sind die Polymerkonfigurationen in ihrer Bewegung stark eingeschränkt, sodass signifikante Abweichungen von der Geometrie der Startkonfiguration nicht zu erwarten sind. Das gilt damit ebenfalls für die Funktionalisierungen. Auf Basis dieser Schlussfolgerungen würde bei dem Vergleich zweier funktionalisierter Systeme die Konfiguration zu einer größeren Verstärkung der Wechselwirkungen führen, bei der sich aufgrund der Startkonfiguration mehr Dipole in der Nähe der Partikeloberflächen befinden.

Eine Erhöhung der hinzugefügten Dipole, durch den Schritt von $\delta l = 20 \mu\text{m}$ auf $\delta l = 10 \mu\text{m}$, führt zu einer signifikanten Beeinflussung der Kraftkurven, die zudem bereits bei deutlich kleineren Partikelabständen von näherungsweise 0.25 nm zu beobachten ist. Das hat zur Folge, dass neben dem Anstieg der maximalen rücktreibenden Kraft um bis zu 37 %, ebenfalls die Tiefe des charakteristischen Minimums um bis zu 25 % anwächst. Diese starke Ausprägung ist insbesondere im Fall der parallel zur Richtung der Monomere platzierten Dipole zu beobachten. Darüber hinaus zeigt sich, im Gegensatz zu den weniger stark funktionalisierten

Tabelle 6.1: Verlustwerte der in Abbildung 6.6 gezeigten Kraftkurven. Die Schwankungsbreiten sind die zu den Mittelwerten über nacheinander ausgeführte Messzyklen korrespondierenden Standardabweichungen. Alle Funktionalisierungen basieren auf $\delta q = 2e$.

\vec{P}	l_i	$\Delta l / \mu$	T / K	$W_{\text{loss}} / \text{MJ mol}^{-1}$	$W_{\text{loss}} V^{-1} / \text{MPa}$	$\Delta W_{\text{loss}} V^{-1} / \text{MPa}$
–	0	–	300	6.1 ± 0.7	4.9 ± 0.5	0.0
\perp	0	10	300	5.6 ± 0.6	4.4 ± 0.5	–0.5
\perp	0	20	300	7.4 ± 1.0	5.9 ± 0.8	+1.0
\perp	2	20	300	7.3 ± 0.9	5.8 ± 0.7	+0.9
\parallel	0	10	300	5.0 ± 0.6	4.0 ± 0.4	–0.9
\parallel	0	20	300	6.7 ± 0.8	5.4 ± 0.6	+0.5
\parallel	2	20	300	7.1 ± 0.9	5.7 ± 0.7	+0.8

Konfigurationen, eine leichte Senkung der Verlustwerte gegenüber der Referenz, die jedoch ebenfalls die untere Grenze der Schwankungsbreiten erreicht bzw. übersteigt. Die grundsätzliche Verstärkung der Kraftkurven mit steigendem Grad der Funktionalisierung ist auf die Wechselwirkung der hinzugefügten Dipole mit den Partikeln zurückzuführen. Je mehr Dipole das System beinhaltet, umso höher ist die resultierende elektrostatische Wechselwirkung die Partikel und Polymere verbindet und somit die Auslenkung der Partikel erschwert. Den Einfluss der ebenfalls verstärkten Polymer-Polymer-Wechselwirkung sieht der Autor hingegen – aufgrund der ohnehin starken Schwefelvernetzung – als vernachlässigbar klein an. Auf die Frage, warum die schwächeren Funktionalisierungen ($\delta l = 10 \mu$) den Wert der Verlusthysterese erhöhen, während die stärkeren Funktionalisierungen ($\delta l = 20 \mu$) zu einer Reduzierung des Verlust führen, kann zum jetzigen Zeitpunkt keine Antwort gegeben werden.

Neben dem Vergleich der Kraftkurven in Abhängigkeit der Stärke der Funktionalisierung fällt auf, dass in allen Fällen die Verstärkung durch \vec{P}_{\parallel} höher als die Verstärkung durch \vec{P}_{\perp} liegt. Eine mögliche Erklärung könnte in diesem Fall die Orientierung der Monomere relativ zur Partikeloberfläche liefern. Der Autor vermutet, dass die initiale Orientierung der Monomere (vor der Funktionalisierung) für das Hinzufügen von parallelen Dipolen \vec{P}_{\parallel} energetisch günstiger gegenüber senkrechten Dipolen \vec{P}_{\perp} ausfällt⁵. Somit wird die Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikel im Fall \vec{P}_{\parallel} deutlich verstärkt. Um eine vergleichbar hohe Verstärkung im Fall \vec{P}_{\perp} zu erreichen, ist eine Reorientierung der funktionalisierten Monomere erforderlich. Im Hinblick auf die Resultate von Abbildung 6.5 sind derartige Bewegungen jedoch stark eingeschränkt, wodurch die in den Kraftkurven beobachteten Differenzen folgen.

An dieser Stelle soll die Gleichgewichts-Thematik der verwendeten Polymerkonfigurationen nochmals aufgegriffen werden. Die Korrelationsfunktion der Dipolmomente aller in Abbildung 6.5 gezeigten funktionalisierten Polymerkonfigurationen geben Grund zu der Annahme, dass sich die zugehörigen Systeme näherungsweise in einem lokalen Gleichgewicht befinden. Dessen ungeachtet, hatte eine Verlängerung der initialen Gleichgewichtssimulationen (vor der Kraftmessung) um +50 ns erkennbaren Einfluss auf die Kraftkurven. Der Wert der Hysterese reduzierte sich um rund $\approx 1.0 \text{ MJ mol}^{-1}$, während der Betrag der maximal erreichten, rücktreibenden Kraft um 3 – 5 nN anstieg. Die Annahme eines lokalen Gleichgewichts ist damit hinfällig. In Bezug auf Richtung (\perp , \parallel) und Stärke der Dipole blieb das generell beobachtete Verhalten jedoch unverändert, so dass die bisher diskutierten Resultate ihre Aussagekraft behalten. Dennoch sollte, bevor in zukünftigen Untersuchungen die Art der verwendeten Funktionalisierungen variiert wird, eine alternative Erzeugung der funktionalisierten Polymere angedacht werden. Im Hinblick auf den naheliegenden Schritt, die Ladungen

⁵Auf eine tiefere Untersuchung dieser Hypothese wird aus zeitlichen Gründen verzichtet.

vor der Polymerisation hinzuzufügen, sei angemerkt, dass in diesem Fall eine Adsorption der funktionalisierten Monomere an den Partikeloberflächen zu erwarten ist. Damit wäre das System im Hinblick auf die Funktionalisierungen stark inhomogen, wodurch die Erzeugung eines Referenzsystems deutlich erschwert wird. Eine alternative Möglichkeit bietet die Adaption der experimentellen Vorgehensweise, bei der einer bestehenden funktionalisierten Polymerkonfiguration die Silica-Partikel nachträglich beigemischt werden.

Polymerdynamik und Struktur in der Nähe der Partikel

Die Grenzfläche zwischen Polymer und Silica-Partikeln, in der Literatur oftmals als Zwischenphase (engl: Interphase) bezeichnet, ist insbesondere im Bereich molekularer Simulationen Gegenstand einer Vielzahl von Studien. Obwohl Uneinigkeit über den Ursprung der verstärkenden Wirkung von Füllstoffen (vgl. Abbildung 2.11) vorherrscht, so besteht doch Einigkeit darüber, dass der Einfluss von Oberflächen auf die Eigenschaften von Polymeren nicht zu vernachlässigen ist. Aus diesem Grund werden physikalische und chemische Eigenschaften von Polymeren, (wie z.B. Dichte, Druck, Orientierung, Gyrationradius, Glasübergangstemperatur, Relaxationszeiten,...) in Abhängigkeit ihres Abstands zu verschiedenen Oberflächen untersucht. Im Gegensatz zu reinen Bulk-Simulationen müssen die Werte über kleinen Teilvolumina bestimmt werden, was zu hohen statistischen Schwankungen der Endresultate führen kann. Zielführend, im Hinblick auf eine Verbesserung der Statistik, ist in den meisten Fällen entweder die Vergrößerung der Systeme oder die Verlängerung der Simulation, was jedoch beides an die zur Verfügung stehende Computerinfrastruktur gebunden ist. Damit sind Untersuchungen des Verhaltens von Polymeren an Grenzschichten ungleich aufwändiger als ihre Pendanten in Bulk-Systemen.

In der Literatur finden sich – neben diversen Studien von Polymer-Silica-Grenzflächen (Polysterene [15, 143, 163, 164, 165], Polyethylen [140, 166], Polyisopren [127, 141], Polybutadien [18], Polyimide [167, 168], Epoxy [169], Oligomerisches Polymethacrylat [170]) – Untersuchungen von Carbon-Nanoröhren (Polyvinylchlorid [171]), Graphen (Polyamide-6,6 [172]), Goldoberflächen (Polysterene [17, 173]), Siliziumcarbid (vernetztes Epoxidharz [21, 174]) sowohl als auch von reinen Modellsystemen (Bead-Spring¹ [175, 176, 177, 178, 179])². Die Tatsache, dass lediglich eine dieser Veröffentlichungen älter als 20 Jahre ist, unterstreicht zudem den aktuellen Trend, Grenzflächen mittels molekularer Simulationen zu untersuchen. Bei genauerer Betrachtung aktueller Studien, wie beispielsweise [165], zeichnet sich das Bestreben ab, allgemeinere, von der Art des Polymers unabhängige Aussagen über die Ausdehnung der Zwischenphase zu treffen. Als universelle Längeneinheit wird in den meisten Fällen der Gyrationradius der Polymere verwendet. Jedoch ist, den aufgeführten Studien zur Folge, das Aufstellen einer universellen Theorie zur Beschreibung der Zwischenphase bisher nicht möglich.

¹Sogenannte Bead-Spring-Ansätze modellieren Polymere als Kette von Massenpunkten, die über harmonische Potentiale miteinander verbunden sind.

²Es sei zudem auf einen aktuellen Review-Artikel [180], der sich allgemein mit dem Thema Modellierung von Polymer-Nanokompositen beschäftigt, hingewiesen.

In dieser Arbeit stellt das Verhalten des Polymers lediglich einen Anteil des gesamten betrachteten Kontaktmodells dar, der nicht explizit im Fokus steht. Da die durchgeführten Simulationen jedoch die entsprechenden Informationen beinhalten, werden in diesem Kapitel ausgewählte Eigenschaften des Polymers – Dichte, Relaxationszeiten und Konformation – untersucht. Es gilt anzumerken, dass sowohl Dichte- als auch Relaxationszeituntersuchungen auf Konfigurationen mit unvernetztem Polymer beschränkt sind. Erst die Analyse der Konformation (in Form von Torsionswinkeln) beinhaltet vernetzte Systeme. Darüber hinaus sei angemerkt, dass der Beginn der Silica-Oberflächen durch die oberste Schicht der Sauerstoffatome festgelegt ist. Diese Definition gilt gleichermaßen für die folgenden Kapitel 7.1 bis 7.3.

7.1 Adsorptionsverhalten des Polymers

Die Dichte als statische Größe gibt Aufschluss darüber, wie stark die Polymere an der Silica-Oberfläche adsorbieren. Als Grundlage für die folgenden Untersuchungen werden Simulationen des Kontaktmodells der Dauer 10 ns betrachtet, bei denen sich die Silica-Partikel in Ruhe befinden. Die Polymerdichte wird relativ zur Rückseite der Partikel, dem in Abbildung 7.1 als Außenbereich bezeichneten Gebiet, bestimmt und in Abhängigkeit des radialen Abstands r zum jeweiligen Partikelschwerpunkt aufgetragen. Die gezeigten Dichteverteilungen sind Mittelwerte über den Simulationszeitraum von 10 ns, wobei die zugehörige Korrelationszeit zur Entnahme statistisch unabhängiger Konfigurationen 100 ps beträgt. Es sei angemerkt, dass in Bezug auf die Dichteverteilungen aus Gründen der Übersicht auf die Angabe von expliziten Fehlerbalken verzichtet wird. Auf Basis der Standardabweichungen, die zu den zeitlichen Mittelwerten korrespondieren, können die Schwankungsbreiten generell zu $\pm 15 \text{ kg m}^{-3}$ abgeschätzt werden. Für die Polymerdichte außerhalb des Kontaktbereichs sollte die Silanbedeckung innerhalb des Kontaktbereichs keine Rolle spielen, weshalb sich an dieser Stelle auf Systeme mit $\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$ beschränkt wird. Die berechneten radialen Dichtefunktionen sind in Abbildung 7.2 für variierende Silanbedeckung σ gezeigt.

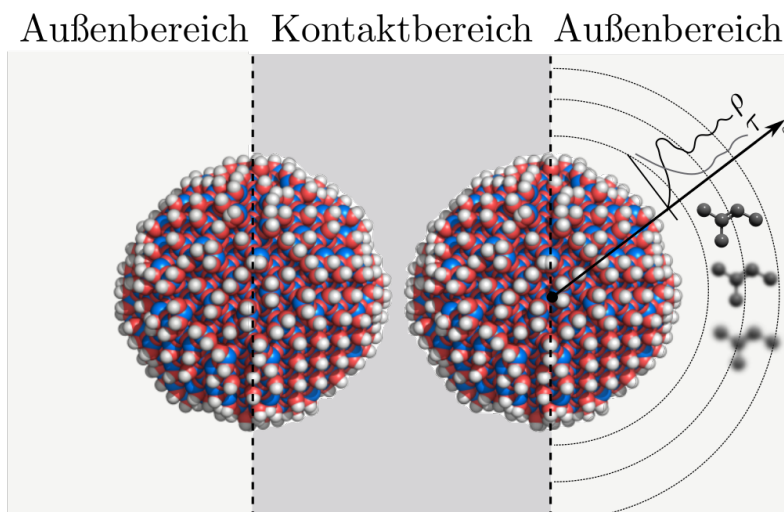


Abbildung 7.1: Die Abbildung zeigt, über welchen Bereich des Simulationsvolumens die radialen Dichteverteilungen ρ sowie die Relaxationszeiten τ in Abhängigkeit des Abstands r bestimmt werden. Zusätzlich ist die Dynamik eines Monomersegments in der Nähe der Oberfläche skizziert.

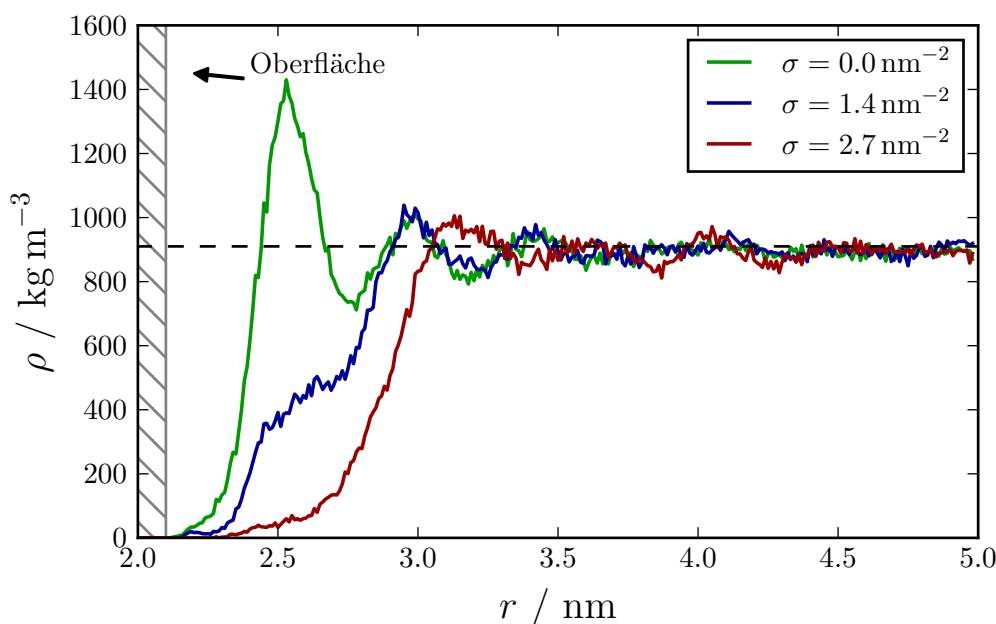


Abbildung 7.2: Die Abbildung zeigt die radiale Dichteverteilung des Polymers relativ zum Schwerpunkt der Partikel. Verwendet werden Systeme, bestehend aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ eingebettet sind und eine variierende Silanbedeckung aufweisen. Für die Berechnung der Dichte werden alle Atome berücksichtigt, die sich eindeutig außerhalb des Kontaktbereichs befinden (vgl. Abbildung 7.1). Die verwendete Korrelationszeit liegt bei 100 ps, wobei die gesamte Simulationsdauer 10 ns beträgt und die Daten ab $t > 2$ ns verwendet werden. Die zugehörigen Schwankungsbreiten liegen im Bereich von ± 15 kg m $^{-3}$. Auf die explizite Angabe von Fehlerbalken wird aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Ausgehend von der Konfiguration, bei der sich keine Silane auf der Oberfläche befinden, können drei Polymerschichten (Adsorptionsschichten), mit einem ungefähren Abstand von 0.5 nm zueinander, identifiziert werden. Während der erste Peak (bei $r = 2.5$ nm) einen deutlichen Anstieg der Dichte von rund 30 % gegenüber dem Bulk-Bereich aufweist, sind es bei den beiden folgenden Peaks lediglich +10 bzw. +5 %. Der Einfluss der Silane auf die Polymerdichte ist deutlich zu erkennen. Bei vollständiger Bedeckung haben die Silane keine andere Möglichkeit, als nahezu senkrecht zur Oberfläche zu stehen und damit den gesamten Bereich abzuschirmen. So wird das Auftreten der Polymere um etwa +0.5 nm verschoben, was in etwa der Länge eines relaxierten Silans entspricht. Die erste Adsorptionsschicht verschwindet damit gänzlich, während die zweite Schicht um etwa 0.1 nm verschoben wird. Eine Reduktion der angebrachten Silane auf $\sigma = 1.4$ nm $^{-2}$ führt entsprechend dazu, dass nur die erste Adsorptionsschicht verschwindet. Die zweite Schicht hingegen bleibt im Vergleich zum unsilanisierten Fall unverändert. Die gesamte Einflussreichweite der Partikel beträgt damit näherungsweise 2 nm, was durch das Hinzufügen von Silanen nicht verändert wird.

Lage und Höhe des ersten Adsorptionspeaks (unsilanisierte Partikel) stimmen, im Rahmen der beobachteten Schwankungen, gut mit den in der Vorgängerarbeit (Abbildung 4.50 in [1]) beobachteten Werten überein. Auch der Abstand der folgenden Peaks weist, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, etwa die Länge einer Monomereinheit (0.5 nm) auf, was aufgrund der identischen Kraftfelder zu erwarten ist. Der Vergleich mit weiteren MD-Studien, wie z.B. [141] bringt ebenfalls nur marginale Abweichungen hervor. In besagter Publikation werden Polyisoprenschichten (Kettenlänge $n = 100$ mu mit zusätzlichen 4-S-Schwefelbrücken zur Vernetzung),

die sich zwischen zwei amorphen und zusätzlich silanisierten SiO_2 -Oberflächen befinden, untersucht³. Das Verhalten der ersten Adsorptionsschicht (Abbildung 9 [141]) stimmt im Fall silanisierter und unsilanierter Oberflächen mit dem hier gezeigten Verhalten überein. Der in [141] stark ausgeprägte Peak (Höhe $\approx 1300 \text{ kg m}^{-3}$) wird durch das Hinzufügen von Silanen ($\sigma = 1.0 \text{ nm}^{-2}$) ebenfalls deutlich abgesenkt bzw. abgeschnitten. Zudem wird der verbleibende Anstieg zur Bulk-Dichte durch ein lokales Minimum bei ungefähr 400 kg m^{-3} bestimmt, wie es für $\sigma = 1.4 \text{ nm}^{-2}$ in Abbildung 7.2 gleichermaßen zu beobachten ist. Es gilt anzumerken, dass die verwendete Temperatur mit 420 K etwas höher als in Abbildung 7.2 liegt. Im Hinblick auf die Ergebnisse von Abbildung 7.4, in der eine Variation der Temperatur gezeigt ist, sollten die Abweichungen jedoch vergleichsweise klein sein, zumal die Bulk-Dichte gut mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten übereinstimmt.

Neben der Lage der Adsorptionsschichten ist die Adsorptionsenergie der Monomere von Bedeutung. In Abbildung 7.3 ist diese für die drei verwendeten Silandichten gezeigt. Die Adsorptionsenergie der Monomere vor der unsilanieren Oberfläche beträgt etwa 15 kJ mol^{-1} pro Monomer. Durch das Hinzufügen von Silanen ($\sigma = 2.7 \text{ nm}^{-2}$) steigt dieser Wert auf etwa 22 kJ mol^{-1} an, wobei Abbildung 7.2 zeigt, dass die Zahl der sich in diesem Bereich befindlichen Monomere gleichzeitig deutlich absinkt. Für die wenigen verbleibenden Monomere ergeben sich zwischen den Silanen energetisch bevorzugte Adsorptionsplätze, was durch den Anstieg der Adsorptionsenergie deutlich wird. Durch die silanbedingte Verdrängung bildet sich zudem eine zweite charakteristische Adsorptionsenergie ($r \approx 2.6 \text{ nm}$) aus, die jedoch mit 8 kJ mol^{-1} deutlich geringer ausfällt.

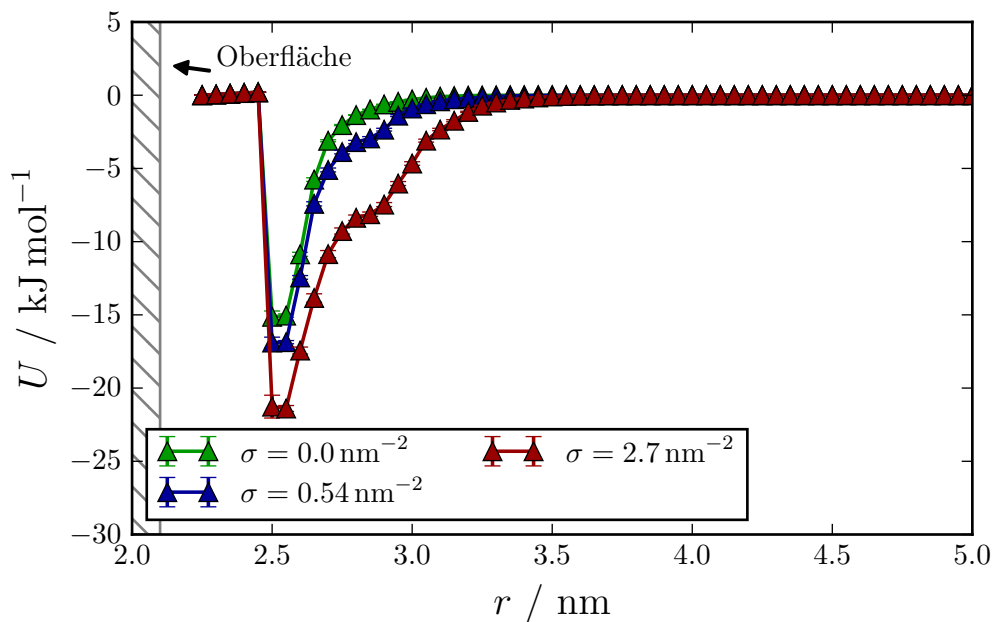


Abbildung 7.3: Die Abbildung zeigt die Adsorptionsenergie der Monomereinheiten des Polymers. Dabei wird lediglich die Wechselwirkung zwischen Monomereinheit und Partikel (gegebenenfalls mit Silanen) berücksichtigt. Verwendet werden Systeme, bestehend aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ eingebettet sind und eine variierende Silanbedeckung aufweisen. Berücksichtigt werden alle Monomere, die sich eindeutig außerhalb des Kontaktbereichs befinden (vgl. Abbildung 7.1). Die verwendete Korrelationszeit liegt bei 1 ns, wobei die gesamte Simulationsdauer 10 ns beträgt.

³Aufgrund der Breite der Polymerschicht von ungefähr 3 nm wird sich auf den Vergleich der ersten Adsorptionsschicht beschränkt.

Im Folgenden soll der Einfluss der Temperatur auf das radiale Dichteverhalten untersucht werden. In Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse für eine Konfiguration gezeigt, bei der sich keine Silane auf den Partikeln befinden. Der Einfluss der Temperatur zeigt sich in mehreren Facetten. Zunächst sinkt, wie es zu erwarten ist, die Polymerdichte im Bulk ab (vgl. Abbildung 4.5). Zudem führen die erhöhten Geschwindigkeiten der Atome dazu, dass die Adsorptionsschichten deutlich weniger Polymer beinhalten. Insbesondere die bei $T = 300$ K zu erkennende zweite und dritte Schicht sind bei 800 K nicht mehr zu identifizieren. Hingegen ist der erste Adsorptionspeak in allen drei Fällen zu erkennen. Er wandert jedoch mit steigender Temperatur (von 300 auf 800 K) um etwa 0.12 nm von der Oberfläche weg.

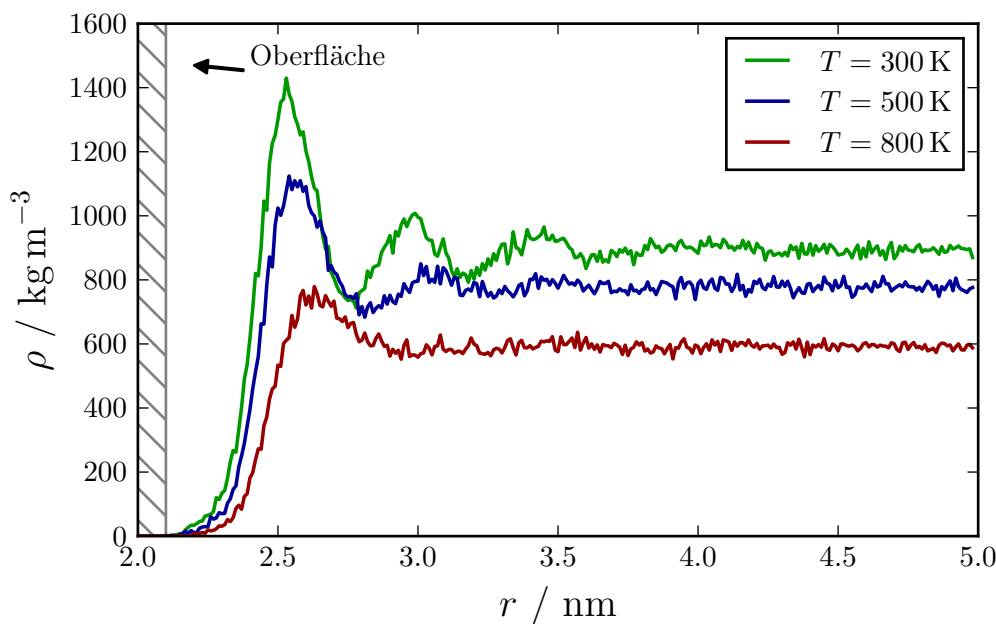


Abbildung 7.4: Die Abbildung zeigt die radiale Dichteverteilung des Polymers, relativ zum Schwerpunkt der Partikel. Verwendet werden Systeme, bestehend aus zwei unsilanisierten Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Berücksichtigt werden alle Atome, die sich eindeutig außerhalb des Kontaktbereichs befinden (vgl. Abbildung 7.1). Die verwendete Korrelationszeit liegt bei 100 ps, wobei die gesamte Simulationsdauer 10 ns beträgt und die Daten ab $t > 2$ ns verwendet werden. Die zugehörigen Schwankungsbreiten liegen im Bereich von ± 15 kg m $^{-3}$. Auf die explizite Angabe von Fehlerbalken wird aus Gründen der Übersicht verzichtet.

In Abbildung 7.5 ist die radiale Dichteverteilung für drei verschiedene Partikelgrößen ($D = 2.1$ nm, $D = 4.2$ nm und $D = 6.3$ nm) gezeigt, wobei alle drei Konfigurationen unsilanisierte Partikel beinhalten. Im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen wird der Radius der Partikel vom Abstand r subtrahiert, sodass für alle Konfigurationen die Oberfläche bei $r \approx 0.0$ nm liegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Partikelgröße der Abstand des ersten Adsorptionspeaks zur Partikeloberfläche wächst. Eine Veränderung der Dichte innerhalb des ersten Adsorptionspeaks ist lediglich bei den kleinsten Partikeln zu beobachten. In diesem Fall scheint die Oberflächenkrümmung einen deutlich höheren Einfluss zu haben. Abbildung 7.6 zeigt die gleichen Datensätze wie Abbildung 7.5, jedoch zentriert auf die Lage des ersten

Adsorptionspeaks. Auch hier zeigt sich deutlich, dass die Konfiguration mit den kleinsten Partikeln die stärksten Abweichungen aufweist. Während für $D = 4.2$ nm und $D = 6.3$ nm die Dichteverläufe einen hohen Grad an Übereinstimmung aufweisen, zeigt sich im Fall von $D = 2.1$ nm eine abweichende Adsorptionsstruktur, die insbesondere an der Verschiebung des ersten Dichte-Minimums im Bereich $0.5 \text{ nm} \leq r \leq 1.0 \text{ nm}$ sichtbar wird.

Die Reichweite des Partikeleinflusses, definiert durch den Abstand zwischen Oberfläche und Bulk-Region, liegt bei den untersuchten Partikelgrößen im Bereich von $1.5 - 2.0$ nm. Während das Hinzufügen von Silanen diesen Wert nicht beeinflusst, verringert eine Erhöhung der Temperatur auf $T = 800$ K die Einflussreichweite auf näherungsweise 1.0 nm. Ergebnisse aus ähnlichen Studien, wie z.B. [140]⁴ und [18]⁵, weisen bei $T = 300$ K vergleichbare Werte im Bereich von ungefähr 2 nm auf. Im Hinblick auf die Erhöhung der Temperatur wurden keine Referenzwerte gefunden.

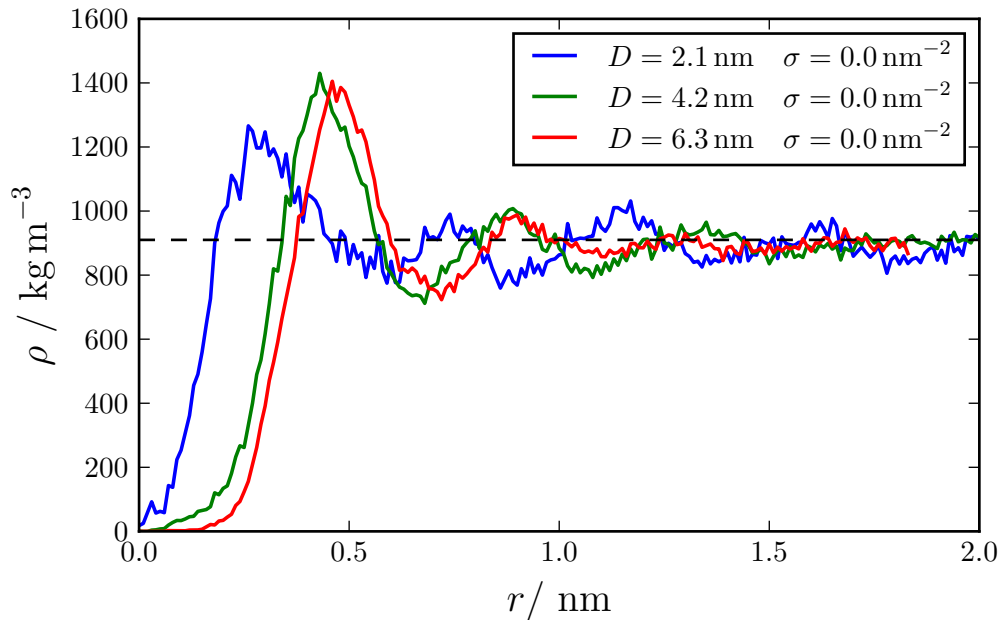


Abbildung 7.5: Die Abbildung zeigt die radiale Dichteverteilung des Polymers, relativ zum Schwerpunkt von Partikeln variierender Größe. Verwendet werden Systeme, bestehend aus zwei unsilanisierten Silica-Partikeln variierender Größe, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Für den Vergleich ist der jeweilige Partikelradius $R = D/2$ von den absoluten Abständen subtrahiert, sodass für alle Konfigurationen die Oberfläche bei $r \approx 0.0$ nm liegt. Berücksichtigt werden alle Atome, die sich eindeutig außerhalb des Kontaktbereichs befinden (vgl. Abbildung 7.1). Die verwendete Korrelationszeit liegt bei 100 ps, wobei die gesamte Simulationsdauer 10 ns beträgt und die Daten ab $t > 2$ ns verwendet werden. Die zugehörigen Schwankungsbreiten liegen im Bereich von $\pm 15 \text{ kg m}^{-3}$. Auf die explizite Angabe von Fehlerbalken wird aus Gründen der Übersicht verzichtet.

⁴Polyethylen auf Silica

⁵Polybutadien auf Silica

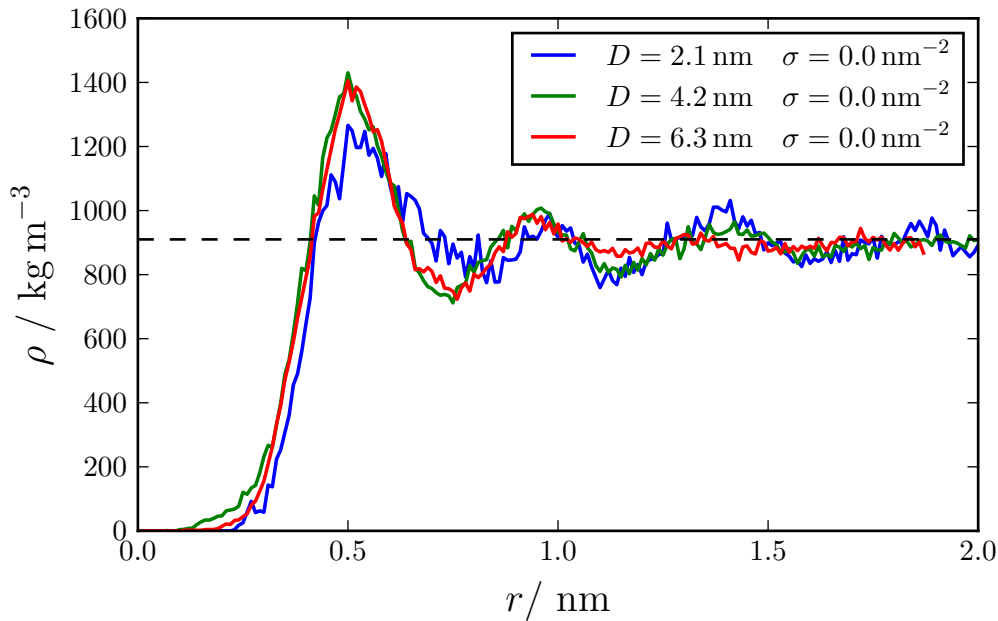


Abbildung 7.6: Die Abbildung zeigt dieselben Daten wie Abbildung 7.5, wobei die Datensätze in diesem Fall auf die Lage des ersten Adsorptionspeaks zentriert sind.

7.2 Relaxationszeiten des Polymers in der Nähe der Partikel

Neben statischen Größen, wie der Dichte, ist der Einfluss der Partikel auf die Dynamik der Polymere von Interesse, der auf Grundlage des in [3] verwendeten Ansatzes untersucht wird. Basierend auf den (Start-) Positionen bei $t = 0$ ps werden die Monomere⁶ in Kugelschalen der Breite $dr = 0.2$ nm einsortiert. Analog zur Bestimmung der Dichteverteilungen gilt die Einschränkung auf den in Abbildung 7.1 gezeigten Außenbereich des Kontaktmodells. Während der Simulation wird alle 10 ps überprüft, wie viele Monomere sich noch in ihrer ursprünglichen Kugelschale aufhalten. Sobald sich ein Monomer länger als 100 ps außerhalb seiner ursprünglichen Kugelschale befindet, wird es nicht weiter gezählt. Auf diese Weise ergibt sich für jede Schale mit Abstand r_i zum Schwerpunkt der Partikel ein Datensatz $N_{r_i}(t)$, der die verbleibenden Monomere zum Zeitpunkt t zählt. In Abbildung 7.7 sind zwei solche Datensätze für $r = 2.7$ nm bzw. 4.5 nm gezeigt. Der Durchmesser der in diesem Beispiel verwendeten Partikel beträgt $D = 4.2$ nm. Hinsichtlich der bereits diskutierten radialen Dichtefunktion in Abbildung 7.2, ist der erste Datensatz im ersten Adsorptionspeak lokalisiert, während der zweite Datensatz dem Bulk-Bereich zuzuordnen ist. Am Vergleich der $N(t)$ -Verläufe lassen sich zunächst zwei Punkte hervorheben. Erstens findet ein merklicher Abfall (rund -20%) der Monomerzahlen im Zeitbereich $0 \text{ ps} \leq t \leq 10 \text{ ps}$ statt, der auf Basis der gewählten Zeitschritte nicht weiter aufgelöst werden kann⁷. Gleichzeitig liegt die thermische Geschwindigkeit der Monomere für die verwendete Temperatur von 300 K bei $v \approx 0.3 \text{ nm ps}^{-1}$. In Relation zur Breite der verwendeten Kugelschalen von $dr = 0.2$ nm ist die erste schnelle Relaxation demnach auf

⁶Verwendet werden die Massenschwerpunkte der einzelnen Monomersegmente.

⁷Aufgrund der Normierung mit $N(t=0)$ hat der erste Datenpunkt den Wert 1.0 und ist wegen der logarithmischen Auftragung nicht zu sehen.

die thermische Bewegung der Monomere zurückzuführen. Der zweite hervorzuhebende Punkt beinhaltet, dass der zweite, deutlich langsamere Relaxationsprozess im Bereich $t > 10$ ps signifikant vom Abstand zur Partikeloberfläche abhängt. Diese Abhängigkeit äußert sich darin, dass die Monomere in der Nähe der Oberfläche deutlich länger in ihrer ursprünglichen Kugelschale verbleiben. Die Dynamik wird in diesen Bereichen verlangsamt.

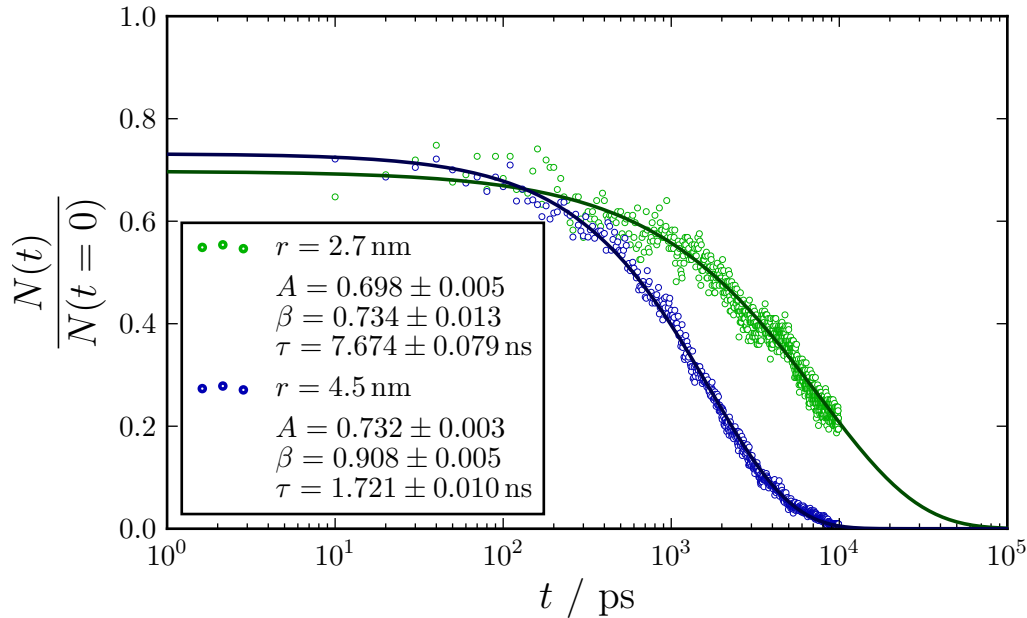


Abbildung 7.7: Die Abbildung zeigt den normierten Verlauf der Monomerzahlen $N(t)$ in zwei Kugelschalen der Breite $dr = 0.2$ nm, die sich im Abstand von 2.7 bzw. 4.5 nm zum Schwerpunkt unsilanisierter Partikel ($D = 4.2$ nm) befinden. Im Bereich $t > 10$ ps werden die Datensätze mit der in Gleichung (7.2.1) gezeigten Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Funktion gefittet. Die resultierenden Fit-Parameter sind der Legende zu entnehmen.

Um den zweiten Relaxationsprozess genauer untersuchen zu können, werden die Datensätze im Bereich $t > 10$ ps mit der Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Funktion [181]

$$N(t) = A \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (7.2.1)$$

gefittet, die eine gute Beschreibung der Daten liefert. Bei der KWW-Funktion handelt es sich um eine gestreckte Exponentialfunktion, die in weiten Teilen der Literatur – über das Feld der Polymerphysik hinausgehend – für die Beschreibung von Relaxationsprozessen als Standard gilt⁸. Die Fitprozedur wird auf die Datensätze dreier Simulationssysteme mit variierender Silanbedeckung angewandt. Berücksichtigt werden alle Kugelschalen, die zu Beginn der Simulation mehr als 50 Monomere beinhalten. Die resultierenden Relaxationszeiten τ sind in Abbildung 7.8 gegen den Abstand zum Partikelschwerpunkt aufgetragen. Als Schwankungsbreiten werden der geschätzten Kovarianzmatrix die Standardabweichungen entnommen. Im Rahmen der beobachteten Verläufe erscheinen diese Werte jedoch zu klein, um die tatsächlichen statistischen Schwankungen zu beschreiben. Zusätzlich zu den Berechnungen in der

⁸Für den interessierten Leser sei auf [182] verwiesen, in der sowohl die empirische Natur der KWW-Funktion als auch ihre weitreichende Verwendung detailliert diskutiert werden.

Nähe der Partikel werden die gleichen Berechnungen in vier Bulk-Polymer-Konfigurationen durchgeführt. Über die resultierenden Relaxationszeiten werden gewichtete Mittelwerte in Abhängigkeit der Monomerzahl pro Kugelschale bestimmt. Diese sind, zusammen mit den zugehörigen Standardabweichungen, ebenfalls in Abbildung 7.8 gezeigt. Aus Sicht des Autors stellen diese Fehlerintervalle, auch in Bezug auf die Systeme mit Partikeln (farbige Verläufe in Abbildung 7.8), eine deutlich passendere Abschätzung der generellen Schwankungsbreiten dar.

Unabhängig von der Silanbedeckung steigen die gemessenen Relaxationszeiten τ in der Nähe der Partikel deutlich an. Während die Ergebnisse im Bereich $r > 4.0$ nm mit den Bulk-Werten von $\tau_{bulk} \approx 1$ ns nahezu übereinstimmen, liegen die Werte in der Nähe der Oberfläche um bis zu eine Größenordnung darüber. Dieses Verhalten korrespondiert mit den Ergebnissen aus [143] (Polystyrol auf Silica) und [141] (Polyisopren auf Silica). Während in [143] Diffusionskoeffizienten angegeben sind, die lediglich einen relativen Vergleich mit den hier aufgeführten Daten ermöglichen, enthält [141] (Abbildung 10) explizite Relaxationszeiten einzelner Monomersegmente. In maximalem Abstand zu den Oberflächen liegen die beobachteten Relaxationszeiten in diesem Fall bei ungefähr 1 ns und steigen in der Nähe der Oberflächen auf bis zu 6 ns an. Folglich stimmen die Ergebnisse mit den Resultaten aus Abbildung 7.8 größenordnungsmäßig überein. Hinsichtlich der Reichweite des Partikeleinflusses erlauben die in [141] veröffentlichten Ergebnisse lediglich eine sehr grobe Abschätzung zu 1.0 ± 0.5 nm. Aufgrund der Größe der abgeschätzten Schwankungsbreiten stimmt dieses Resultat mit dem aus Abbildung 7.8 entnommenen Wert von rund 1.5 nm überein.

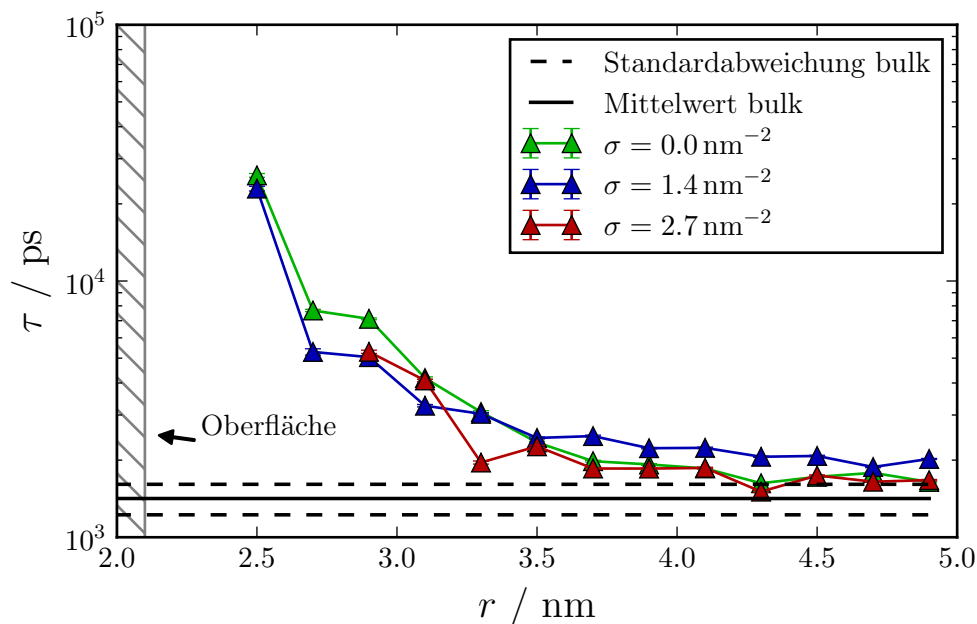


Abbildung 7.8: Die Abbildung zeigt die Relaxationszeiten von Monomereinheiten des Polyisopren in Abhängigkeit des Abstands zur Partikeloberfläche. Verwendet werden drei Simulationssysteme mit Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm und variierender Silanbedeckung $\sigma = 0.0 - 2.7$ nm⁻². Zudem beinhalten die Systeme jeweils $n_P = 85$ Polymere der Länge $n = 200$ mu. Die Breite der verwendeten Kugelschalen (Binbreite) beträgt 0.2 nm, wobei sich zu Beginn der Simulation mindestens 50 Monomere in der Kugelschale befinden müssen, damit sie berücksichtigt wird. Gleichzeitig liegt die gesamte Simulationsdauer bei 10 ns. Für die genauen Berechnungsvorschriften der Relaxationszeiten sei auf den zugehörigen Text verwiesen.

Die Bedeckung der Silica-Oberfläche mit Silanen hat, bis auf die Verdrängung der Monomere von der Oberfläche, keinen nennenswerten Einfluss auf die Relaxationszeiten. Dieses Ergebnis steht aus Sicht des Autors im Einklang mit den Ergebnissen aus Tabelle 1 in [143]. Die aufgeführten Diffusionskoeffizienten der Polystyrolketten zeigen lediglich eine, von den Autoren Nodoro et al. als schwach bezeichnete Abhängigkeit von Silanbedeckungen im Bereich $\sigma = 0.0 - 1.0 \text{ nm}^{-2}$. Aus Sicht des Autors dieser Arbeit sind die Tendenzen jedoch derart ungleichmäßig, dass selbst eine schwache Korrelation auszuschließen ist.

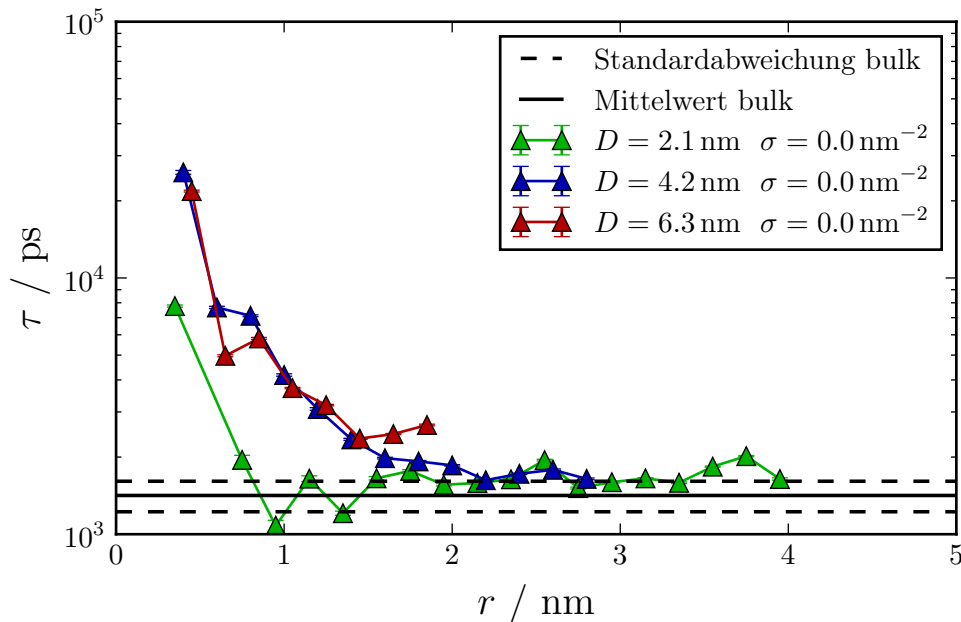


Abbildung 7.9: Die Abbildung zeigt, analog zu der Vorgehensweise in Abbildung 7.8, die Relaxationszeiten des Polymers in der Nähe unterschiedlich großer, unsilanisierter Partikel. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, ist der jeweilige Partikelradius $R = D/2$ von den zugehörigen absoluten Abständen r subtrahiert. Damit liegt die Oberfläche für alle Partikelgrößen näherungsweise bei $r = 0.0 \text{ nm}$. Die gesamte Simulationsdauer liegt bei 10 ns.

Neben einer Modifikation der Silanbedeckung werden in [143] die Größen der Partikel variiert, was deutlichen Einfluss auf die Dynamik der Polymerketten hat. Die Vergrößerung der Partikeldurchmesser von $D = 3.0 \text{ nm}$ auf $D = 5.0 \text{ nm}$ verringert die Diffusionskoeffizienten der Polymere in direkter Nähe zur Oberfläche um einen Faktor drei. Im radialen Abstand von 2.5 nm werden die Diffusionskoeffizienten immer noch halbiert. In den korrespondierenden Simulationsergebnissen dieser Arbeit (Abbildung 7.9) ist ein derartiges Verhalten lediglich bei dem Schritt von $D = 2.1 \text{ nm}$ nach $D = 4.2 \text{ nm}$ zu beobachten. Die Verläufe der beiden größeren Partikelkonfigurationen stimmen weitestgehend überein. Statistische Schwankungen als Ursache für die Abweichungen der Datenpunkte im Fall der kleinsten Partikel sind daher nicht auszuschließen. Andererseits könnte die hohe Krümmung der Partikel eine mögliche Erklärung liefern. Diese wird, in Bezug auf Abbildung 7.5, als Ursache für die Verschiebung des ersten Adsorptionspeaks um näherungsweise -0.2 nm angesehen. Die Anwendung einer solchen Verschiebung auf den Verlauf der Relaxationszeiten der kleinsten Partikel würde diese zumindest in den Grenzbereichen – nah und fern der Oberfläche – deckungsgleich mit den restlichen Ergebnissen erscheinen lassen. Hingegen existiert für den Abfall der Relaxationszeiten bei $r \approx 1 \text{ nm}$, bis auf die Annahme statistischer Schwankungen, keine Erklärung. Im

Hinblick auf die Abhängigkeit des Kugelschalenvolumens von der Größe der Partikel erscheint diese Erklärung jedoch durchaus sinnvoll. Ein grundlegender Unterschied zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den Resultaten aus [143] stellt die Reichweite der Partikel dar. Während die Relaxationszeiten in Abbildungen 7.5 und 7.8 maximal bis zu einem Abstand von 2 nm von der Oberfläche beeinflusst werden, liegt die Reichweite in besagter Referenz bei 3 nm. Diese Differenz ist auf die mit Ladungen besetzten Styrol-Ringe zurückzuführen. Damit bewirken sie eine deutlich stärkere Partikel-Polymer-Wechselwirkung als im Falle der ungeladenen Polyisopren-Ketten.

Der Vergleich der berechneten Relaxationszeiten mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.13 zeigt, dass die hier für den Bulk-Bereich bestimmten Werte von $\tau \approx 1$ ns um etwa eine Größenordnung unter den zu erwartenden Werten der Segment-Moden (bei $T = 300$ K) liegen. Als Ursache für dieses Verhalten wird zum einen die Art der betrachteten Relaxationen angesehen. In diesem Kapitel sind die durchgeführten Berechnungen allein sensitiv auf die Translation der Monomere. Reine Rotationsbewegungen werden nicht berücksichtigt. Zum anderen hat die Ausdehnung der Kugelschalen Einfluss auf die bestimmten Relaxationszeiten. Je breiter diese sind, desto länger werden die Monomere in ihnen verbleiben. Die allgemeine Form der Relaxation wird letztlich im Grenzwert $dr \rightarrow 0.0$ erreicht, was jedoch aus naheliegenden Gründen nicht praktikabel ist. Sowohl die Einschränkung auf die Translation als auch der Einfluss der Kugelschalenbreite führen aus Sicht des Autors zu einer Verlangsamung der Relaxation. Damit liefern diese beiden Argumente mögliche Erklärungen für die Diskrepanz zwischen den beobachteten Relaxationszeiten im Bulk (Abbildungen 7.8 und 7.9) und den experimentell gemessenen Segment-Moden (Abbildung 5.13).

7.3 Torsionswinkel des Polymers in der Nähe der Partikel

Ein zentrales Thema in Bezug auf die Reichweite von Partikeln in die Polymermatrix hinein stellen mechanische Eigenschaften – wie z.B. die Viskosität – dar. Modellrechnungen aus der Elastizitätstheorie resultieren gemeinhin in algebraisch abfallenden Einflüssen, die entsprechend langreichweitig sind. Ein prominentes Beispiel liefert der in Kapitel 2.8 angesprochene, hydrodynamische Effekt, der den Einfluss von harten Kugeln auf die Viskosität einer ohnehin viskosen Flüssigkeit beschreibt. Wie in [95] gezeigt wird, fällt der von den Kugeln ausgehende Einfluss in führender Ordnung mit r^{-3} ab. Übertragen auf die in dieser Arbeit untersuchten Systeme folgt, dass Einflussreichweiten von 2 – 3 nm, wie sie im Falle von Dichte und Relaxation gelten, keinesfalls zu erwarten sind. Im Hinblick auf die Dimensionen der untersuchten Systeme ($V = 10 \cdot 10 \cdot 20 \text{ nm}^3$) ist zudem davon auszugehen, dass derart langreichweitige Effekte durch den Rand der Simulationsbox abgeschnitten werden.

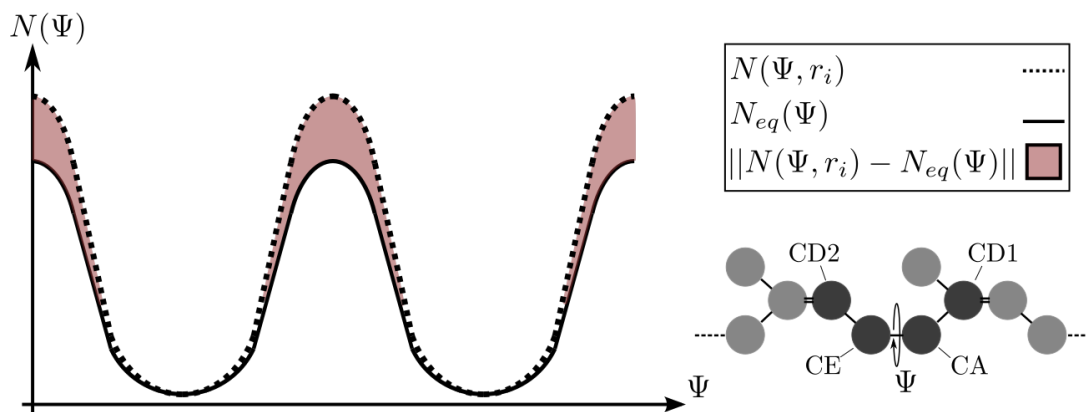


Abbildung 7.10: Die Abbildung zeigt, wie die integrierte Abweichung der Torsionswinkel zu bestimmen ist.

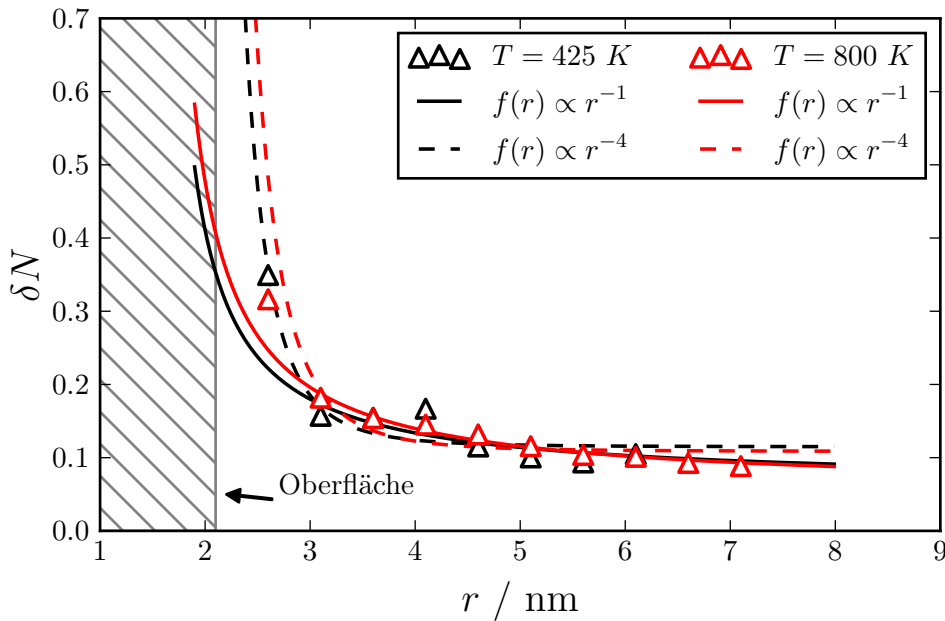


Abbildung 7.11: Die Abbildung zeigt die integrierte Abweichung der Torsionswinkel vom Bulk-Wert $\delta N(r_i)$ für $T = 425\text{ K}$ und $T = 800\text{ K}$, aufgetragen gegen den Abstand r zum Partikelschwerpunkt. Das System besteht aus zwei silanisierten Silica-Partikeln ($\sigma = 2.7\text{ nm}^{-2}$) der Größe $D = 4.2\text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ eingebettet sind. Die Polymerketten sind mit 15 phr Schwefel vernetzt und über die Silane direkt mit den Partikeln verbunden. Die im Hinblick auf Abbildung 7.10 verwendete Korrelationszeit liegt bei 900 ps, wobei die gesamte Simulationsdauer 10 ns beträgt und die Daten ab $t > 2.7\text{ ns}$ verwendet werden.

Die mechanischen Eigenschaften von molekularen Systemen sind an das Verhalten des Spannungstensors gekoppelt. Seine Berechnung ist insbesondere in polymeren Systemen mit erhöhtem Aufwand verbunden, da die separate Bestimmung der Paarkräfte⁹ erforderlich ist. Die verwendete Simulationssoftware GROMACS enthält ad hoc keine Möglichkeit, auf die benötigten Informationen zuzugreifen. Eine tiefgehende Modifikation des Simulationscodes wäre notwendig [120]. Um derart aufwändige Anpassungen umgehen zu können, ist es hilfreich, die einzelnen Anteile des Spannungstensors den unterschiedlichen Wechselwirkungen (Bindung, Winkel, Torsion, LJ, Coulomb) zuzuordnen. Im Fall von Polymeren (Polyisopren) liefern die Torsionswinkel den mit Abstand größten Beitrag und bestimmen somit gleichermaßen das Verhalten mechanischer Eigenschaften. Um die Einflussreichweite der Partikel auf mechanische Eigenschaften des Polymers zu bestimmen, wird daher die Betrachtung der Torsionswinkel als sinnvolle Alternative zur expliziten Bestimmung jener Größen angesehen.

Für die Untersuchungen in diesem Kapitel wird der Torsionswinkel

$$\Psi = \angle(\text{CD-CE-CA-CD})$$

ausgewählt (vgl. Abbildung 4.2), der zwei Monomere einer Polymerkette miteinander verbindet. Analog zu den Vorgehensweisen der Kapitel 7.1 und 7.2 werden in Kugelschalen, mit Abstand r_i zu den Partikelschwerpunkten, Winkelverteilungen $N(\Psi, r_i)$ bestimmt. Auf Basis eines reinen Polymersystems wird zudem eine Referenzverteilung $N_{eq}(\Psi)$ erzeugt. Anhand der

⁹Paarkräfte bezeichnen die Kräfte, die zwei einzelne Punkteilchen aufeinander auswirken. In den Kraftberechnungen, die zur Lösung der Bewegungsgleichungen erforderlich sind, sind diese Informationen vorhanden, jedoch nicht zwangsweise zugänglich.

in Gleichung (7.3.1) gegebenen Integralformel kann die Abweichung zum Bulk bestimmt und gegen den Abstand aufgetragen werden. Zur Veranschaulichung sind der gewählte Torsionswinkel sowie die verwendete Vorgehensweise in Abbildung 7.10 skizziert.

$$\delta N(r_i) = \int_{-\pi}^{\pi} d\Psi \|N(\Psi, r_i) - N_{eq}(\Psi)\| \quad (7.3.1)$$

In Abbildung 7.11 ist $\delta N(r_i)$, die integrierte Abweichung der Torsionswinkel vom Bulk-Wert, für $T = 425$ K und $T = 800$ K gegen den Abstand zur Partikeloberfläche aufgetragen. Beide Datensätze weisen im Bereich $3.0 \text{ nm} \leq r \leq 7.0 \text{ nm}$ eine leichte Minderung von $\delta N(r_i)$ auf, die mittels eines r^{-1} -Polynoms gut beschrieben wird. Lediglich der Datenpunkt bei $r = 2.6 \text{ nm}$, der etwa 0.5 nm vor der Oberfläche liegt, weicht deutlich von diesem Verhalten ab. Um ihn in eine globale Beschreibung einzuschließen, ist mindestens ein Term der Ordnung r^{-4} erforderlich. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Simulationstemperaturen weisen die Datensätze keine signifikanten Unterschiede auf.

Auf Grundlage der gezeigten Daten ist ein langreichweitiger Einfluss der Partikel auf die Torsionswinkel des Polymers zu erwarten. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Torsionswinkel, im Vergleich zur Bestimmung von Relaxationszeiten und Dichte, deutlich höhere Schwankungen aufweisen. Aus diesem Grund wird die Kugelschalenbreite auf $dr = 0.5 \text{ nm}$ angehoben. Ungeachtet dessen muss, aufgrund von unzureichender Statistik, auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet werden. Demnach ist die Schlussfolgerung, dass die Partikel langreichweitigen und insbesondere algebraisch abfallenden Einfluss auf die Torsionswinkel des Polymers ausüben, lediglich unter Vorbehalt möglich.

Im Hinblick auf die starke Temperaturabhängigkeit des viskosen Verlustes in Kapitel 5.2.2 erscheint das temperaturunabhängige Verhalten der Partikelreichweite nicht intuitiv. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass sich die gemessenen Differenzen auf unterschiedliche Referenzsysteme bei $T = 425$ K bzw. $T = 800$ K beziehen. Zwischen diesen beiden Referenzsystemen besteht eine integrierte Differenz in den Torsionswinkeln von $\delta N(425 \text{ K} \rightarrow 800 \text{ K}) \approx 0.3$. Die starke Temperaturabhängigkeit des viskosen Verlustes ist daher entweder auf das unterschiedliche Verhalten der Torsionswinkel im Bulk-Polymer oder auf gänzlich andere Parameter des Systems zurückzuführen.

7.4 Vergleich der Ergebnisse und Anmerkungen

Die in diesem Kapitel durchgeführten Auswertungen zielen darauf ab, die Zwischenphase zwischen Polymer und Füllstoffpartikeln anhand von unterschiedlichen Variablen zu quantifizieren. Im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur stellen sich Dichte und Relaxationszeit als lokale Größen dar, die nicht weiter als $2-3 \text{ nm}$ von der Oberfläche entfernt beeinflusst werden. Hingegen zeigen die Auswirkungen auf ausgewählte Torsionswinkel des Polymers deutlich weitreichendere Einflüsse $> 6 \text{ nm}$, welche die Dimensionen der verwendeten Simulationsbox überschreiten. Hervorzuheben ist zudem das unterschiedliche Temperaturverhalten der verschiedenen Größen. Während die Einflussreichweite der Partikel in Bezug auf die Dichte mit steigender Temperatur signifikant um etwa 50% absinkt, bleibt sie hinsichtlich der Torsionswinkel unverändert. Im Hinblick auf die gesamten Ergebnisse dieses Kapitels ist nicht zu bestreiten, dass die Qualität der erhaltenen Ergebnisse durch Größe und Dauer der verwendeten Simulationen stark eingeschränkt ist. Ursache hierfür ist, dass es sich bei den verwendeten Simulationen um Nebenprodukte der im Fokus stehenden Kraftmessungen handelt. Aus zeitlichen Gründen ist es nicht möglich darüber hinausgehende Untersuchungen durchzuführen. In möglichen zukünftigen Studien, bei denen die Untersuchung der Zwischenphase das Hauptthema darstellt, könnten die an dieser Stelle vorgestellten Ansätze jedoch weiter verfolgt werden.

KAPITEL 8

Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten des in [1, 25] eingeführten und im Zuge dieser Arbeit weiterentwickelten Kontaktmodells mittels atomistischer MD-Simulation untersucht. Anhand der folgenden Reflexion der Ergebnisse gilt es zu bewerten, ob die in der Einleitung formulierten Aufgaben- und Fragestellungen,

„Aufbau und Validierung eines repräsentativen Kontaktmodells im Hinblick auf aktuell verwendete experimentelle Gummi-Füllstoff-Mischungen“

„Welche Dissipations-Mechanismen existieren in Füllstoff-Füllstoff-Kontakten? Wie stehen diese Mechanismen in Relation zum Verhalten der dynamischen Module und wie verhält sich die erzeugte Verlustenergie in Abhängigkeit von thermodynamischen und chemischen Parametern, wie z.B. Temperatur, Frequenz, Partikelgröße, Grad der Schwefelvernetzung und Silanisierung?“

durch die erlangten Resultate zufriedenstellend bearbeitet bzw. beantwortet werden konnten.

Das erste hervorzuhebende Ergebnis ist die erfolgreiche Adaption des Polymerkraftfelds (Kapitel 4.2). Durch detaillierten Abgleich des in der Vorgängerarbeit [1] verwendeten Kraftfelds mit der ursprünglichen Parametrisierung konnten mehrere kleine Abweichungen beseitigt werden, die jedoch erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Simulationen hatten. Somit war es möglich, die Polymerisation im NPT-Ensemble durchzuführen. Vor der Einführung dieser Korrekturen waren individuelle Anpassungen des Volumens nach jedem einzelnen Polymerisationsschritt unumgänglich, was einen erheblichen Mehraufwand bedeutete. Zudem stellte das Dichte-Temperatur-Verhältnis damit keine intrinsische Größe des Simulationssystems mehr dar. Speziell im Fall der Temperaturstudien hätte dieser Umstand zu signifikanten Problemen geführt.

Als zweites wesentliches Resultat ist die Weiterentwicklung des Kontaktmodells durch chemische Modifikationen – in Form von Vulkanisation, Silanisierung und Silan-Polymer-Bindungen – anzuführen (Kapitel 4.3 und 4.5). Da die simulierten Polymere zu kurz sind, um ausgeprägte elastische Eigenschaften aufzuweisen, war es erstmals durch Einführung dieser chemischen Modifikationen möglich, einen erkennbar elastischen Bereich in den Kraftkurven zu realisieren. Hervorzuheben ist der im Vergleich zu gewöhnlichen Experimenten hohe

Grad der Vernetzung, welcher durch die vergleichsweise geringe Partikelgröße zwangsläufig notwendig ist. Anhand der Untersuchungen des Referenzsystems (Kapitel 5.2.1) konnte zudem nachgewiesen werden, dass die einzelnen Modifikationen, in Bezug auf den erzeugten Verlust, sinnvolle Ergebnisse liefern. Das bescheinigt dem Kontaktmodell Konsistenz. In Anbetracht der Eigenständigkeit des verwendeten Ansatzes im Vergleich zur Literatur ist dies von besonderer Bedeutung.

Im Hinblick auf die Konsistenz des Kontaktmodells leisten ebenfalls die Untersuchungen der polymeren Eigenschaften in der Nähe der Partikel ihren Beitrag (Kapitel 7). Die übereinstimmenden Dimensionen der Zwischenphasen von Dichte und Relaxationszeiten (auch in Abhängigkeit der Silandichte) mit den Werten aus der Literatur verifizieren das Modell aus einer weiteren Perspektive. Des Weiteren zeigen die Untersuchungen der Torsionswinkel, dass die Partikel in diesem Fall sehr langreichweitigen Einfluss auf die Polymere ausüben. Derartige Effekte werden durch den Rand der Simulationsbox abgeschnitten, was wortwörtlich die Grenzen des Kontaktmodells aufzeigt.

Die bisher aufgeführten Ergebnisse bieten keine direkten neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse, bilden jedoch das Fundament, um mit dem Kontaktmodell eben solche neuen Erkenntnisse zu erlangen. Mit Polymeren, Silica-Partikeln, Schwefelbrücken und Silanen sind die wichtigsten Komponenten einer standardmäßigen Gummi-Reifen-Rezeptur vorhanden. Aufgrund dieser Sachlage und den ausführlichen Untersuchungen von einzelnen Bestandteilen sowie des gesamten Kontaktmodells kann die zu Beginn der Arbeit formulierte Aufgabenstellung: „*Aufbau und Validierung eines repräsentativen Kontaktmodells im Hinblick auf aktuell verwendete experimentelle Gummi-Füllstoff-Mischungen*“ als erfolgreich abgeschlossen angesehen werden.

Die Entdeckung und Untersuchung der viskosen Hysterese im Kontaktmodell stellt in mehrfacher Hinsicht ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit dar. Als zum ersten Mal eine Kraftmessung am Kontaktmodell in seiner einfachsten Form durchgeführt wurde, waren die Erwartungen durch das Jump-in-Jump-out-Modell geprägt. Nach damaliger Denkweise sollte der Schritt zu sphärischen Partikeln lediglich die vorhergesagte, lineare Rückstellkraft erzeugen, sodass sich in Summe die für die Anwendung des Jump-in-Jump-out-Modells gewünschte Schleife in den Kraftkurven ergäbe. Berechnungen von Verlusten stützten sich zum damaligen Zeitpunkt allein auf besagtes Modell. Mit dem Beginn der Arbeitszeit dieser Promotion konnten die Untersuchungen ausgeweitet werden. Dadurch war es möglich, die eindeutige Korrelation von Verlusthysterese und Viskosität des Polymers nachzuweisen. Es gilt hervorzuheben, dass dieser Verlustmechanismus – im Gegensatz zur indirekten Konstruktion anhand des Jump-in-Jump-out-Modells – direktes Resultat der Kraftmessung ist. Das darüber hinaus beobachtete WLF-konforme Verhalten der Kraftkurven legte den Grundstein für die nachfolgenden, ausgedehnten Temperaturstudien. In diesem Zusammenhang brachten die Auswertungen des Verlustpeaks eindrucksvolle Übereinstimmungen mit experimentellen Resultaten hervor. Die eindeutige Zuweisung der Relaxationsprozesse – in Form der Segmentmoden – ist in zweierlei Hinsicht von großer Bedeutung. Erstens ist dem Autor kein weiterer Ansatz aus der Literatur bekannt, der eine ähnliche Vorgehensweise zur Untersuchung von Relaxationsprozessen in polymeren Materialien verwendet. Zweitens ermöglicht die nachgewiesene Äquivalenz von Temperatur und Frequenz den Transfer der simulierten Ergebnisse in den experimentellen Parameterraum. Dieser Schritt stellt für atomistische Simulationen im Normalfall eine große, wenn nicht die zentrale Herausforderung dar¹ und ist daher aus Sicht des Autors von enormer Bedeutung.

¹Die Grundsatzfrage einer jeden Simulation ist, ob das mikroskopische Modellsystem, als Bruchteil des makroskopischen Zielsystems, repräsentative Ergebnisse liefert. Oder, ob die beobachteten Ergebnisse nicht Artefakte der geringen Systemgröße darstellen.

Die Beobachtung und Untersuchung der direkten Partikelsprünge (Kapitel 5.3), dem zweiten beobachteten Verlustmechanismus, ist zweifellos ein weiteres wesentliches Resultat. Nach der Identifizierung der viskosen Hysterese stellte sich zunächst die Frage, ob das Jump-in-Jump-out-Modell weiter anwendbar ist. Diese Frage wurde verneint, da die Konstruktion der zugehörigen Hysterese (\neq viskose Hysterese) – anhand der Kraft-Schleife – in unrealistisch hohen Sprungweiten der Partikel resultierte. Die Entdeckung der direkten Sprünge führte schließlich zu einem Umdenken. Der beobachtete Jump-Verlust ist insbesondere durch seine direkte Korrelation mit den Eigenschaften der Silica-Partikel (Füllstoffe) von Bedeutung. Im Gegensatz zur Viskosität des Polymers stellt er damit einen im Zusammenhang mit gefüllten Elastomeren bisher nicht protokollierten Dissipationsmechanismus dar.

Die Entdeckung und Interpretation der beiden Verlustmechanismen stellt für sich genommen bereits ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit dar und rechtfertigt den gegenüber den vorangegangenen Arbeiten [1, 2, 3, 25] deutlich erhöhten simulativen Aufwand. Doch erst die Kombination der Ergebnisse offenbart das ganze Potenzial des Kontaktmodells. Anhand der Aufspaltung des Gesamtverlusts in die beiden Verlustmechanismen sowie der Verschiebung der Frequenz-Temperatur-Skala in den experimentellen Bereich kann das für gefüllte Elastomere charakteristische Verhalten des $\tan(\delta)$ (Payne-Effekt) erklärt werden. Der Jump-Verlust bewirkt dabei, dass der $\tan(\delta)$ im Bereich jenseits des Glaspeaks ($T > T_g$) gegen einen festen Wert ungleich null konvergiert. Dies bestimmt gleichzeitig den zentralen Unterschied zum ungefüllten System, bei dem der $\tan(\delta)$ in besagtem Temperaturbereich gegen null strebt. Mit dieser Feststellung und den detaillierten Untersuchungen der Verlustmechanismen in Abhängigkeit der Modifikationen des Kontaktmodells sind aus Sicht des Autors ebenfalls die zentralen Fragestellungen „*Welche Dissipations-Mechanismen existieren in Füllstoff-Füllstoff-Kontakten? Wie stehen diese Mechanismen in Relation zum Verhalten der dynamischen Module und wie verhält sich die erzeugte Verlustenergie in Abhängigkeit von thermodynamischen und chemischen Parametern, wie z.B. Temperatur, Frequenz, Partikelgröße, Grad der Schwefelvernetzung und Silanisierung?*“ hinreichend beantwortet. Eine Zusammenfassung der erlangten Erkenntnisse in Bezug auf das Verhalten des Kontaktmodells ist in Abbildung 8.1 gegeben.

Für die Hersteller von Reifen ist das Verständnis des $\tan(\delta)$ von besonderer Bedeutung, da Teile seines temperaturabhängigen Verlaufs als direkte Indikatoren für den Rollwiderstand und weitere Größen verwendet werden. In diesem Zusammenhang könnte eine alternative Zusammenfassung der zuvor diskutierten Ergebnisse wie folgt lauten: Der Jump-Verlust liefert eine mögliche Erklärung für den füllstoffbedingten Anstieg des Rollwiderstands.

Ein bisher nicht angesprochenes Resultat betrifft die explizite Berechnung von Speicher- und Verlustmodul. Es ist bemerkenswert, wie gut die Größenordnungen der Simulationsergebnisse den für gewöhnlich beobachteten experimentellen Wertebereich treffen. Dennoch bleibt zu beachten, dass für die korrekte Vorhersage der dynamischen Module der Anteil des Füllstoff-Netzwerks fehlt. Im Sinne einer qualitativen Untersuchung von Verlustmechanismen ist das akzeptabel. Für die explizite Vorhersage von visko-elastischen Eigenschaften hingegen nicht. Hinzu kommt, dass die Berechnung der dynamischen Module in der Regel auf linearen Modellen basiert und somit nur unvollständige Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften des untersuchten Materials beinhalten. Das schmälert keinesfalls die Vorhersagekraft der in der Reifenindustrie verwendeten Indikatoren, wie beispielsweise $\tan(\delta)@30^\circ\text{C}$ für den Rollwiderstand, sollte jedoch bezüglich eines angestrebten, allumfassenden Verständnisses der zugrunde liegenden Prozesse berücksichtigt werden. In diesem Sinne stellen die Verlustwerte der Hysterese ein deutlich aussagekräftigeres Ergebnis als die explizit berechneten dynamischen Module dar, auch wenn der erste Eindruck es zunächst andersherum vermuten lässt.

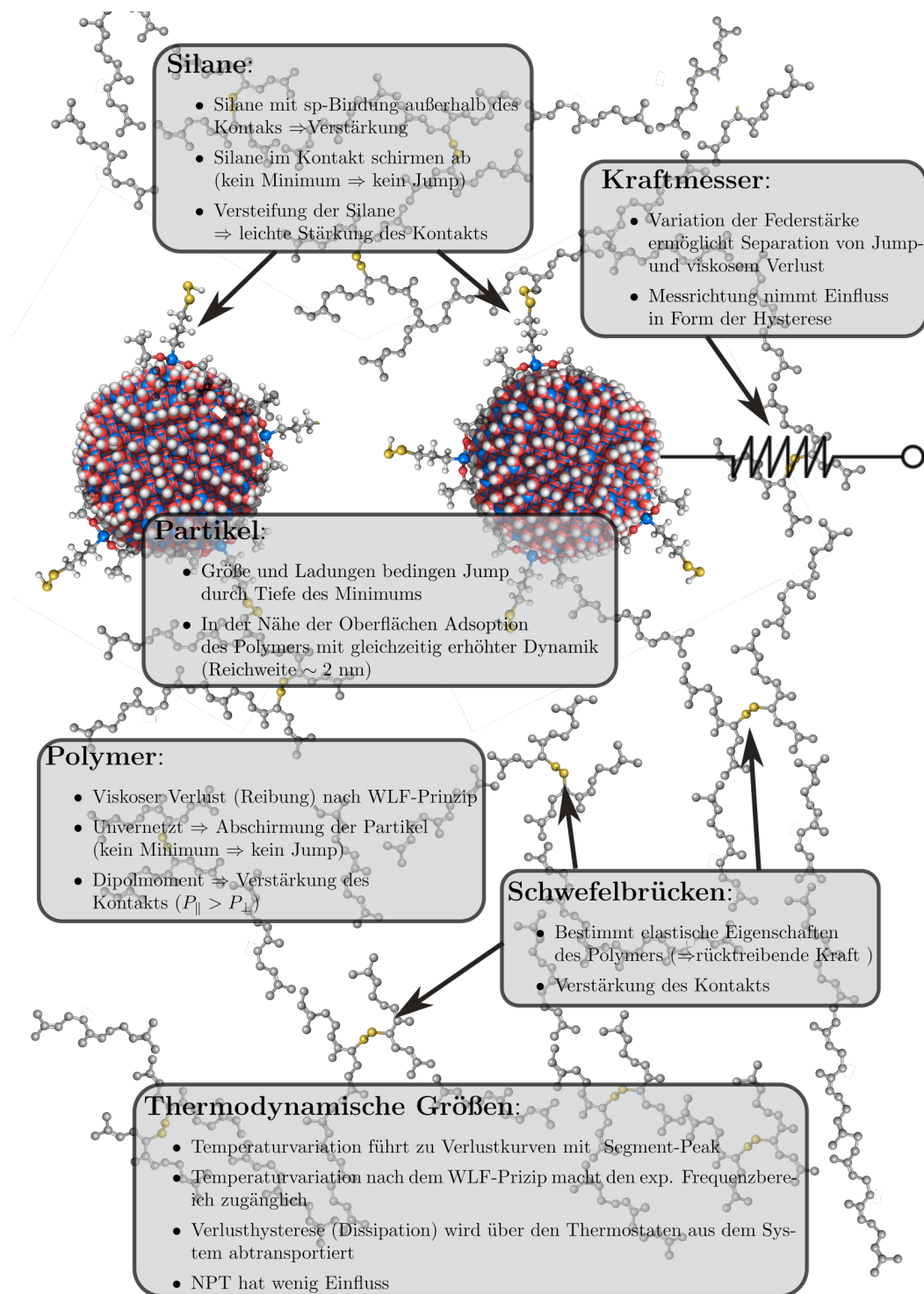


Abbildung 8.1: Einflüsse auf das Verhalten des Kontaktmodells. Die Abbildung illustriert das in dieser Arbeit erlangte Wissen über das Verhalten eines aus zwei Silica-Partikeln in Polymer bestehenden Kontaktmodells in Bezug auf die Wechselwirkung der beiden Partikel. Hervorgehoben sind die Einflüsse der untersuchten Modifikationen (Schwefelbrücken, Silane, ...) und Parameter (Temperatur, Zuggeschwindigkeit, Stärke des Kraftmessers, ...).

Im Zusammenhang mit der Erklärung für den Verlauf des temperaturabhängigen Payne-Effekts ($\tan(\delta)$) stellt sich die Frage, ob nicht auch der reguläre, amplitudenabhängige Payne-Effekt anhand des Kontaktmodells erklärt werden kann. Aus Sicht des Autors muss diese Fragestellung zunächst verneint werden, da im Fall der Amplitudenabhängigkeit das Füllstoffnetzwerk bzw. das Aufbrechen des selbigen als entscheidender Parameter einzuschätzen ist. Es sollte jedoch das primäre Ziel sein, die Ergebnisse des Kontaktmodells mit weiteren Modellen zu kombinieren, um eine globalere Beschreibung von gefüllten Elastomeren zu ermöglichen. Eine Untersuchung des amplitudenabhängigen Payne-Effekts ist als Teil dieser zukünftigen Entwicklungen zu verstehen.

8.1 Ausblick

Eine naheliegende Möglichkeit zur Weiterentwicklung der Ergebnisse dieser Arbeit bietet die Kombination des Kontaktmodells mit weiteren Simulationsmodellen. Ein potenzielles Beispiel ist das Coarse-Grained-Modell aus [13, 14], in dem die berechneten Kraftkurven als Eingabeparameter dienen könnten. Unabhängig von der expliziten Wahl eines solchen Modells zeigt die Tendenz in Richtung größerer Systeme, die in der Lage sind, den Einfluss des Füllstoffnetzwerks zu beschreiben.

Neben dem Transfer der Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Modelle sieht der Autor eine Vielzahl an Möglichkeiten für weitere Studien und zusätzliche Modifikationen des Kontaktmodells. Beispielsweise könnten Kontakte, bestehend aus drei oder mehr Partikeln, simuliert werden, um den Einfluss geometrischer Faktoren zu untersuchen. Die Herausforderung besteht hierbei vor allem in der Vergrößerung oder geeigneten Anpassung der Dimensionen des Systems. Ebenfalls von Interesse ist der Einfluss adsorbierter Wassermoleküle auf die Kraftkurven. Simulationsstudien, welche die reine Partikel-Partikel-Wechselwirkung in Abhängigkeit der Menge des adsorbierten Wassers untersuchen, wurden im Verlauf der Arbeit bereits zitiert. In Bezug auf den Einfluss von adsorbiertem Wasser auf die Wechselwirkungen im Polymer-Silica-System existieren hingegen, soweit es dem Autor bekannt ist, keine Simulationsergebnisse.

Weitere Modifikations- und Untersuchungsmöglichkeiten betreffen das Polymer. Neben Polyisopren ist das synthetische SBR eines der experimentell zur Zeit am häufigsten verwendeten Polymere, was die Einführung in das Kontaktmodell motiviert. Es gilt jedoch zu beachten, dass die Komplexität des Kontaktmodells durch ein derartiges Polymer, insbesondere durch die Variabilität der Monomersegmente, deutlich erhöht wird. Zudem zeigte bereits die kurze Funktionalisierungs-Studie, dass Ladungen auf den Polymeren eine konzeptionelle Überarbeitung der Polymerisation notwendig machen. In Summe ist der Arbeitsaufwand, der mit der Einführung eines neuen Polymers, wie beispielsweise SBR, verbunden ist, daher als vergleichsweise hoch einzuschätzen. Nebenbei gilt es grundsätzlich abzuwägen, ob die Verwendung konkreter Polymere gegenüber der qualitativen Modifikation des bestehenden Polyisoprens (wie beispielsweise im Fall der Funktionalisierungs-Studie) zu bevorzugen ist.

Einen zusätzlichen Ansatzpunkt für die Weiterentwicklung des Kontaktmodells stellen die verwendeten Schwefelbrücken dar. Da bekannt ist, dass Schwefel-Schwefel-Bindungen eine deutlich niedrigere Bruchstärke als Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen besitzen, sollten sie die ersten sein, die bei extremer Deformation brechen. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, könnten die harmonischen Potentiale der Schwefel-Schwefel-Bindungen durch geeignete Morse-Potentiale ersetzt werden.

Ebenfalls von Interesse ist eine, anhand des Kontaktmodells, weiterführende Untersuchung der Polymer-Füllstoff-Zwischenphase. In diesem Fall ist zunächst ein deutlich ausgeweitetes, statistisches Fundament dringend erforderlich. Eine vergleichsweise einfache Möglichkeit, dies zu realisieren, stellt die Anhebung der Simulationszeit dar. Andernfalls ist eine Vergrößerung

der Simulationssysteme unumgänglich, was speziell im Hinblick auf das ursprünglich anvisierte Ziel, den Einfluss der Partikelbewegung auf die Polymer-Füllstoff-Zwischenphase zu untersuchen, zutrifft.

Bei Durchführung dieser und weiterer zusätzlicher Studien am Kontaktmodell gilt es, das Verhältnis zwischen Detailgrad und Aufwand in einem sinnvollen Bereich zu halten. Beispielsweise geht der Autor, auf Basis der Silanstudien der Vorgängerarbeit, davon aus, dass die detaillierte chemische Struktur der Silane nur einen geringen Einfluss auf die Kraftkurven besitzt. Qualitative Studien, wie die Untersuchung der Silan-Steifigkeit, stellen in dieser Hinsicht sinnvolle Ansätze dar. In weiterführenden Arbeiten könnte die Modifikation der Steifigkeiten auf Polymere und Schwefelbrücken ausgeweitet werden. Zudem wäre es möglich, die Bewegungsrichtung der Partikel während der Kraftmessung zu variieren. Im Gegensatz zur bisher einzig verwendeten Bewegung entlang der Verbindungslinie der Partikel, könnte der Einfluss einer Art Scherbewegung (senkrecht zur Verbindungslinie der Partikel) untersucht werden.

A.1 Kraftfeldparameter

In diesem Kapitel werden die für das gesamte Simulationssystem benötigten Kraftfeldparameter vorgestellt. Detaillierte Informationen zu den verwendeten Simulationsparametern und der Abfolge der Simulationen sind Kapitel A.2 zu entnehmen.

Im Verlauf dieser und der vorangehenden Arbeiten [1], [25] zeigte sich, wie wichtig eine exakte und gleichermaßen verständliche Dokumentation von Kraftfeldparametern ist. Das verdeutlicht insbesondere die Dauer von mehreren Jahren, die es benötigte, um die in [116] gezeigten Ergebnisse zu reproduzieren. Grund hierfür waren weniger die Angaben der Parameter, sondern vielmehr die Angaben darüber, welche Wechselwirkungen nicht mit eingeschlossen werden bzw. wurden.

In Abbildung A.1 sind schematisch jegliche in den Simulationen verwendeten Atomgruppen gezeigt und ihren unterschiedlichen Verwendungen entsprechend durchnummeriert. In den folgenden Tabellen A.1-A.7 sind die zugehörigen Kraftfeldkonstanten aufgeführt. Zusätzlich folgt eine Aufstellung wichtiger Details, welche die Verwendung des Kraftfelds betreffen. Diese wurden teilweise in den vorangehenden Kapiteln 4.2-4.5 bereits erwähnt, sollen hier jedoch der Vollständigkeit halber nochmals aufgeführt werden.

1. Die Ladungen der Partikel und Silane werden für die jeweiligen Systeme so angepasst, dass sich eine Nettoladung von null ergibt. Die Anpassungen liegen im Bereich der dritten bzw. vierten Nachkommastelle der angegebenen Ladungen (siehe Kapitel 4.4.1 und 4.5.1).
2. Es werden keine Langreichweitenkorrekturen verwendet.
3. Sind Wechselwirkungen nicht explizit in den Tabellen aufgeführt, wie beispielsweise einige mögliche Torsionspotentiale entlang des Polymers, so werden diese in der Simulation nicht berücksichtigt.
4. Bei der Ankopplung des Silans an das Polymer wird ein Wasserstoff entfernt. Die Ladung dieses Wasserstoffs geht über auf das angekoppelte Kohlenstoff-Atom des Polymers. So kann eine Nettoladung von Null für das Gesamtsystem gesichert werden.
5. 1-4-Wechselwirkungen werden mit einer Ausnahme (Atome 11 und 8) lediglich für das Silica-Partikel und für die Silane verwendet. Hierbei werden die gewöhnlichen, nicht-bindenden Wechselwirkungen unter Multiplikation mit einem Faktor $1/2$ verwendet. Sie

werden, im Gegensatz zur einzigen 1-4-Wechselwirkung des Polymers, nicht explizit in den Tabellen aufgeführt.

6. Sofern nicht explizit anders angegeben, werden für LJ-Wechselwirkungen die Mischregeln $2\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j$ und $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i\epsilon_j}$ verwendet. Das gilt auch im Fall der zuvor angesprochenen 1-4-Wechselwirkungen.

Tabelle A.1: Die Tabelle enthält die verwendeten LJ-Parameter. Für die nicht explizit genannten Wechselwirkungspaare werden die bekannten Mischregeln $2\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j$ und $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i\epsilon_j}$ verwendet.

i	j	σ_{ij} / nm	$\epsilon_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$
X	X	0.000	0.000
15	15	0.383	1.682
13	13	0.312	0.251
1	1	0.175	0.184
12	12	0.393	0.392
9	9	0.332	0.419
10	10	0.332	0.419
11	11	0.393	0.948
8	8	0.393	0.392
17	17	0.356	1.046
14	14	0.312	0.251
4	4	0.400	0.330
7	7	0.400	0.330
2	2	0.175	0.184
16	16	0.383	1.682
11	9	0.372	0.630
11	10	0.372	0.630
11	12	0.393	0.610
11	8	0.393	0.610
12	8	0.393	0.392
12	9	0.372	0.425
12	10	0.372	0.425
8	9	0.372	0.425
8	10	0.372	0.425
9	10	0.332	0.419

Tabelle A.2: Die Abbildung enthält die LJ-Parameter der 1-4-Wechselwirkung. Sind für mögliche 1-4-Paare außerhalb der Partikel (Silane eingeschlossen) keine Parameter angegeben, so werden sie auch in der Simulation nicht verwendet bzw. sind gleich null.

i	j	σ_{ij} / nm	$\epsilon_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$
11	8	0.393	0.030

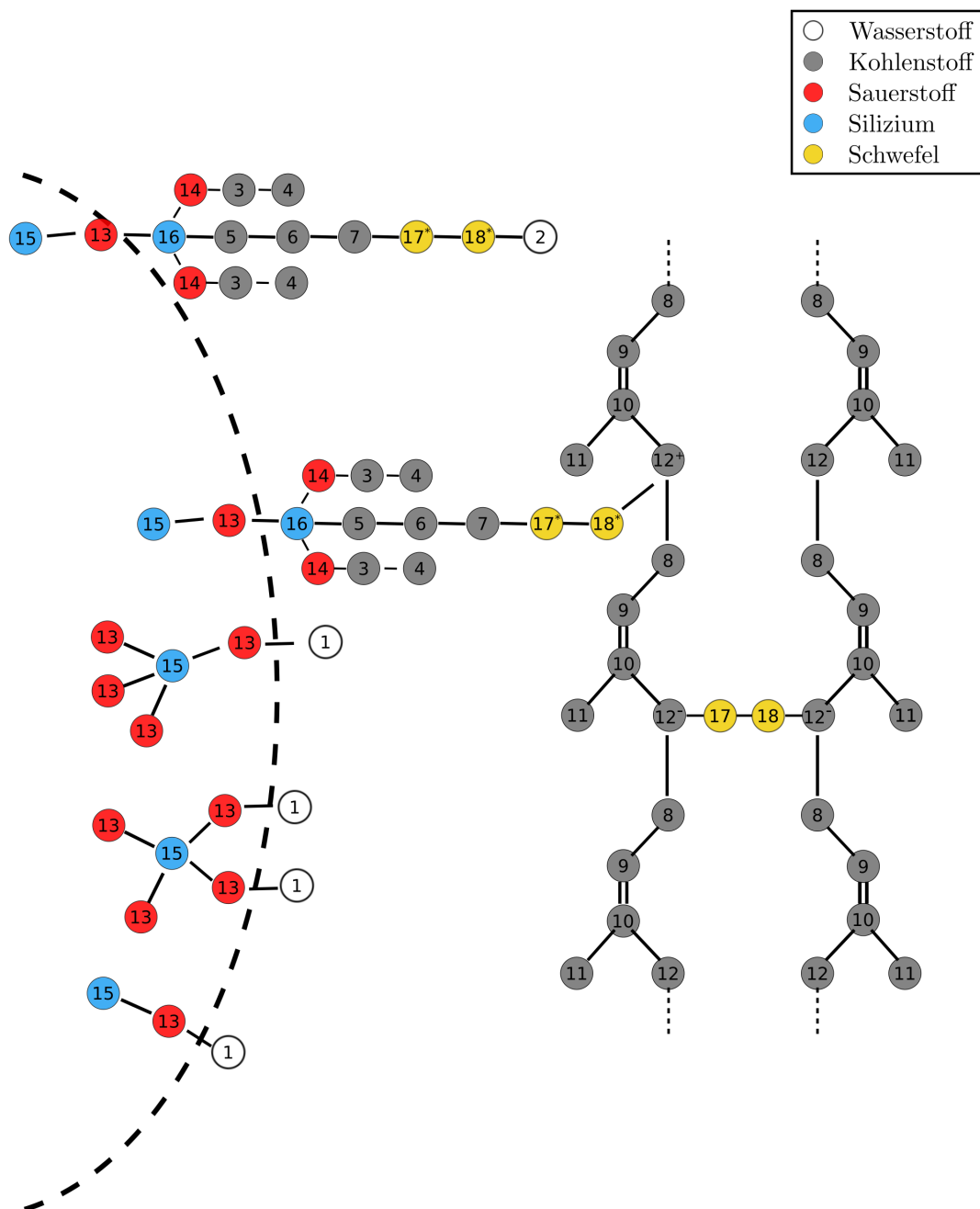


Abbildung A.1: Die Abbildung zeigt sämtliche sich im System befindlichen Atomgruppen, die bezüglich der Kraftfeldparameter in Tabellen A.1-A.7 zu unterscheiden sind. Die Kennzeichnung mit dem Index „-“ bedeutet, dass die Masse der betreffenden Kohlenwasserstoffgruppe durch die Anbindung an eine Schwefelbrücke (Verlust eines Wasserstoffatoms) von 14 g mol^{-1} auf 13 g mol^{-1} gesenkt wird. Das trifft ebenfalls auf den mit „+“ gekennzeichneten Kohlenwasserstoff zu, der jedoch zusätzlich, durch die Anbindung an das Silan, die Ladung des entfernten Wasserstoffatoms trägt. Schließlich unterscheidet der Index „*“ zwischen den Ladung tragenden Schwefelatomen der Silane und den ungeladenen Schwefelatomen der Schwefelbrücken, für die ansonsten die gleichen Parameter Verwendung finden.

Tabelle A.3: Die Tabelle enthält die verwendeten Kraftfeldparameter der Bindungspotentiale.

Alle Potentiale haben die Form $U_{ij}(r_{ij}) = 0.5 \cdot k_{ij} \cdot (r_{ij} - r_{ij}^{(0)})^2$

i	j	$r_{ij}^{(0)} / \text{nm}$	$k_{ij} / \text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2}$
15	13	0.154	1000000.0
1	13	0.110	5002400.0
12	9	0.151	278742.0
10	8	0.150	278742.0
11	9	0.151	297470.0
9	10	0.134	297470.0
8	12	0.155	297470.0
18	9	0.182	189953.6
18	10	0.182	189953.6
18	12	0.182	189953.6
18	8	0.182	189953.6
18	18	0.204	138908.8
18	2	0.134	221810.0
7	18	0.181	243445.0
7	7	0.151	297470.0
16	13	0.166	326401.0
16	7	0.183	201431.0
14	7	0.142	425967.0
7	4	0.152	287054.0
16	14	0.166	326401.0

Tabelle A.5: Die Tabelle enthält die verwendeten Kraftfeldparameter der periodischen Torsi-

onspotentiale. Alle Potentiale haben die Form $U_{ijkl}(\psi_{ijkl}) = 0.5 \cdot k_{ijkl}^{(p)} \cdot (\psi_{ijkl} - \psi_{ijkl}^{(0,p)})^2$.

Bei Angabe mehrerer Sätze von Parametern (Zeilen in der Tabelle) ist die Summe zu bilden.

i	j	k	l	$\psi_{ijkl}^{(0,p)} / ^\circ$	n	$k_{ijkl}^{(p)} / \text{kJ mol}^{-1}$
7	17	18	12	0.0	2	14.64400
7	17	18	12	0.0	3	2.51040
12	17	18	12	0.0	2	14.64400
12	17	18	12	0.0	3	2.51040
8	17	18	12	0.0	2	14.64400
8	17	18	12	0.0	3	2.51040
7	17	18	12	0.0	2	14.64400
7	17	18	12	0.0	3	2.51040

Tabelle A.4: Die Tabelle enthält die verwendeten Kraftfeldparameter der Bindungswinkelpotentiale. Alle Potentiale haben die Form $U_{ijk}(\theta_{ijk}) = 0.5 \cdot k_{ijk} \cdot (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{(0)})^2$

i	j	k	$\theta_{ijk}^{(0)} / ^\circ$	$k_{ijk} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
15	13	1	110.000	30000.0
13	15	13	109.500	30000.0
15	13	15	180.000	30000.0
12	10	9	125.900	374.0
10	9	8	125.900	374.0
11	10	9	125.900	374.0
12	10	11	109.000	0.0
8	12	10	111.650	481.2
9	8	12	111.650	481.2
8	12	18	114.700	418.4
10	12	18	114.700	418.4
9	8	18	114.700	418.4
12	8	18	114.700	418.4
12	18	18	103.700	569.0
8	18	18	103.700	569.0
18	18	2	99.450	195.3
7	18	18	101.800	368.6
7	7	18	110.600	453.2
7	7	7	111.700	415.3
16	7	7	115.600	324.0
14	16	7	112.900	315.8
16	14	7	118.300	417.2
14	7	4	110.000	587.0
13	16	14	109.500	507.2
13	16	13	109.500	507.2
13	16	7	112.900	315.8
14	16	14	109.500	507.2

Tabelle A.6: Die Tabelle enthält die verwendeten Kraftfeldparameter der harmonischen Torsionspotentiale. Alle Potentiale haben die Form $U_{ijkl}(\psi_{ijkl}) = 0.5 \cdot k_{ijkl}^{(h)} \cdot (\psi_{ijkl} - \psi_{ijkl}^{(0,h)})^2$. Bei Angabe mehrerer Sätze von Parametern (Zeilen in der Tabelle) ist die Summe zu bilden.

i	j	k	l	$\psi_{ijkl}^{(0,n)} / ^\circ$	$k_{ijkl}^{(n)} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
12	10	9	8	0.0	160
12	10	9	8	180.0	160

Tabelle A.7: Die Tabelle enthält die verwendeten Kraftfeldparameter der Ryckaert-Bellemans-Torsionspotentiale. Alle Potentiale haben die Form $U_{ijkl}(\psi_{ijkl}) = \sum_{m=0}^5 C_{ijkl}^m \cdot \cos(\psi_{ijkl})^m$. Alle Konstanten C_{ijkl}^m sind in Einheiten kJ mol^{-1} angegeben.

i	j	k	l	C_{ijkl}^0	C_{ijkl}^1	C_{ijkl}^2	C_{ijkl}^3	C_{ijkl}^4	C_{ijkl}^5
8	12	10	9	4.60318	1.5014	2.83486	6.21579	-2.66515	-12.7418
10	9	8	12	4.60318	1.5014	2.83486	6.21579	-2.66515	-12.7418
9	8	12	10	-14.0359	-20.6749	1.40915	23.3804	1.18914	8.33365
7	17	18	2	0.0	1.2753	13.204	-5.65338	11.7992	-7.23098
6	7	17	18	0.0	19.4143	23.5294	-79.4636	50.1833	-24.2133
5	6	7	17	0.0	33.59	6.32136	-72.2941	24.6018	-2.18287
16	5	6	7	0.0	27.96	21.096	-64.220	9.330	2.223
14	16	5	6	0.0	12.278	-3.211	-13.992	3.543	-3.602
5	16	14	3	0.0	16.99	12.633	-28.406	-2.941	-2.363
16	14	3	4	0.0	-52.97	36.03	63.752	24.201	-87.72
13	16	5	6	0.0	12.278	-3.211	-13.992	3.543	-3.602
13	16	14	3	0.0	0.190	5.181	3.111	-1.440	-8.582
14	16	14	3	0.0	0.190	5.181	3.111	-1.440	-8.582

A.2 Simulationsparameter für den Aufbau des Gesamtsystems

Im Folgenden sind die verwendeten Simulationsparameter und Abläufe, die in dieser Arbeit für den Aufbau der untersuchten Systeme (nach Kapitel 4) verwendet werden, gezeigt. Abweichungen von diesen Angaben sind durchaus möglich und in bestimmten Fällen unumgänglich. Die gezeigte Vorgehensweise bezieht sich auf Partikel der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$. Grundsätzlich gilt, je größer die hinzugefügten Partikel sind, desto längere Simulationen müssen durchgeführt werden. Für den Schritt nach $D = 6.3 \text{ nm}$ sollte die Dauer der Polymerisationsschritte verdoppelt werden. Die meisten Gleichgewichtssimulationen sollten bis zu fünf mal länger durchgeführt werden.

Es ist wichtig anzumerken, dass sämtliche Angaben von Simulationszeiten als Richtwerte zu verstehen sind. Bei Verwendung dieser Werte ist es möglich, die gezeigten Ergebnisse ohne das vermehrte Auftreten von Abstürzen der Software zu simulieren. Insbesondere der Polymerisationsprozess ist für diesbezügliche Fehler anfällig. Auch nur kleine Änderungen bzw. Abweichungen in den Einstellungen können zu signifikanten Problemen führen. Grundsätzlich gilt jedoch, dass die Verkleinerung des Zeitschritts und die Verlängerung von Gleichgewichtssimulationen zur Stabilität beitragen.

Sofern nicht anders angegeben, gilt $T = 300 \text{ K}$ und $P = 1.0 \text{ bar}$. Weitere wichtige Definitionen sind die Bewegungseinschränkungen *a.) – e.)* (vgl. Kapitel 3.1.4):

- a.) Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome in x und y -Richtung eingefroren
- b.) Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome durch Restraints ($k = 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$) in x und y -Richtung eingeschränkt
- c.) Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome durch Restraints ($k = 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$) in allen Raumrichtungen eingeschränkt

- d.) Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome eingefroren
- e.) Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome des linken Clusters durch Restraints ($k = 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$) in allen Raumrichtungen eingeschränkt Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome des rechten Clusters durch Zwangskräfte ($k = 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$) in x und y -Richtung eingeschränkt
- f.) Bewegungsfreiheitsgrade der Sauerstoff- und Siliziumatome durch Zwangskräfte ($k = 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$) in allen Raumrichtungen eingeschränkt

Im Folgenden sind die für den Aufbau der Simulationssysteme verwendeten Präparations-schritte aufgeführt. In Tabelle A.8 sind zudem die im Allgemeinen nicht veränderten Simula-tionsparameter gegeben.

1. Bringe die Silica-Partikel an die gewünschten Positionen im System.
2. Sättige die Partikel, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, ab.
3. Ersetze, falls gewünscht, eine beliebige Anzahl an einfachen Hydroxyl-Gruppen durch Silane.
4. Erhöhe die Masse der Wasserstoffe auf 50 g mol^{-1} .
- 5 i. Falls Silane vorhanden: Führe eine lange EM durch (> 50000 Schritte). (d.)
- 5 ii. Falls Silane vorhanden: Bringe die Partikel entsprechend der Silankon-figuration in die Nähe der Ruhelage^a.
- 5 iii. Falls Silane vorhanden: Führe eine MD-Simulation (NVT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.0 \text{ fs}$ für 200 ps durch.(d.)
- 5 iv. Falls Silane vorhanden: Führe eine MD-Simulation (NVT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.0 \text{ fs}$ für 4 ns durch.(a.)
6. Fülle das System mit der für die Polymerisation benötigten Anzahl an Monomeren auf (+10%).
7. Führe eine lange EM durch (> 50000 Schritte). (a.)
8. Führe eine MD-Simulation (NVT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$ für 200 ps durch.(a.)
9. Führe eine MD-Simulation (NVT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$ für 200 ps durch.(b.)
10. Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$ für 200 ps durch.(c.)

^aDieser Abstand hängt stark von der Anzahl der Silane im direkten Kontakt der Partikel ab. Er muss im Vorfeld individuell untersucht bzw. bestimmt werden.

11. Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 0.5$ fs für 200 ps durch.(c.)
12. Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.0$ fs für 200 ps durch.(c.)
13. Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.8$ fs für 180 ps durch.(c.)
14. Führe die Polymerisation mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.5$ fs für 150 ps pro Schritt durch (f.). Erhöhe den Druck auf $P = 100.0$ bar, um eine Phasenseparation zu vermeiden. Die pro Schritt notwendige Energie-minimierung ist auf 2000 Schritte beschränkt.
15. i Lösche die restlichen im System befindlichen Monomere. Nach jeweils 20 gelöschten Monomeren führe eine MD-Simulation mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.5$ fs für 150 ps durch.(c.)
15. ii Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.0$ fs für 5 ns durch.(c.)
16. Füge dem System eine beliebige Anzahl an Schwefelbrücken hinzu. Falls Schwefelbrücken hinzugefügt wurden, führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.5$ fs für 1 ns durch.(e.)
17. Falls gewünscht, knüpfe die Silane an die Polymere an. Falls Verknüpfungen hinzugefügt wurden, führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.5$ fs für 1 ns durch.(e.)
18. Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.8$ fs durch (c.), wobei die Temperatur mit ≤ 40 K ns⁻¹ erhöht wird.
19. Wähle den zu einer Temperatur gehörigen Zeitpunkt und extrahiere die passende Konfiguration von der Trajektorie des Schritts.
18. Führe MD-Simulationen (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.5$ fs für 50 ps durch(e.), wobei nach jedem Lauf der Druck um 1.0 bar gesenkt wird.
19. Führe eine MD-Simulation (NPT) mit einem Zeitschritt $\Delta t = 1.5$ fs für 10 ns durch (e.).

Tabelle A.8: Die Tabelle zeigt die Simulationsparameter, die im Allgemeinen nicht verändert wurden. Sie beziehen sich auf die interne Nomenklatur von GROMACS. Auf weitere Erläuterungen wird, mit Verweis auf das Handbuch [87], verzichtet.

Parameter	Value
thermostat	Berendsen
τ_T	0.1 ps
coupled groups	Polymer,Hydrogen,Sulfur
barostat	Berendsen
pcoupletype	isotropic
τ_P	0.5 ps
compressibility	4.5 bar
periodic-molecules	yes
comm-mode	Linear
coulombtype ¹	Cut-off
rcoulomb	1.3 nm
coulombtype ²	PME
fourierspacing	0.12
pme-order	4
ewald-rtol	10^{-5}
ewald-geometry	3d
vdw-type	shift
rvdw-switch	1.2 nm
rvdw	1.3 nm

A.3 Analytische Berechnung der mechanischen Arbeit

$$\begin{aligned}
w(t_0) &:= \oint_{u(0)}^{u(t_0)} \sigma du & (A.3.1) \\
&= \int_0^{t_0} \sigma \frac{du}{dt} dt \\
&= \int_0^{t_0} dt \underbrace{\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)}_{\sigma(t)} \underbrace{u_0 \omega \cos(\omega t)}_{=\dot{u}(t)} \\
&= u_0 \sigma_0 \omega \int_0^{t_0} dt \sin(\omega t + \delta) \cos(\omega t) \\
&= u_0 \sigma_0 \omega \int_0^{t_0} dt \{ \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sin(\delta) \cos(\omega t) \} \cos(\omega t) \\
&= u_0 \sigma_0 \omega \cos(\delta) \int_0^{t_0} dt \sin(\omega t) \cos(\omega t) + u_0 \sigma_0 \omega \sin(\delta) \int_0^{t_0} dt \cos^2(\omega t) \\
&= u_0 \sigma_0 \omega \cos(\delta) \left[\frac{\sin^2(\omega t)}{2\omega} \right]_0^{t_0} + u_0 \sigma_0 \omega \sin(\delta) \left[\frac{t}{2} - \frac{\sin(\omega t) \cos(\omega t)}{2\omega} \right]_0^{t_0}
\end{aligned}$$

A.4 Umformung des Diffusionskoeffizienten

$$\begin{aligned}
\frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 &= \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{r}_s(t) + \vec{\phi}_i(t) - \vec{r}_s(0) - \vec{\phi}_i(0))^2 \\
&= \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))^2 + \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{\phi}_i(t) - \vec{\phi}_i(0))^2 \\
&\quad - 2 \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)) (\vec{\phi}_i(0) - \vec{\phi}_i(t)) \\
&= (\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))^2 + \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{\phi}_i(t) - \vec{\phi}_i(0))^2 \\
&\quad - 2(\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)) \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{\phi}_i(0) - \vec{\phi}_i(t)) \\
&= (\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))^2 + \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{\phi}_i(t) - \vec{\phi}_i(0))^2 \\
&\quad - 2(\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)) \left(\underbrace{\frac{1}{M_w} \sum_i m_i \vec{\phi}_i(0)}_{=0} - \underbrace{\frac{1}{M_w} \sum_i m_i \vec{\phi}_i(t)}_{=0} \right) \\
&= \underline{\underline{(\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))^2 + \frac{1}{M_w} \sum_i m_i (\vec{\phi}_i(t) - \vec{\phi}_i(0))^2}} \quad (\text{A.4.1})
\end{aligned}$$

A.5 Kraftkurven – Variation der Silandichte

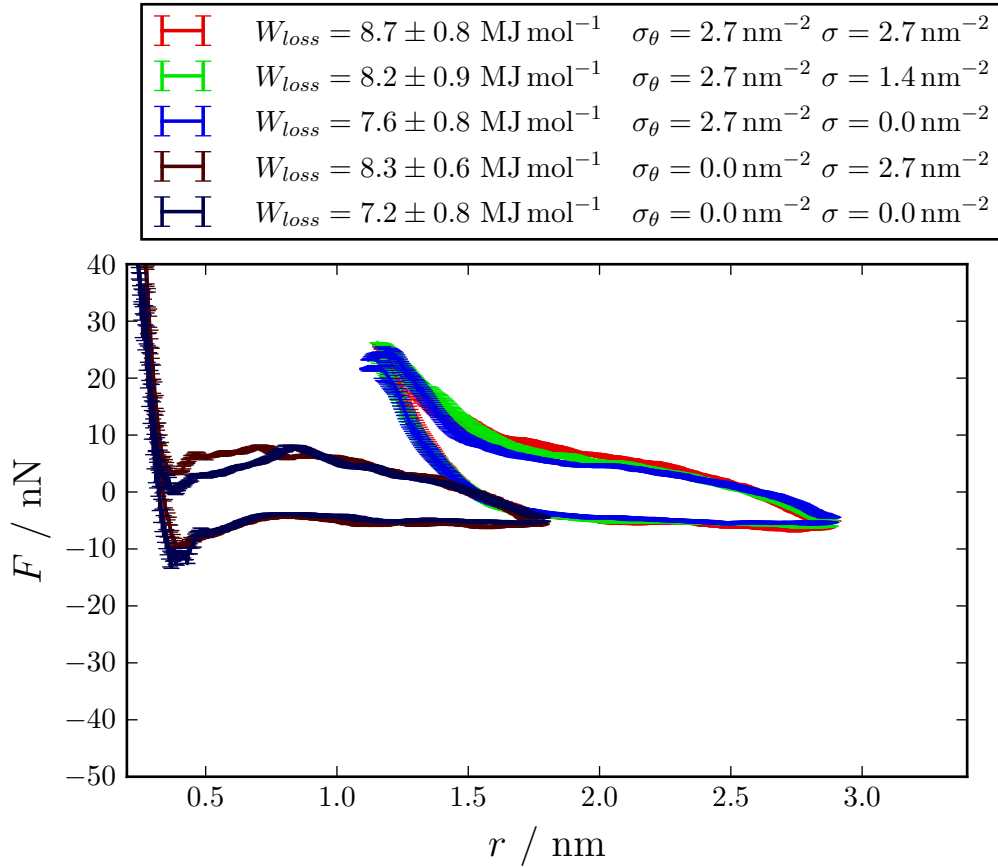


Abbildung A.2: Einfluss der Silandichte innerhalb (σ_θ) und außerhalb (σ) des Kontaktbereichs auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells. Das untersuchte System besteht aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$, $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$ und $T = 300 \text{ K}$.

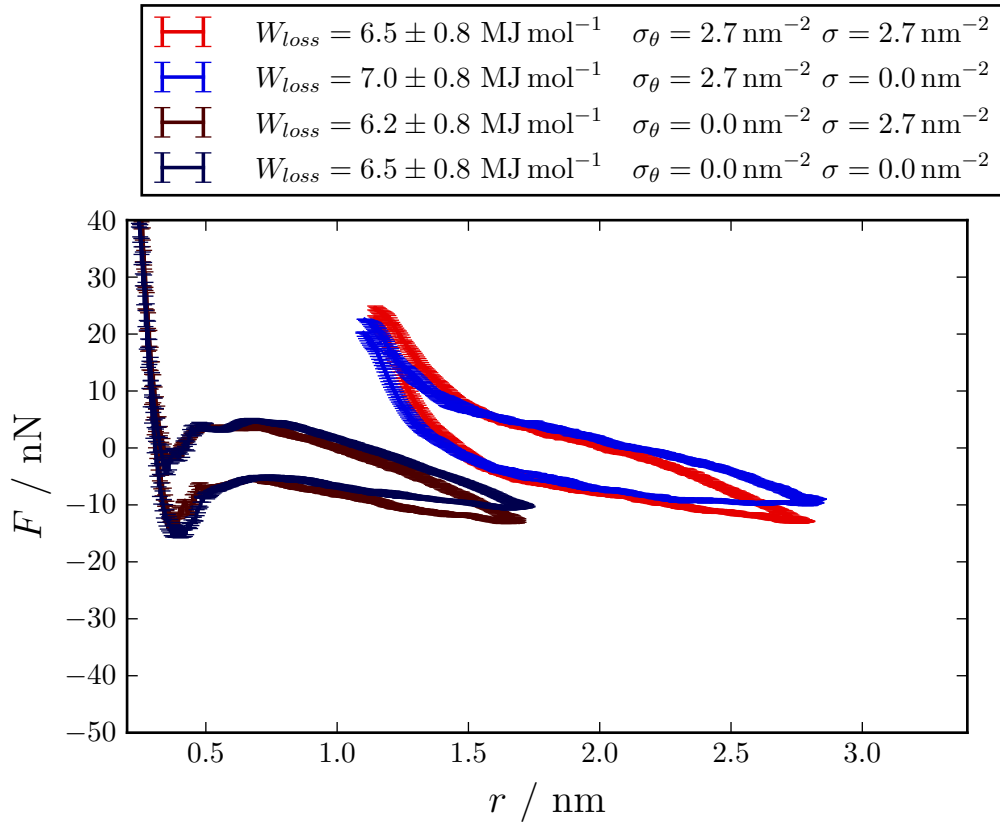


Abbildung A.3: Einfluss der Silandichte innerhalb (σ_θ) und außerhalb (σ) des Kontaktbereichs auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells (pp). Das untersuchte System besteht aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$, $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$ und $T = 300 \text{ K}$.

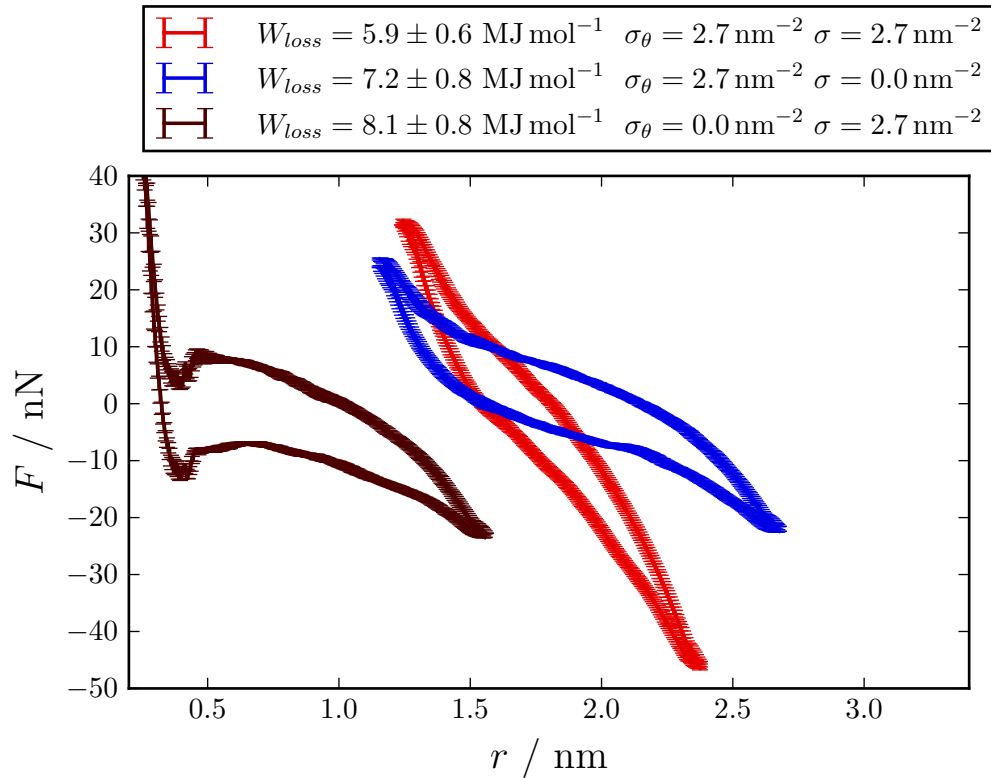


Abbildung A.4: Einfluss der Silandichte innerhalb (σ_{θ}) und außerhalb (σ) des Kontaktbereichs auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells (sp). Das untersuchte System besteht aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Die Silane sind fest an das Polymer angebunden. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$, $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$ und $T = 300 \text{ K}$.

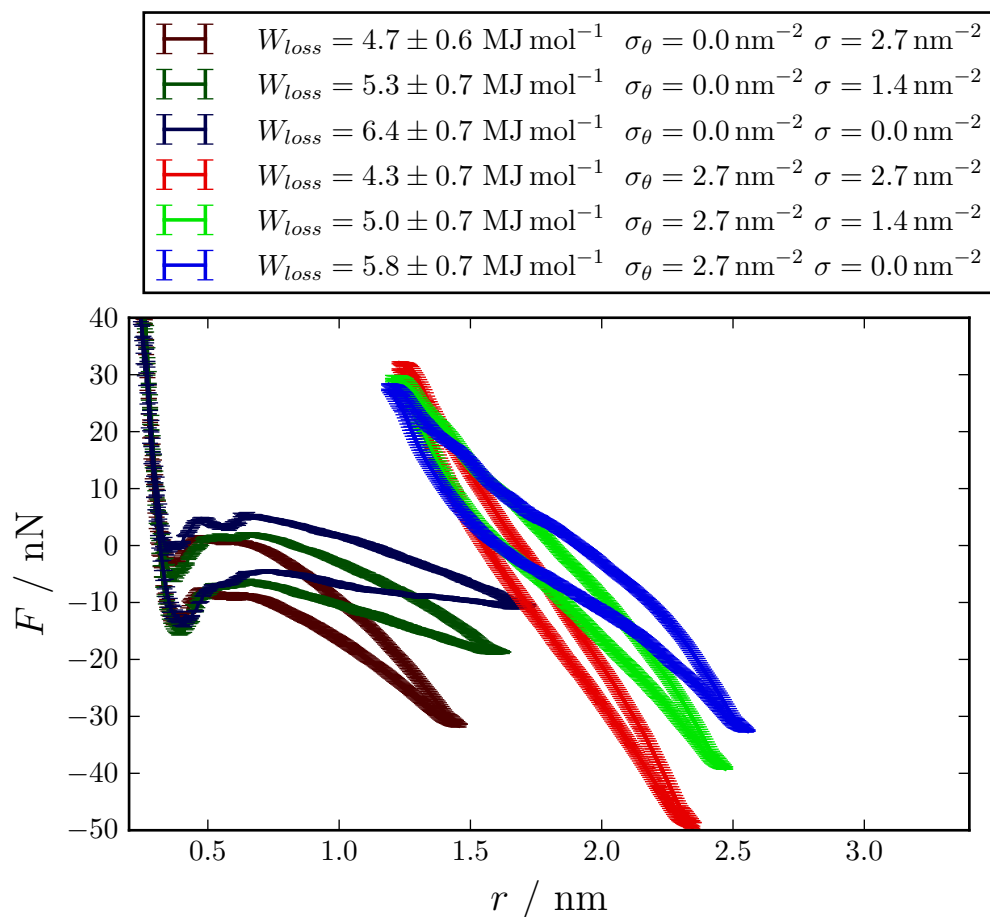


Abbildung A.5: Einfluss der Silandichte innerhalb (σ_θ) und außerhalb (σ) des Kontaktbereichs auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells (sp+pp). Das untersuchte System besteht aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2 \text{ nm}$, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt und die Silane sind fest an das Polymer angebunden. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$, $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$ und $T = 300 \text{ K}$.

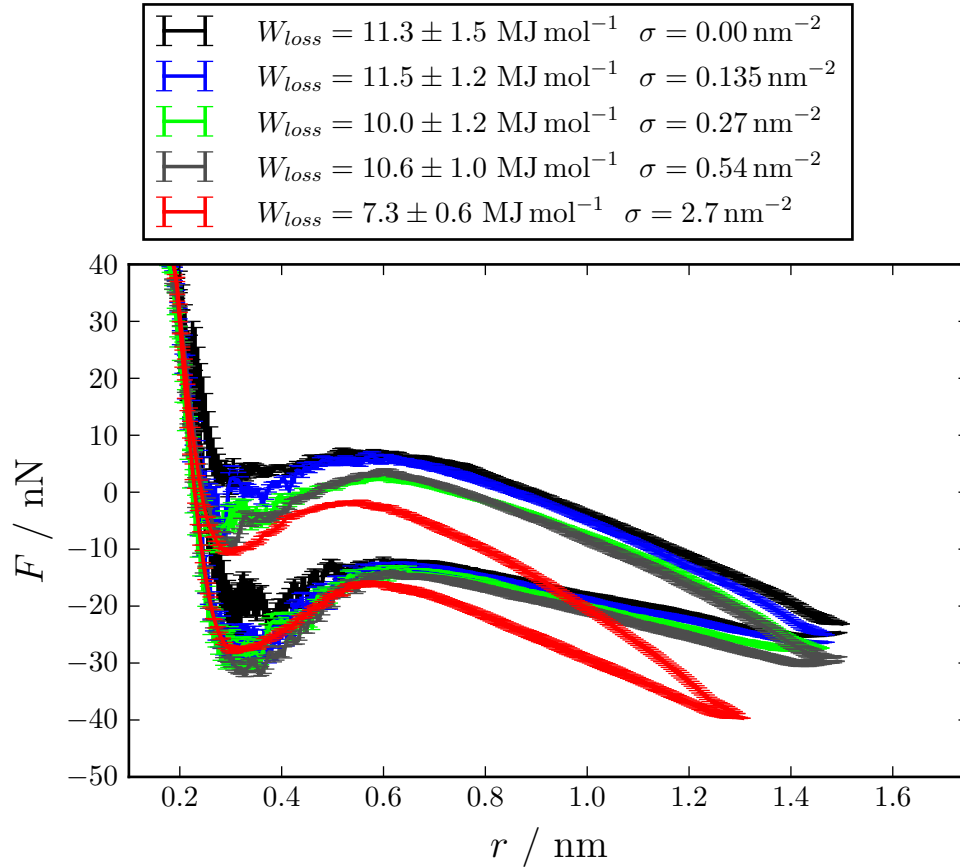


Abbildung A.6: Einfluss der Silandichte außerhalb (σ) des Kontaktbereichs auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells (sp+pp). Das untersuchte System besteht aus zwei Silica-Partikeln der Größe $D = 6.3 \text{ nm}$, die in $n_P = 75$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Der Kontaktbereich enthält keine Silane ($\sigma_\theta = 0.0 \text{ nm}^{-2}$). Das Polymer ist mit 15 phr Schwefel vernetzt und die Silane sind fest an das Polymer angebunden. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$, $u_{pull} = 2.1 \text{ nm}$ und $T = 300 \text{ K}$.

A.6 Kraftkurven – Variation der Schwefeldichte

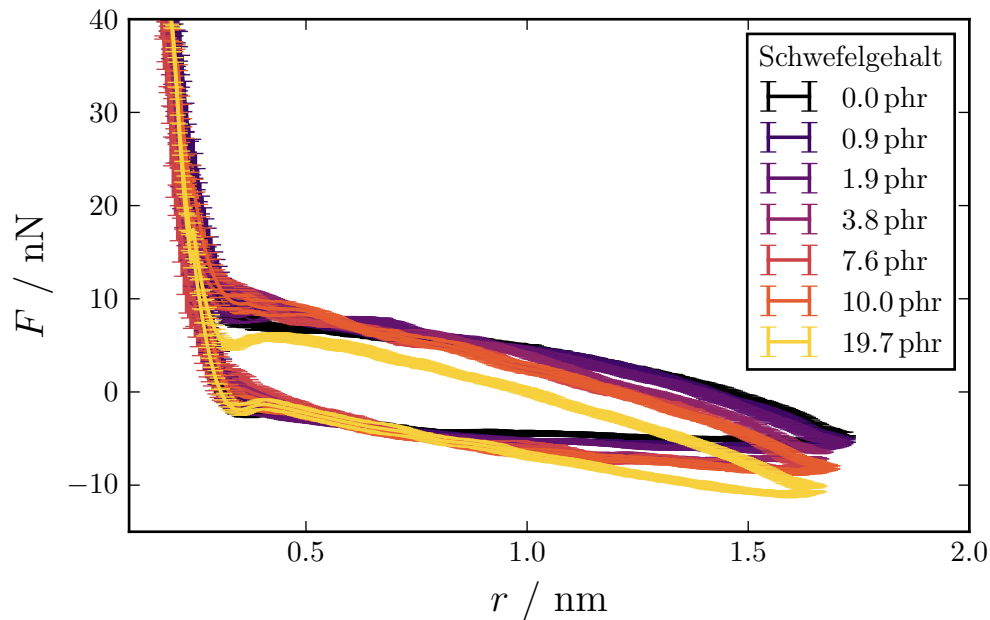


Abbildung A.7: Einfluss der Schwefeldichte auf das Kraft-Abstand-Verhalten des Kontaktmodells (pp). Das untersuchte System besteht aus zwei unsilanisierten Silica-Partikeln der Größe $D = 4.2$ nm, die in $n_P = 85$ Polyisoprenketten der Länge $n = 200$ mu eingebettet sind. Das Polymer ist mit der in der Legende angegebenen Menge an Schwefel vernetzt. Für die Kraftmessung gilt in allen Fällen $k_{pull} = 5 \cdot 10^4$ kJ mol $^{-1}$ nm $^{-2}$, $v_{pull} = 0.5 \cdot 10^{-3}$ nm ps $^{-1}$, $u_{pull} = 2.1$ nm und $T = 300$ K.

Literaturverzeichnis

- [1] Hager, J. *Modellierung dynamischer Module von Silica gefüllten Elastomeren auf der Basis molekularer Simulationen*; Doktorarbeit, 2015.
- [2] Hentschke, R.; Hager, J.; Hojdis, N. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40806, DOI: 10.1002/app.40806.
- [3] Hager, J.; Hentschke, R.; Hojdis, N. W.; Karimi-Varzaneh, H. A. *Macromolecules* **2015**, *48*, 9039–9049, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01864.
- [4] Meyer, J.; Hentschke, R.; Hager, J.; Hojdis, N. W.; Karimi-varzaneh, H. A. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6679–6689, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00947.
- [5] Meyer, J.; Hentschke, R.; Hager, J.; Hojdis, N. W.; Karimi-Varzaneh, H. A. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 11275, DOI: 10.1038/s41598-017-11728-6.
- [6] Dick, J. S. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, 2. Auflage; Hanser, 2009.
- [7] Röthemeyer, F.; Sommer, F. *Kautschuktechnologie*, 1. Auflage; Hanser: München, 2000.
- [8] Hurley, P. E. *J. Macromol. Sci., Part A* **1981**, *15*, 1279–1287, DOI: 10.1080/00222338108056785.
- [9] Die Kautschuk-Industrie 2016. 2016; https://news.wdk.de/file/public/share/public/Presseportal/EditorialContents/KI2016_Web.pdf, online; zugegriffen am 4.10.2017.
- [10] Blume, A.; Thibault-Starzyk, F. *Gummi, Fasern, Kunstst.* **2017**, *70*, 220–226.
- [11] Zhang, P.; Morris, M.; Doshi, D. *Rubber Chem. Technol.* **2016**, *89*, 79–116, DOI: 10.5254/rct.16.83805.
- [12] Boutaleb, S.; Zaïri, F.; Mesbah, A.; Naït-Abdelaziz, M.; Gloaguen, J. M.; Boukharouba, T.; Lefebvre, J. M. *Int. J. Solids Struct.* **2009**, *46*, 1716–1726, DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2008.12.011.
- [13] He, X.; Hentschke, R. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, *131*, 373–382, DOI: 10.1002/mats.201400009.
- [14] He, X.; Hentschke, R. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1777–1786, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.07.005.
- [15] Rahimi, M.; Iriarte-Carretero, I.; Ghanbari, A.; Böhm, M. C.; Müller-Plathe, F. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 305702, DOI: 10.1088/0957-4484/23/30/305702.

- [16] Pavlov, A. S.; Khalatur, P. G. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *653*, 90–95, DOI: 10.1016/j.cplett.2016.04.061.
- [17] Johnston, K.; Harmandaris, V. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5741–5750, DOI: 10.1021/ma400357r.
- [18] Maurel, G.; Goujon, F.; Schnell, B.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4817–4826, DOI: 10.1021/jp510979d.
- [19] Gavrillov, A. A.; Komarov, P. V.; Khalatur, P. G. *Macromolecules* **2015**, *48*, 206–212, DOI: 10.1021/ma502220k.
- [20] Pfaller, S.; Possart, G.; Steinmann, P.; Rahimi, M.; Müller-Plathe, F.; Böhm, M. C. *Phys. Rev. E* **2016**, *93*, 052505, DOI: 10.1103/PhysRevE.93.052505.
- [21] Choi, J.; Shin, H.; Yang, S.; Cho, M. *Comp. Struct.* **2014**, *119*, 365–376, DOI: 10.1016/j.compstruct.2014.09.014.
- [22] Vogiatzis, G. G.; Theodorou, D. N. *Arch. Comput. Meth. Eng.* **2017**, DOI: 10.1007/s11831-016-9207-y.
- [23] Zeng, Q.; A.B., Y.; Lu, G. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 191–269, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.09.002.
- [24] Hentschke, R. In *Constitutive Models for Rubber VIII*; Gil-Negrete, N., Alonso, A., Eds.; CRC Press/Balkema: Leiden, 2013; pp 299–314, DOI: 10.1201/b14964-54.
- [25] Hojdis, N. *Computersimulationen von Silica-Silan-Polymer Grenzflächen*; Doktorarbeit, 2013.
- [26] Gundlach, N.; Hentschke, R. *Polymer* **2018**, *10*, 446, DOI: 10.3390/polym10040446.
- [27] Hentschke, R.; Ballnus, C.; Meyer, J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 9229–9235, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00807.
- [28] Wrana, C. *Polymerphysik*, 1. Auflage; Springer: Berlin, 2014.
- [29] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. *Polymere: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*, 1. Auflage; Springer Spektrum, 2014; DOI: 10.1007/978-3-642-34773-3.
- [30] Abts, G. *Einführung in die Kautschuktechnologie*, 1. Auflage; Hanser, 2007.
- [31] Weast, R., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 61. Auflage; CRC PRESS INC, 1980.
- [32] Orwoll, R. A. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2. Auflage; Mark, J. E., Ed.; Springer, 2006; Chapter Densities, Coefficients of Thermal Expansion, and Compressibilities of Amorphous Polymers.
- [33] Kalkan - Sevinc, Z.; Yang, H.; Krongauz, V.; Ling, M. **2008**, Konferenz Papier: 36th NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications - “Thermal Stability of Polyisoprene Rubber by TGA“.
- [34] Schimmel, K.; Heinrich, G. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 1003–1012, DOI: 10.1007/BF00657430.
- [35] Mark, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4354–4359, DOI: 10.1021/ja00971a009.

- [36] Hadjichristidis, N.; Zhongde, X.; Fetters, L. J.; Roovers, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 743–750, DOI: 10.1002/pol.1982.180200415.
- [37] Mark, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6829–6835, DOI: 10.1021/ja01002a004.
- [38] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 5. Auflage; Springer Spektrum, 2014.
- [39] Strobl, G. R. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 1. Auflage; Springer: Berlin, 1996.
- [40] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2. Auflage; Blackwell Scientific Publications, 1997; DOI: 10.1351/goldbook.ET07547.
- [41] Yahya, Y. S. R.; Azura, A. R.; Ahmad, Z. *J. Phys. Sci.* **2011**, *22*, 1–14, DOI: 10.13140/RG.2.1.1419.5683.
- [42] Morrison, N. J.; Porter, M. *Rubber Chemistry and Technology* **1984**, *57*, 63–85, DOI: 10.5254/1.3536002.
- [43] Cinaralp, F.; Zullo, L. Reinforcing Filler In the Rubber Industry: Assessment as potential nanomaterials with a focus on tyres. 2012; <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/201201-etrma-fact-sheet---carbon-black-and-silica-2.pdf>, online; zugegriffen am 11.12.2017.
- [44] Zhuravlev, L. T. *Colloids Surf., A* **2000**, *173*, 1–38, DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [45] Hewitt, N.; Ciullo, P. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers: Theory and Practice (Plastics Design Library)*, 1. Auflage; Elsevier, 2007.
- [46] Montes, H.; Chausse, T.; Papon, A.; Lequeux, F.; Guy, L. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2010**, *31*, 263–268, DOI: 10.1140/epje/i2010-10570-x.
- [47] Hagita, K.; Morita, H.; Takano, H. *Polymer* **2016**, *99*, 368–375, DOI: 10.1016/j.polymer.2016.07.030.
- [48] Chao, H.; Riggelman, R. A. *Polymer* **2013**, *54*, 5222–5229, DOI: 10.1016/j.polymer.2013.07.018.
- [49] Cheng, S.; Xie, S.-J.; Carrillo, J.-M. Y.; Carroll, B.; Martin, H.; Cao, P.-F.; Dadmun, M. D.; Sumpter, B. G.; Novikov, V. N.; Schweizer, K. S.; Sokolov, A. P. **2017**, DOI: 10.1021/acsnano.6b07172.
- [50] Moll, J.; Kumar, S. K.; Snijkers, F.; Vlassopoulos, D.; Rungta, A.; Benicewicz, B. C.; Gomez, E.; Ilavsky, J.; Colby, R. H. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 1051–1055, DOI: 10.1021/mz400447k.
- [51] Kumar, S.; Jouault, N. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3199–3214, DOI: 10.1021/ma4001385.
- [52] Baeza, G. P.; Genix, A.-c.; Degrandcourt, C.; Petitjean, L.; Schweins, R.; Couty, M.; Oberdisse, J. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6621–6633, DOI: 10.1021/ma401016d.
- [53] Plueddemann, E. P. *Silane Coupling Agents*, 1. Auflage; Springer, 1982.

- [54] Vilgis, T. A.; Heinrich, G.; Klüppel, M. *Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications*, 1. Auflage; Cambridge University Press, 2009.
- [55] Vilmin, F.; Bottero, I.; Travert, A.; Malicki, N.; Gaboriaud, F.; Trivella, A.; Thibault-Starzyk, F. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4056–4071, DOI: 10.1021/jp408600h.
- [56] Cichomski, E.; Blume, A.; Dierkes, W. K.; Noordermeer, J. W.; Tolpekina, T. V.; Schultz, S. *Kautsch., Gummi, Kunstst.* **2015**, *68*, 38–45.
- [57] Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **2003**, *25*, DOI: 10.1002/anie.198602361.
- [58] Görl, U.; Hunsche, A. *J. Soc. Rubber Ind., Jpn.* **1998**, *9*, 549–561, DOI: 10.2324/gomu.71.549.
- [59] Landau, L.; Lifschitz, E. *Elastizitätstheorie - Lehrbuch der Theoretischen Physik*, 7. Auflage; Akademie Verlag, 1991.
- [60] Macosko, C. W. *RHEOLOGY Principles, Measurements and Applications*; VCH Publishers, 1994.
- [61] Santangelo, P.; Roland, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3715–3719, DOI: 10.1021/ma971663c.
- [62] Auhl, D.; Ramirez, J.; Likhtman, A. E.; Chambon, P.; Fernyhough, C. *J. Rheol.* **2008**, *52*, 801, DOI: 10.1122/1.2890780.
- [63] Angell, C. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 863–871, DOI: 10.1016/0022-3697(88)90002-9.
- [64] Klüppel, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 035104, DOI: 10.1088/0953-8984/21/3/035104.
- [65] Persson, B. N.; Lorenz, B.; Pyckhout-Hintzen, W. *Polymer (United Kingdom)* **2014**, *55*, 565–571, DOI: 10.1016/j.polymer.2013.12.033.
- [66] Havriliak, S.; Negami, S. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1966**, *14*, 99–117, DOI: 10.1002/polc.5070140111.
- [67] Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341, DOI: 10.1063/1.1750906.
- [68] Payne, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, *6*, 368–372, DOI: 10.1002/app.1962.070062115.
- [69] Payne, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7*, 873–885, DOI: 10.1002/app.1963.070070307.
- [70] Payne, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, *8*, 2661–2686, DOI: 10.1002/app.1964.070080614.
- [71] Clément, F.; Bokobza, L.; Monnerie, L. *Rubber Chem. Technol.* **2005**, *78*, 232–244, DOI: 10.5254/1.3547880.
- [72] Huang, Y.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 1390–1398, DOI: 10.1002/polb.

- [73] Hentschke, R. *eXPRESS Polym. Lett.* **2017**, *11*, 278–292, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.28.
- [74] Einstein, A. *Ann. d. Phys.* **1911**, *34*, 591, “Transport characteristics of suspension“.
- [75] Smallwood, H. M. *J. of Appl. Phys.* **1944**, *15*, 758, DOI: 10.1063/1.1707385.
- [76] Klüppel, M.; Schuster, R. H.; Heinrich, G. *Rubber Chemistry and Technology* **1997**, *70*, 243–255, DOI: 10.5254/1.3538429.
- [77] Maier, P.; Göritz, D. *Kautsch., Gummi, Kunstst.* **1996**, *49*, “Molecular Interpretation on the Payne Effect“.
- [78] Kraus, G., Ed. *Reinforcement of Elastomers*, 1. Auflage; Wiley, 1965.
- [79] Heinrich, G.; Klüppel, M. *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*; Advances in Polymer Science April 2002; Springer Berlin Heidelberg, 2002; Vol. 160; pp 1–44, DOI: 10.1007/3-540-45362-8.
- [80] Stöckelhuber, K. W.; Svistkov, A. S.; Pelevin, A. G.; Heinrich, G. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4366–4381, DOI: 10.1021/ma1026077.
- [81] Wang, M.-J. *Rubber Chem. Technol.* **1998**, *71*, 520–589, DOI: 10.5254/1.3538492.
- [82] Futamura, S.; Goldstein, A. A. *Rubber Chem. Technol.* **2016**, 1–21, DOI: 10.5254/rct.15.84853.
- [83] Fermi, E.; Pasta, J.; Ulam, S.; Tsingou, M. *Studies of nonlinear problems*; 1955.
- [84] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. **21959**, *459*, DOI: 10.1063/1.1730376.
- [85] Rahman, A. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 405–411, DOI: 10.1103/PhysRev.136.A405.
- [86] Allen, M. P.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*, 1. Auflage; Clarendon Press: Oxford, 1989.
- [87] van der Spoel; E. Lindahl; B. Hess; das GROMACS Entwicklungsteam, M. A. D. GROMACS User Manual version 5.1. 2015; www.gromacs.org, online; zugegriffen am 4.10.2017.
- [88] Hentschke, R. Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern. 2004; <http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/>, online; zugegriffen am 4.10.2017.
- [89] Meyer, J. *Ein coarse-grained Modell für die Simulation dynamisch-mechanischer Eigenschaften gefüllter Elastomernetzwerke*; Masterarbeit, 2014.
- [90] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*, 5. Auflage; Springer Spektrum, 2016.
- [91] Hess, B.; Kutzner, C.; Van Der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447, DOI: 10.1021/ct700301q.
- [92] Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. *SoftwareX* **2015**, *1-2*, 19–25, DOI: 10.1016/j.softx.2015.06.001.
- [93] Hentschke, R. *Thermodynamics: For Physicists, Chemists and Materials Scientists*, 1. Auflage; Springer, 2013.

- [94] Demtröder, W. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme (Springer-Lehrbuch) (German Edition)*; Springer Spektrum, 2015.
- [95] Hentschke, R. *Classical Mechanics: Including an Introduction to the Theory of Elasticity*, 1. Auflage; Springer, 2016.
- [96] Buckingham, R. A. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1938**, *168*, 264–283, DOI: 10.1098/rspa.1938.0173.
- [97] Jackson, J.; Witte, C.; Muller, K. *Klassische Elektrodynamik*, 5. Auflage; Walter de Gruyter, 2006.
- [98] Kittel, C.; Hunklinger, S. *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage; Oldenbourg Verlag: München, 2013.
- [99] Ewald, P. P. *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* **1921**, *369*, 253–287, DOI: 10.1002/andp.19213690304.
- [100] Rappe, A. K.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3358–3363, DOI: 10.1021/j100161a070.
- [101] Duin, A. C. T. V.; Dasgupta, S.; Lorant, F. **2001**, 9396–9409, DOI: 10.1021/jp004368u.
- [102] Verlet, L. *Phys. Rev* **1967**, *159*, 98, DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
- [103] Berendsen, H. J.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 43–56, DOI: 10.1016/0010-4655(95)00042-E.
- [104] Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Model* **2001**, *7*, 306–317, DOI: 10.1007/s008940100045.
- [105] Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701–1718, DOI: 10.1002/jcc.20291.
- [106] Pronk, S.; Páll, S.; Schulz, R.; Larsson, P.; Bjelkmar, P.; Apostolov, R.; Shirts, M. R.; Smith, J. C.; Kasson, P. M.; Van Der Spoel, D.; Hess, B.; Lindahl, E. *Bioinformatics* **2013**, *29*, 845–854, DOI: 10.1093/bioinformatics/btt055.
- [107] Páll, S.; Abraham, M. J.; Kutzner, C.; Hess, B.; Lindahl, E. In *Solving Software Challenges for Exascale: International Conference on Exascale Applications and Software, EASC 2014, Stockholm, Sweden, April 2-3, 2014, Revised Selected Papers*; Markidis, S., Laure, E., Eds.; Springer International Publishing, 2015; pp 3–27, DOI: 10.1007/978-3-319-15976-8_1.
- [108] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1959**, 459–466, DOI: 10.1063/1.1730376.
- [109] LAMMPS. <http://lammps.sandia.gov>, online; zugegriffen am 24.10.2017.
- [110] Python. <https://www.python.org/>, online; zugegriffen am 24.10.2017.
- [111] Whitby, G. S.; Simmons, H. E. *Ind. Eng. Chem.* **1925**, *17*, 931–935, DOI: 10.1021/ie50189a021.
- [112] Hamaker, H. *Physica* **1937**, *4*, 1058–1072, DOI: 10.1016/S0031-8914(37)80203-7.

- [113] Binnig, G.; Quate, C. F. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933, DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [114] Gady, B.; Schleef, D.; Reifenberger, R.; Rimai, D. S. *J. Adhesion* **1998**, *67*, 291–305, DOI: 10.1080/00218469808011113.
- [115] Schwarz, U. *Physik der Zelladhäsion*. 2015; <http://www.thphys.uni-heidelberg.de/~biophys/PDF/PJ2015.pdf>, online; zugegriffen am 11.12.2017.
- [116] Harmandaris, V. A.; Doxastakis, M. *J. Phys. Chem.* **2002**, 436–446, DOI: 10.1063/1.1416872.
- [117] Smith, G.; Paul, W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1200–1208, DOI: 10.1021/jp9730858.
- [118] Doxastakis, M.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11339–11351, DOI: 10.1063/1.1416490.
- [119] Perez, M.; Lame, O.; Leonforte, F.; Barrat, J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 234904, DOI: 10.1063/1.2936839.
- [120] Engelmann, S.; Meyer, J.; Hentschke, R. *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 054110, DOI: 10.1103/PhysRevB.96.054110.
- [121] Faller, R.; Reith, D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5406–5414, DOI: 10.1021/ma025877s.
- [122] Nemoto, N.; Moriwaki, M.; Odani, H.; Kurata, M. *Changes* **1971**, *4*, 5–9, DOI: 10.1021/ma60029a021.
- [123] Thermal properties of Natural Rubber. <http://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/elastomers/material-properties-of-natural-rubber-polyisoprene-ir.html>, online; zugegriffen am: 30.11.2015.
- [124] Fleischer, G.; Appel, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7281–7283, DOI: 10.1021/Ma00125a036.
- [125] Von Meerwall, E.; Grigsby, J.; Tomich, D.; Van Antwerp, R. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 1037–1053, DOI: 10.1002/pol.1982.180200612.
- [126] Errenst, M. *Konformationsanalyse von Polyisopren mittels der Transfermatrix-/RIS-Methode*; Bachelorarbeit, 2013.
- [127] Guseva, D. V.; Komarov, P. V.; Lyulin, A. V. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, 473–485, DOI: 10.1002/polb.23928.
- [128] Meyer, J. *Großkanonische Monte-Carlo-Simulation von TIP4P/2005 Wasser auf beta-Cristobalit*; Bachelorarbeit, 2012.
- [129] Komarov, P. V.; Chiu, Y.-T.; Chen, S.-M.; Khalatur, P. G.; Reineker, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8104–8113, DOI: 10.1021/ma070702+.
- [130] Gavrilov, A. A.; Komarov, P.; Khalatur, P. G. *Macromolecules* **2015**, *48*, 206–212, DOI: 10.1021/ma502220k.
- [131] Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 1–17, DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.

- [132] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10039.
- [133] Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [134] Weiner, S. J.; Kollman, P. a.; Nguyen, D. T.; Case, D. a. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 230–252, DOI: 10.1002/jcc.540070216.
- [135] Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657–1666, DOI: 10.1021/ja00214a001.
- [136] Schuler, L. D.; Daura, X.; Van Gunsteren, W. F. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1205–1218, DOI: 10.1002/jcc.1078.
- [137] Gehrke, S.; Alznauer, H. T.; Karimi-varzaneh, H. A. **2017**, *147*, 214703, DOI: 10.1063/1.5001574.
- [138] McPherson, A. T. *Bur. Stand. (U. S.), Sci. Pap.* **1927**, *22*, 385–397.
- [139] Yang, S. Y.; Liu, L.; Jia, Z. X.; Fu, W. W.; Jia, D. M.; Luo, Y. F. *eXPRESS Polym. Lett.* **2014**, *8*, 425–435, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.46.
- [140] Brown, D.; Mélé P.; Marceau, S.; Albérola, N. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1395–1406, DOI: 10.1021/ma020951s.
- [141] Guseva, D. V.; Komarov, P. V.; Lyulin, A. V. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 114903, DOI: 10.1063/1.4868231.
- [142] Roder, A.; Kob, W.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7602–7614, DOI: 10.1063/1.1360257.
- [143] Nodoro, T. V. M.; Böhm, M. C.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 171–179, DOI: 10.1021/ma2020613.
- [144] Peri, J. B.; Hensley, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *2*, 44, DOI: 10.1021/j100854a041.
- [145] Emami, F. S.; Puddu, V.; Berry, R. J.; Varshney, V.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C.; Heinz, H. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2647–2658, DOI: 10.1021/cm500365c.
- [146] Heinz, H.; Suter, U. W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18341–18352, DOI: 10.1021/jp048142t.
- [147] Cygan, R. T.; Liang, J.-J.; Kalinichev, A. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1255–1266, DOI: 10.1021/jp0363287.
- [148] Lorenz, C. D.; Crozier, P. S.; Anderson, J. A.; Travesset, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10222–10232, DOI: 10.1021/jp711510k.
- [149] Leroch, S.; Wendland, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26247–26261, DOI: 10.1021/jp302428b.
- [150] Ballnus, C. *Adsorptionsenergieverteilungen kleiner polarer und nicht-polarer Moleküle auf SiO₂-Nanopartikeln*; Masterarbeit, 2015.
- [151] Sharma, P.; Roy, S.; Karimi-Varzaneh, H. A. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 1367–1379, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10789.

- [152] Luginsland, H. *A Review on the Chemistry and the Reinforcement of the Silica Silane Filler System for Rubber Applications*, 1. Auflage; Shaker: Aachen, 2002.
- [153] Meschede, D. *Gerthsen Physik*, 23. Auflage; Springer Spektrum, 2015; DOI: 10.1007/3-540-29973-4.
- [154] Fragiadakis, D.; Bokobza, L.; Pissis, P. *Polymer* **2011**, *52*, 3175–3182, DOI: 10.1016/j.polymer.2011.04.045.
- [155] Hernandez, M.; Ezquerro, T. A.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1070–1075, DOI: 10.1021/ma202325k.
- [156] Abou Elfadl, A.; Kahlau, R.; Herrmann, A.; Novikov, V. N.; Rössler, E. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3340–3351, DOI: 10.1021/ma902564b.
- [157] Gotro, J. T.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2767–2775, DOI: Doi 10.1021/Ma00142a058.
- [158] Boese, D.; Kremer, F. *Macromolecules* **1990**, *23*, 829–835, DOI: 10.1021/ma00205a023.
- [159] Kilian, H.-G. *Phys.Bl.* **1979**, *35*, 642–654, DOI: 10.1002/phbl.19790351216.
- [160] Anthony, R. L.; Caston, R.; Guth, E. *The Journal of Physical Chemistry* **1941**, *46*, 826–840, DOI: 10.1021/j150422a005.
- [161] Waheed, Q.; Edholm, O. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2903–2909, DOI: 10.1021/ct2003034.
- [162] Blasco, E.; Sims, M. B.; Goldmann, A. S.; Sumerlin, B. S.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5215–5252, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00465.
- [163] Ghanbari, A.; Rahimi, M.; Dehghany, J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25069–25076, DOI: 10.1021/jp407109r.
- [164] Ghanbari, A.; Nodoro, T. V. M.; Leroy, F.; Rahimi, M.; Böhm, M. C.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 572–584, DOI: 10.1021/ma202044e.
- [165] Voyiatzis, E.; Rahimi, M.; Müller-Plathe, F.; Böhm, M. C. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7878–7889, DOI: 10.1021/ma500556q.
- [166] Marcadon, V.; Brown, D.; Hervé, E.; Mélé, P.; Albérola, N. D.; Zaoui, A. *Comput. Mater. Sci.* **2013**, *79*, 495–505, DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.07.002.
- [167] Tsai, J.-L.; Tzeng, S.-H. *J. Compos. Mater.* **2008**, *42*, 2345–2361, DOI: 10.1177/0021998308095503.
- [168] Komarov, P. V.; Mikhailov, I. V.; Chiu, Y. T.; Chen, S. M.; Khalatur, P. G. *Macromol. Theory Simul.* **2013**, *22*, 187–197, DOI: 10.1002/mats.201200063.
- [169] Wang, Z.; Lv, Q.; Chen, S.; Li, C.; Sun, S.; Hu, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 7499–7508, DOI: 10.1021/acsami.5b11810.
- [170] Eslami, H.; Rahimi, M.; Mu, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8680–8692, DOI: 10.1021/ma401443v.
- [171] Herasati, S.; Zhang, L.; Ruan, H. *Int. J. Solids Struct.* **2014**, *51*, 1781–1791, DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2014.01.019.

- [172] Eslami, H.; Müller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5249–5257, DOI: 10.1021/jp400142h.
- [173] Butt, H. J.; Duran, H.; Egger, W.; Faupel, F.; Harmandaris, V.; Harms, S.; Johnston, K.; Kremer, K.; Lin, F. Y.; Lue, L.; Ohrt, C.; Raetzke, K.; Ravelli, L.; Steffen, W.; Vianna, S. D. B. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8459–8465, DOI: 10.1021/ma501747j.
- [174] Shin, H.; Yang, S.; Chang, S.; Yu, S.; Cho, M. *Polymer* **2013**, *54*, 1543–1554, DOI: 10.1016/j.polymer.2013.01.020.
- [175] Hudzinsky, D.; Lyulin, A. V.; Baljon, A. R. C.; Balabaev, N. K.; Michels, M. A. J. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2299–2310, DOI: 10.1021/ma102567s.
- [176] Li, Y.; Kröger, M.; Liu, W. K. *Soft matter* **2014**, *10*, 1723–37, DOI: 10.1039/c3sm51564h.
- [177] Bitsanis, I.; Hadziioannou, G. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3827, DOI: 10.1063/1.457840.
- [178] Starr, F. W.; Schröder, T. B.; Glotzer, S. C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4481–4492, DOI: 10.1021/ma010626p.
- [179] Davris, T.; Mermet-Guyennet, M. R. B.; Bonn, D.; Lyulin, A. V. *Macromolecules* **2016**, acs.macromol.6b00844, DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00844.
- [180] Karatrantos, A.; Clarke, N.; Kröger, M. *Polymer Reviews* **2016**, *3724*, DOI: 10.1080/15583724.2015.1090450.
- [181] Watts, C.; Davies, E. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *66*, 80–85, DOI: 10.1039/TF9706600080.
- [182] Phillips, J. C. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1133–1207, DOI: 10.1088/0034-4885/59/9/003.

-
- A**
- Abschneideradius 54, 56, 75, 146
 - Adhäsion 17
 - Adsorption
 - Energie 160
 - Monomere 155
 - Polyisopren 158
 - Silanstudie 158
 - Temperaturstudie 160
 - Variation Partikelgröße 161
 - Adsorptionsschicht 159
 - Agglomerat 3, 16
 - Aggregat 3, 16, 68
 - Alder, B. J. 39
 - α -Mode *siehe* Segment-Mode
 - AMBER 87
 - Anbindung
 - Polymer-Silan 19, 61, 100, 118
 - Silan-Silica 17, 61, 100, 101
 - Außenbereich 158
 - Aufbau System 81, 182
- B**
- Barostat 41, 44, 82, 148
 - Berendsen 44
 - β -Cristobalit 16, 95, 96
 - Bindung
 - kovalente 13, 17, 51, 74, 83
 - molekulare 37
 - Bindungslänge 73, 84, 88
 - Bindungswinkel 51, 88
 - Bound-Rubber-Modell 34
 - Bulk 93
 - Butadien-Kautschuk, BR 70
- C**
- Carbon-Black 2, 33, 35
 - charakteristisches Verhältnis 13, 78
 - chemische Modifikationen *siehe* Kontaktmodel
 - chemische Reaktion 13, 14, 19
 - Simulation 51, 125
 - cis 11, 53, 70, 74, 79
 - Cluster-Cluster-Aggregation-Modell 34
 - Coarse-Grained
 - Modell 46, 175
 - Simulation 3
 - Cole-Cole-Funktion 32, 125, 137
 - Constraints 53, 74
 - Coulomb-Integral 50, 51
 - Coulombsches-Gesetz .. *siehe* Wechselwirkung
 - Coulomb
- D**
- Deformation *siehe* Dehnung
 - Degradation 12, 15, 125
 - Dehnung 21, 28, 140, 142
 - Dehnungsamplitude 34, 142, *siehe auch*
 - Kraftmesser Bewegungsamplitude
 - makroskopische 142
 - Dehnungszyklus 22, 62
 - dielektrische Spektroskopie 32
 - Diffusionskoeffizient 73, 76, 165
 - Dipolmoment 48
 - Monomer 32, 150
 - Dispersionskorrektur 54, 74
 - Dissipation *siehe* Verlust
 - Drehmoment 23, 28
 - Dunlop, J. 2
 - Durchmesser *siehe* Silica-Partikel
 - dynamisch-mechanische Analyse, DMA ... 20,
 - 59, 140, 148
- E**
- Eigenfrequenz 46
 - Einheitszelle 49, 96
 - Einstein, A. 33
 - Eisgriff 36
 - Elastizität 14
 - Elastomer 3, 13, 30
 - Elektronenorbital 50

- End-zu-End
 Abstand 90
 Vektor 12, 36
- Energie *siehe auch* Verlust
 irreversibel 23
 reversibel 23
- Energieminimierung 40, 74
- Ensemble-Mittelwert 41
- Entropie 60, 131
- Ethanol-Gruppe 17
- Ethoxygruppe 17
- Ewald-Summation 49, 51
 Particle Mesh Ewald 49, 51
- F**
- Fällung 16
- Fänger 72
- Füllstoffkontakt, Füllstoff-Füllstoff-Kontakt 3,
 5, 34, 36, 60, 140
- Füllstoffnetzwerk 3, 34, 60, 128, 140
- Füllstoffpfad 37
- Füllstoffstrang 3, 61
- Federkonstante *siehe* Kraftmesser Stärke
- Federkraft 61
- Federpotential 57, 60
- Fermi, E. 39
- Finite Elemente Methode 3
- Flammenhydrolyse 16
- Fourier-Raum 49
- Fouriertransformation 22
- Freeze Groups 53
- Funktionalisierung 150
- G**
- Göritz, D. 34
- Glasübergang 30, 31, 35, 128, 138
 Temperatur 31
- Glasschicht, Glassy Layer 34
- Glaszustand 30
- Gleichgewicht
 thermisches 103, 154
- Gleichgewichtsabstand 61
- Gleichgewichtslage 51
- Goodyear, C. 2
- Grenzschicht *siehe* Zwischenphase
- GROMACS 40, 59, 64, 168
- GROMOS 87
- Gummi *siehe auch* Elastomer, *siehe auch*
 Naturkautschuk, 2
- Guttapercha 11, 13
- Gyrationsradius 13, 157
- H**
- Hamiltonfunktion 41
- Hancock, T. 2
- Harmandaris, V. 70
- harmonisches Potential 46, 51, 53, 60, 68
- Havriliak-Negami-Gleichung 32
- Hentschke, R. 36
- Hooksches Gesetz 23
- Hufeisenform 18, 100
- hydrodynamische Verstärkung 33, 167
- hydrophil 15
- Hydroxylgruppe 15–17, 96
 Dichte 17, 95, 97
- Hysterese .. 63, 113, 121, 129, 148, *siehe auch*
 Verlust
 viskose 9, 122, 131
- I**
- ideales Gasgesetz 44
- Infarot, IR 15, 18, 95, 99
- Interphase *siehe* Zwischenphase
- Isopren 70, 88
 Dichte 12
- Isotropie 82
- J**
- Jump-in-Jump-out-Modell .. 68, 115, 120, 132
- Jump-Verlust 134, 136, 138
- K**
- Kernspinresonanz, NMR 15, 18, 78
- kinetische Energie 42
- Klüppel, M. 32, 34
- Kohäsion 42
- Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion 164
- Konfigurationsisomer 53
- Kontaktbereich 110, 121
- Kontaktfläche *siehe* Kontaktbereich
- Kontaktmodell 5, 6, 21, 37, 56, 60, 68, 82, 105
 Abschneideradius 146
 Barostat 148
 chemische Modifikationen 113, 115
 Kontakt gefüllt 118
 Kontakt ungefüllt 113
 Einordnung 144
 Funktionalisierung 151
 Modulberechnung 140, 144
 Referenzsystem 113
 Steifigkeit Silane 149
 Temperaturstudie 123, 131
 Thermostat 146
 Variation Federstärke 134
 Variation Partikelgröße 129
 Variation Wasserstoffmasse 145
- Kontaktmodell (Vakuum) 106
 Silanstudie 109, 111
- Kontaktwinkel 110
- Korrelationsfunktion
 Dipol 151
- Kraftfeld 47, 51, 177
 modifiziert 149
- Kraftkurve
 abstoßender Anteil 107, 112, 130

- charakteristisches Minimum 63, 106, 108,
 112, 132, 153
 rücktreibende Kraft .. 116, 117, 121, 123,
 152
 Richtungsabhängigkeit 63, 108, 113
 Ruhelage 59, 68, 80, 112, 118, 142
 Schleife 68, 69, 115
 Symmetrisierung 142, 143
 Umkehrpunkt 153, 154
 Kraftmesser 56, 58, 60
 Bewegungsamplitude 58, 62, 122, 136
 Frequenz 124
 Geschwindigkeit 59, 60
 Kraftamplitude 59
 Messrichtung 62
 periodische Bewegung 59
 Stärke 58, 61, 134
 Kraftmessung
 Öffnen 62
 Auswertung 61, 63
 eingeschlossenes Polymer ... 63, 123, 130
 experimentelle 21
 Frequenz 124
 Gleichgewicht 59
 NPT 148
 NVE 146
 Schließen 62
 simulative 6, 56
 zyklische 58
 Kraus, G. 34
 Kriechtest 20
 Kugelschalenbreite 163, 167, 169
 Kuhn-Länge 13
L
 Ladungsverteilung 50
 LAMMPS 65
 Leap-Frog-Verlet-Algorithmus 40
 Lennard-Jones-Fluid 54
 Linked-Cell-Verfahren 54
M
 Maier, P.G. 34
 Maier-Göritz-Modell 34
 Masse
 Punktteilchen 40, 46
 Masterkurve 31, 32
 Messgeometrie
 bikonische 23
 lineare 21
 Messzyklus *siehe* Dehnungszyklus
 Methode des Ladungsgleichgewichts 99
 Minimum-Image-Konvention 56
 Mischprozess 1
 Molekulardynamik Simulation 3, 40, 64
 monodispers 12, 72
 Monomer 70
 Dichte 73
 löschen 72
 Monomer units, μ 13
 Morphologiegenerator 5
 Multiscale Simulation 3
N
 Nachbarschaftsliste 54
 Nassgriff 15, 23, 36
 Naturkautschuk 2, 12, *siehe auch* Polyisopren
 Netzknoten ... *siehe auch* Schefelbrücke, *siehe*
auch Vernetzung
 Abstand 90
 chemische 13
 physikalische 13
 Netzwerkstrang *siehe* Füllstoffstrang
 Newtonsche Bewegungsgleichungen 40
 Normal-Mode *siehe* Terminal-Moden
 NPT 41
 NVE 41
 NVT 41
O
 Oberfläche 95, 97, 106
 Krümmung 161
 spezifische 17
 Offenes Polymerende (Dangling end) 87
 OH-Gruppe *siehe* Hydroxylgruppe
 OPLS 87
P
 Partikelsprung 9, 68, 132
 parts per hundred rubber, phr 19
 Pauli-Prinzip 48
 Payne, R. 33
 Payne-Effekt 33, 68
 amplitudenabhängig 33, 34
 temperaturabhängig 35
 periodische Randbedingungen 49, 55, 85
 Periodizität 21
 Persson, B. 32
 Pfadintegral 63
 Phasenübergang 30
 Phasenfaktor 21, 140
 Plateaumodul 12, 30
 Polybutadien 70
 polydispers 12, 72
 Polyisopren 5, 11, 13, 14, 29, 70, 74
 Dichte 12, 72, 75, 80
 Kraftfeld 177
 Molekulargewicht 19, 76, 78, 127
 radiale Dichte 158
 Polymer
 Dynamik 163
 Molekulargewicht 30
 Polymerisation 12, 61, 70, 80, 155
 zweiseitige 74
 Potential *siehe* Wechselwirkung

- pp15, 82, 113
 Primärpartikel 3, 16, 68
 Punktladung 49–51
 Python 65
- Q**
 quantenmechanische Simulation 88
- R**
 radiale Verteilungsfunktion 84, 91
 Radical-Like-Polymerization 70
 Rahman, A.39
 Referenzsystem *siehe auch* Kontaktmodell
 Referenzsystem
 Funktionalisierung155
 Reibungskraft122
 Reifenmischung 1
 Relaxation
 Monomer152
 Polyisopren 163
 Relaxationsmode 30, 31, 126
 Relaxationstest 20
 Relaxationszeit
 Monomer165
 Silanstudie 164
 Variation der Partikelgröße 166
 Restraints53
 Rollwiderstand ... 2, 15, 23, 36, 128, 138, 150
- S**
 Satz von Gauß 43
 Scaling-Modell 5, 36, 140, 144
 Schermodul 23, 27
 Schwefel 14
 Dichte14, 89, 91, 94
 Kraftfeld 83, 87, 177
 Molekulargewicht 19
 Studie 90
 Verteilung 84
 Verteilung entlang der Polymere .. 86, 93
 Schwefelbrücke 14, 61, 83, 89, *siehe auch*
 Netzknotten
 Schwerpunkt ... 77, *siehe auch* Silica-Partikel
 Segment-Mode 30–32, 35, 126, 167
 Shift-Faktor 31
 Silan 6, 17, 100, *siehe auch* TESPT
 Abschirmung 159
 Anzahl 128
 Dichte 18, 100, 112, 113, 117
 Dichtestudie102
 effektive Dichte111
 Kraftfeld 100, 177
 Ladung 101
 Steifigkeit 149
 Verteilung 102, 109, 112, 113
 Silanisierung *siehe* Anbindung Silan-Silica
 Silanolgruppe2, 15
 geminale 15
 vicinale15
 Silanolgruppen96
 Silica 3
 Aerosil 34
 amorphes15
 Dichte17
 gefälltes 17
 planares98
 pyrogenes 17
 Technologie 2, 15
 Silica-Partikel 5, 15, 50, 80, 91, 95
 Aufbau96
 Durchmesser ... 62, 90, 96, 106, 128, 129
 Einflussreichweite 159, 162, 167, 169
 Kraftfeld97, 98, 177
 Ladung 95, 98
 Oberfläche 95, 97, 106, 158
 rotierte106
 Schwerpunkt 62
 Siliziumdioxid *siehe* Silica
 Siloxangruppe15
 Simulation
 Atom40
 Partikel 40
 Punktteilchen 39, 40, 56, 59
 Teilchen 40
 Simulationsdauer 46, 67, 76
 Simulationsvolumen 44, 56, 85, 167
 Smallwood, H. M.33
 sp 19, 82, 113
 Spannung21, 28, 140, 143
 Spannungstensor 23, 168
 Wechselwirkung 168
 Speichermodul ... 14, 22, 29, 33, 138, 140, 144
 Startgeschwindigkeit 60
 Startkonfiguration 40, 67, 153
 Steepest-Decent-Methode 40
 Styrol-Butadien-Kautschuk, SBR .. 12, 34, 35
 Synthesekautschuk 2
- T**
 tan(δ) 23, 35, 138
 Temperatur-Frequenz-Äquivalenz ... 124, 128,
 137, *siehe auch*
 Williams-Landel-Ferry-Gleichung
 Temperaturanstieg147
 Terminal-Mode 30, 32, 126
 TESPT 17, 100, *siehe auch* Silan
 thermischer Ausdehnungskoeffizient 75
 thermoelastische Inversion 131, 136
 Thermostat 41, 44, 146
 Berendsen 44
 Torsion 23, 28
 Torsionswinkel 89, 168
 integrierte Abweichung vom Bulk 168
 Torsionswinkelpotential
 harmonisches51

- periodisches 52
 Ryckaert-Bellemans 52
 trans 11, 53, 74, 79
- U**
- UFF 87
 United-Atom-Modell 46, 70, 87, 100
- V**
- Valenzelektron 50
 Valenzen 95, 96
 Van-der-Waals-Schleife 68
 verallgemeinerter Gleichverteilungssatz 41
 Verlet-Liste *siehe* Nachbarschaftsliste
 Verlust 5, 63, *siehe auch* Hysterese
 Energie 22, 26–28, 69, 126, 146
 Sprung 134, 136, 138, 150
 viskoser 116, 118, 122, 127, 134, 138, 150,
 169
 Verlustkurve 125, 136, 137
 Verlustmechanismus . 5, 68, 69, 113, 134, 136,
 138
 Verlustmodul 14, 22, 29, 37, 126, 138, 140, 144
 Vernetzung ... *siehe* Vulkanisation, *siehe auch*
 Netzknotten
 chemische 30
 physikalische 30
 Vernetzungsdichte *siehe* Dichte Schwefel
 Vernetzungspunkte *siehe* Schefelbrücke
 Verschlaufungslänge 127
 Verzerrungstensor 23
 Virial 42
 virtuelles Partikel 56, 58, *siehe auch*
 Kraftmesser
 Viskosität 14, 121, 123
 Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung 31
 voll vernetztes System 122, 129
 Vulkanisation 6, 14, 61, 83, 100, 122, 153
- W**
- Wärme 146
 Fluss 148
 Wärmekapazität 147
 Wainwright, T. E 39
 Wassermoleküle
 adsorbierte 15, 96
 Wasserstoff
 Beweglichkeit 96
 Molekulargewicht 97, 145
 Wasserstoffbrückenbindung 15, 37, 68, 95
 Wechselwirkung 47, 54
 1-4 53
 bindende 47, 51
 Buckingham 48
 Coulomb 49, 51, 108, 146
 Dispersions *siehe*
 Van-der-Waals-Wechselwirkung
 elektrostatische 49
 entropische 60
 gebundene *siehe* bindende
 Wechselwirkung
 Hamaker 68, 108
 intramolekulare *siehe* bindende
 Wechselwirkung
 Lennard-Jones 48, 54, 56, 59, 75, 92, 146
 quantenmechanische 50
 ungebundene 47, 48, 53, 68
 Van-der-Waals 48, 68
 Wellenfunktion 50
 Williams-Landel-Ferry-Gleichung . 6, 31, 124,
 siehe auch
 Temperatur-Frequenz-Äquivalenz
- Z**
- Zeitschritt 46
 zentrale
 Aufgabenstellung 7, 172
 Fragestellung 7, 173
 Zwangskräfte, Zwangsbedingungen . 47, 53, 80
 Zwischenphase 157, 169