

# Untersuchung des dielektrischen Verhaltens polymerbasierter elektrorheologischer Flüssigkeiten

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
René Kallweit  
aus Ravensburg

Würzburg 2008

Eingereicht am: 29.12.2008  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Müller  
2. Gutachter: Prof. Dr. Geurts  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Müller  
2. Prüfer: Prof. Dr. Geurts  
3. Prüfer: Prof. Dr. Fischer  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



„Jeder Geist ist eine Waffe, geladen mit Willen“  
(Oscar Wilde)

## Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut ISC für Silicatforschung in Würzburg. Die Durchführung der Arbeit wurde ermöglicht durch ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördertes Projekt für die Entwicklung neuartiger elektrorheologischer Flüssigkeiten für adaptive Komponenten in der Verkehrstechnik.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. G. Müller. Ebenso Herrn Prof. Dr. Geurts für die Übernahme des Koreferates.

Meinem Betreuer Herrn Dr. H. Böse möchte ich für die Betreuung der Arbeit und das mir und meinem Tun entgegengebrachte Vertrauen sowie den gewährten wissenschaftlichen Freiraum danken.

Ebenfalls möchte ich all den Mitarbeitern des ISC, die für wissenschaftliche, technische und andere Fragen ein offenes Ohr hatten und durch ihre Taten direkt oder indirekt am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren, meinen Dank aussprechen.

Speziell danke ich meinem Projektleiter Herrn Dr. J. Uebe für die geduldige Beantwortung und Diskussion all meiner chemischen Fragen. Herrn P. Löschke möchte ich ganz besonders danken für die fruchtbaren Gespräche und seine Mitwirkung bei Messungen und Labortätigkeiten. Frau Y. Reichert und Herrn N. Götz danke ich für Probenbereitstellung und –präparation.

Für die Unterstützung und Diskussion bei Fragen der dielektrischen Spektroskopie danke ich Herrn Dr. G. Schaumburg von der Novocontrol GmbH & Co KG und Herrn Dr. F. Kremer von der Universität Leipzig.

Nicht zu vergessen sind die Praktikanten Frau B. Kaiser und Herr T. Seufert, die durch ihre Mitarbeit und ihren Einsatz die Durchführung der Arbeit erleichterten und bereicherten. Den anderen zahlreichen Praktikanten auch ein herzliches Dankeschön, vor allem für die Probenbereitstellung.

Ein besonderer Dank geht an meine Freunde E. Biegger, S. Frankenfeld und A. Popp die mich während meiner Arbeit stets moralisch unterstützten.

Meiner Schwester danke ich für ihre Hilfe und Motivation. Meinen Eltern möchte ich ebenfalls danken für ihre Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin A. Scheufele für ihre stetige Aufmunterung und Unterstützung.

René Kallweit

## Kurzfassung

Auf dem Forschungsgebiet der elektrorheologischen Fluide wurden verstärkt Modelle auf der Basis statischer Systeme entwickelt. In diesen Modellen wird angenommen, dass die Partikel der ER-Suspension Ketten von einer Elektrode zur anderen ausbilden. Über die elektrostatische Wechselwirkung der Partikel untereinander in Verbindung mit dem nicht-ohmschen Verhalten des Trägeröls wurde dabei auf die Schubspannung und die Stromdichte der ERF geschlossen. Diese Vorhersagen waren aufgrund der Vernachlässigung der Dynamik nur bedingt aussagefähig. In experimentellen Untersuchungen der Schubspannung und Stromdichte wurden die Abhängigkeiten von Scherrate, Feldstärke und Spaltgeometrie näher betrachtet. Für ein besseres Verständnis der ER-Eigenschaften wurden zudem dielektrische Messungen (Impedanzmessungen) durchgeführt. Als Ergebnis dieser Messungen wurde eine dielektrische Aktivität der ERF im Frequenzbereich von  $10^2$  Hz bis  $10^5$  Hz für einen hohen ER-Effekt ermittelt. Der Realteil der Permittivität  $\epsilon'$  führt in diesem Frequenzfenster einen großen Sprung durch – dies ist äquivalent mit einem großen Imaginärteil der Permittivität (dielektrischer Verlust  $\epsilon''$ ) oder einem großen  $\tan \delta$ .

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchungen eine ERF mit Silikonöl als Trägermedium und salzdotiertes Polyurethan als Partikelmaterial verwendet. Im ersten Teil der Arbeit steht die Identifikation der auftretenden Relaxationen – ermittelt durch die dielektrische Spektroskopie – im Vordergrund. Dabei konnte eine Relaxation aufgrund der Salzdotierung, eine durch Kohlendioxid und Wasser und eine aufgrund des Polyurethans der Partikel nachgewiesen werden.

Da die Dotiersalzrelaxation den größten Beitrag des ER-Effektes verursacht, wurde diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher betrachtet. Sowohl Lage als auch Stärke der Relaxation lassen sich durch die Partikelkonzentration, den Salzgehalt, die Salzart und durch eine Modifikation der Polymermatrix variieren. In Übereinstimmung mit Messungen am Rheometer lassen sich daraus die gewünschten Eigenschaften, im Besonderen das Temperaturverhalten und die Stärke der ERF, einstellen.

Im Weiteren wurde aus den gewonnenen Ergebnissen der dielektrischen Spektroskopie in Verbindung mit rheologischen Messungen ein Schema entwickelt, mit dem es möglich ist, aus der Lage und der Stärke der Salzrelaxation im Vergleich mit bekannten ERF auf die Schubspannung und die Stromdichte zu schließen. Somit ist zum ersten Mal eine Qualitätskontrolle aufgrund der Basiseigenschaften der ERF möglich.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden die Unterschiede der Messungen in Scher- bzw. Fließmodus und deren Ursachen beleuchtet. Hierbei konnte aufgezeigt werden, dass die Rotation der Partikel aufgrund der Scherbelastung in Kombination mit dem Strömungsprofil für die unterschiedlichen Messergebnisse verantwortlich ist. Die Unterschiede sind so groß, dass sich kein konstanter Faktor ermitteln lässt, um beide Messmodi miteinander zu vergleichen. Somit muss eine ERF immer in dem Modus charakterisiert werden, der der späteren Belastungsart entspricht, um so die korrekten Wert für die Schubspannung und die Stromdichte ermitteln zu können.

## Abstract

In the research of modelling electrorheological fluids, focus was on developing models based on static systems. In these models the particles of the ERF-Suspension build chains from one electrode to another due to the electric field. The particles interact with each other, because of electrostatic forces and in combination with the non-ohmic behavior of the oil it is possible to calculate shear stress and current density. These forecasts did not have enough accuracy because of the neglect of fluid dynamics. In experiments dependence of shear stress and current density of shear rate, electrical field strength and gap geometry were researched. For a better understanding of the ER-effect, some dielectric measurements have been done. As a result of these measurements a high shear stress in a frequency range of  $10^2$  Hz to  $10^5$  Hz was shown. Also the real part of the permittivity  $\epsilon'$  has a big step in this frequency range for a high shear stress – equivalent with a big imaginary part of the permittivity  $\epsilon''$  (dielectric loss) or a big  $\tan \delta$ .

In this theses, a silicone oil based ERF with salt-doped PUR-particles was used. In the first chapter the identification of the observed relaxations of the dielectric measurement was done. Thereby the relaxations by doping salt, of carbon dioxide and water and of the PUR of the particles could be observed.

The ER-effect is dominated by the relaxation caused by the doping salt. Therefore this relaxation was researched in a wide range. Both, position and strength of this relaxation have been varied by particle concentration, range of salt, kind of salt and modification of the polymer matrix. In comparison with rheological measurements it is possible to identify special characteristics like temperature behavior and the strength of shear stress.

Furthermore, with a combination of rheological and dielectric measurements a schematic was developed to predict the shear stress and current density on their dependency of position and strength of the salt relaxation.

Therefore it is possible for the first time to make a quality control of an ERF without a rheological measurement.

In the last chapter of the theses the difference between two kinds of measurement modes – shear and flow mode – was researched. It was shown, that differences are caused by the rotation of particles because of the shear stress in combination with the flow profile. The differences are so big, that it is not possible to identify a constant factor to correlate the results. An ERF has to be measured in the same measurement mode like the ERF which is used later on in order to get the correct values of shear stress and current density.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>STAND DER TECHNIK.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG DER ARBEIT.....</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHES MODELL VON ELEKTORHEOLOGISCHEN FLUIDEN .</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1</b>	<b>Probenherstellung und chemischer Aufbau .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2</b>	<b>Das dielektrische Verhalten der ERF.....</b>	<b>20</b>
4.2.1	Theorie der dielektrischen Relaxation.....	20
4.2.2	Empirische Modellfunktionen zur Beschreibung von dielektrischen Spektren...	25
4.2.3	Grenzflächenpolarisation nach Maxwell-Wagner-Sillars .....	31
4.2.4	Verknüpfung zwischen dielektrischen und rheologischen ERF-Kennwerten.....	35
4.2.5	Messaufbau und Messverfahren.....	38
4.2.6	Interpretation des dielektischen Spektrums.....	40
4.2.7	Reproduzierbarkeitsprüfung.....	55
4.2.8	Einfluss der Partikelkonzentration .....	55
4.2.9	Modifikation der Salzzart.....	59
4.2.10	Modifikation der Dotiermenge.....	64
4.2.11	Modifikation der Polyurethanmatrix .....	68
<b>4.3</b>	<b>Schematische Darstellung von Schubspannung und Stromdichte als Funktion von <math>\tau_{Rel}</math> und <math>\varepsilon''</math> .....</b>	<b>74</b>
<b>4.4</b>	<b>Messmethoden und ihre Einflüsse auf das ER-Verhalten (qualitative Analyse) .</b>	<b>85</b>
4.4.1	Messaufbau.....	86
4.4.2	Der Shearmode.....	86
4.4.3	Der Flowmode.....	89
4.4.4	Rotierende Partikel.....	94
4.4.5	Auswirkung der rotierenden Partikel auf die Messmodi.....	96
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>99</b>
	<b>ANHANG.....</b>	<b>103</b>
	<b>ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS .....</b>	<b>105</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>108</b>

# 1 Stand der Technik

Obwohl Winslow [Win49] bereits im Jahre 1949 die ersten Messungen einer Viskositätserhöhung an Suspension unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes publiziert hatte, begann erst Ende der 80er-, Anfang der 90er-Jahre des letzten Jahrhunderts eine intensivere Erforschung dieses Effektes.

Aus der Veröffentlichung von Winslow geht hervor, dass die Viskositätserhöhung (kurz ER-Effekt) auf eine Kettenstruktur der Partikel zwischen den Elektroden zurückzuführen ist. Studien von Klass [Kla67] zeigten als erstes den Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit der Partikel und dem ER-Effekt. Die Stärke der Erhöhung konnte mit dem Wassergehalt der Suspension in Verbindung gebracht werden. Eine Erklärung dafür brachte das Modell des Double-Layer von Deinega [Dei84] und Stangroom [Sta83]. Für diese Modelle ist das Vorhandensein von Wasser notwendig.

Im Jahre 1985 wurde von Block [Blo85] und später auch von Filisko [Fil90] eine wasserlose ERF entwickelt. Damit mussten die vorherigen theoretischen Ansätze neu überdacht werden.

Anderson [And94] und Garion et al [Gar92] stellten als erste fest, dass die Viskositätserhöhung aufgrund eines externen elektrischen Feldes von dem Unterschied der Permittivitäten (auch bekannt als „Dielektrizitätskonstante“) der Partikel und des Trägermediums herrührten. Dieses hat jedoch nur bei einem elektrischen Wechselfeld Gültigkeit. Wird ein elektrisches Gleichfeld angelegt, so geht der Permittivitätsunterschied in die Differenz der Leitfähigkeiten von Partikel und Trägermedium über [Dav92] [Dav93]. Conrad und Wu waren die ersten, die eine Erhöhung des Effektes durch ein Kern-Schale-Teilchen propagierten [Wu98]. In jüngster Zeit (2007) wurden solche Systeme durch beschichtete TiO<sub>2</sub>-Partikel realisiert [Wei07].

Auf Grundlage dieser Ansätze – Leitfähigkeitsmodell [Att94] [Fou94] [Wu96], Differenz der Permittivitäten [Wu97] [Wu97] und Kern-Schale-Modell [Wu98] – wurden Theorien zur Berechnung der Schubspannung und Stromdichte entwickelt. In diesen Theorien wird jedoch der Einfluss der Scherrate nicht berücksichtigt.

Ein großer Entwicklungssprung gelang, als Sheng [She99] und Wen [Tam97] eine ERF vorhersagten, die eine Schubspannung von einigen hundert kPa aufweisen soll und diese später dann auch vorstellten [Wen03] [Wen04]. Die Besonderheit dieser ERF liegt darin, dass sie erstmals aus Nanopartikeln besteht [She04].

Aus dieser Entwicklung heraus ergeben sich für die Zukunft drei Innovationswege die weiter international verfolgt werden.

Zum einen werden die Mechanismen von nanoskaligen ERF erforscht und neue, verbesserte Synthesen vorgestellt. Auf diesem Wege ist es heutzutage möglich, elektrorheologische Flüssigkeiten mit einer Schubspannung von 250 kPa herzustellen [Hua06] [Di06].

Zum anderen werden die Theorien für die Schubspannung und Stromdichte für die konventionellen ERF, d. h. ERF auf Polymerbasis, verbessert [Gon00] [See99]. Dies beinhaltet die Zusammenführung des Leitfähigkeits- mit dem Modell der unterschiedlichen Permittivitäten, sowie die Erweiterung der Partikelwechselwirkung von dem Dipol- auf ein Multipolmodell [Hua04]. Ebenso werden die Strukturen der ERF in Zusammenhang mit den Theorien erforscht [Rej04] [Bon91] [Cao06].

Der letzte Innovationsweg beschäftigt sich mit der Wechselwirkung der ERF mit dem Messaufbau, genauer den Elektroden. Damit soll geklärt werden, in wie weit die Wechselwirkung zwischen ERF und Wand Einfluss auf den Effekt hat [Lu06].

## 2 Zielsetzung der Arbeit

Elektrorheologische Flüssigkeiten sind Suspensionen aus Polymer- oder Keramikpartikeln in einem Trägerfluid, zumeist Öl. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes bilden sich die Partikel zu Strukturen aus. Die Stärke der Strukturen lässt sich in der Schubspannung wiedergeben. Zusammen mit der Stromdichte, die sowohl von der Struktur als auch von den Materialeigenschaften des Öls und der Partikel abhängig ist, sind sie die charakteristischen Materialkennwerte einer ERF. Unter den „Smart Materials“ sind die elektrorheologischen Flüssigkeiten die Materialgruppe mit einem der höchsten ökonomischen Potenziale. Ihr Einsatzgebiet reicht von Stoßdämpfern über Schwingungsdämpfer bis hin zu Widerstandsgebern in Fitnessgeräten. Der Durchbruch in der ERF-Technologie konnte jedoch aufgrund des schwierigen und zum Teil nicht vorhersagbaren Verhaltens der ERF noch nicht errungen werden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein besseres Verständnis für die Vorgänge in der ERF während des Einsatzes zu erlangen. Ebenso soll eine Verbesserung der Vorhersagbarkeit des Verhaltens der ERF für die spätere Anwendung bereits im Laborstadium erreicht werden.

Die Eigenschaften einer polymerbasierenden ERF werden signifikant durch die Art des Polymers, eines Dotierstoffes (Salze bzw. andere polarisierbare Stoffe) und des verwendeten Trägermediums bestimmt. Andere Einflussgrößen sind daneben das angelegte externe elektrische Feld (im Weiteren E-Feld genannt), das sich ausbildende Strömungsprofil und die Scherbelastung. Der ausschlaggebende Schritt für eine Verbesserung in der Anwendung ist, diese Parameter miteinander zu verknüpfen und ihre Wechselwirkungen aufzuzeigen.

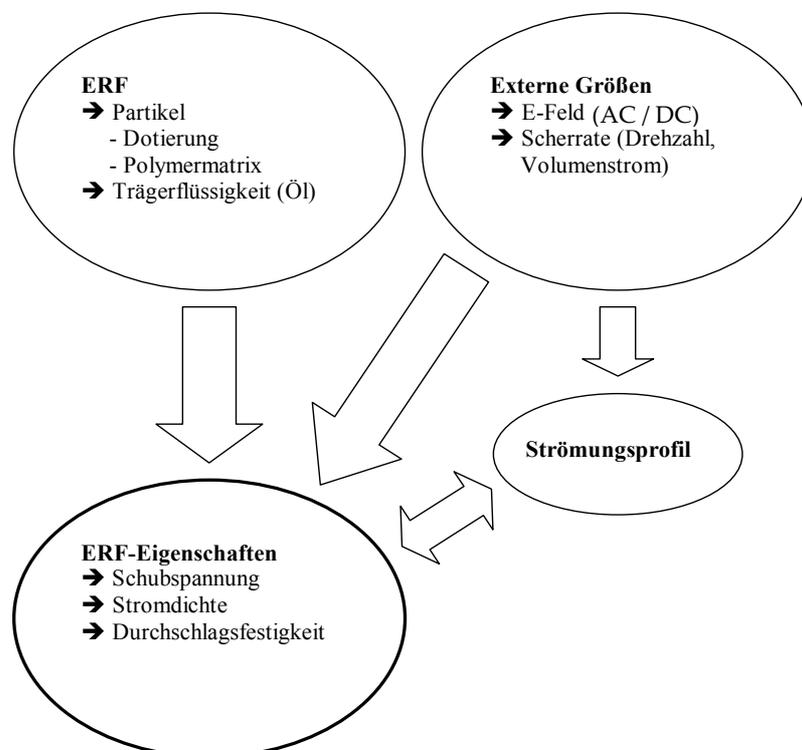


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf die ER-Eigenschaften

In dieser Arbeit wurden aufgrund der oben dargestellten komplexen Zusammenhänge folgende Fragen- bzw. Problemstellungen genauer untersucht:

### **1. Das dielektrische Verhalten der ERF**

- Einfluss der Salzzart
- Einfluss von Modifikationen der Polymermatrix
- Einfluss der Dotierungsstärke

### **2. Simulation des dielektrischen Verhaltens der ERF aus den Einzelkomponenten**

- Generierung des dielektrischen Spektrums der ERF aus den Spektren der Einzelkomponenten (Öl, Partikel) basierend auf der Theorie nach Maxwell-Wagner-Sillars

### **3. Qualitative Betrachtung der Vorgänge während der Beanspruchung der ERF im Shear- und Flowmode**

- Entmischung der ERF
- Rotation der Partikel aufgrund der Scherbeanspruchung

Neben den Erkenntnissen aus den Modifikationen der Partikelzusammensetzung und den daraus resultierenden Veränderungen der elektrorheologischen Eigenschaften (im Weiteren ER-Eigenschaften genannt) soll aufgrund der Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie aus dem dielektrischen Verhalten des Öls sowie der Partikel als Bulkmaterial eine Simulation des dielektrischen Verhaltens der ERF generiert werden. Dadurch wird der Einfluss der Einzelkomponenten auf das Gesamtsystem sichtbar. Außerdem dient die Simulation dazu, die ERF-Eigenschaften von vielen verschiedenen Öl- und Partikelvariationen abzuschätzen.

Aufgrund der Erkenntnisse der Untersuchungen des Shear- bzw. Flowmode sollen Messphänomene erklärt werden, um – wenn notwendig – die Messvorschriften so anzupassen, dass diese Phänomene nicht mehr auftreten. Eine hierfür erforderliche Gegenüberstellung der Verfahren bringt die Unterschiede klar zum Ausdruck und zeigt auf, inwieweit diese vergleichbar sind.

### 3 Theoretisches Modell von elektrorheologischen Fluiden

Für die Charakterisierung eines Materials ist die Bestimmung von eindeutigen Kennzahlen unablässlich. Im Falle von Fluiden sind diese sowohl die Viskosität wie auch das komplexe Schubmodul  $G^*$  <sup>(1)</sup>. Bei elektrorheologischen Fluiden bilden sich aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen Strukturen aus, die für eine Erhöhung der Viskosität sorgen. Da es sich um eine Viskositätssteigerung aufgrund von Strukturen und somit um eine Krafterhöhung auf den Messkörper handelt, ist es anschaulicher von einer Erhöhung der Schubspannung zu sprechen.

Heterogene ERF mit leitfähigen, polarisierbaren Partikeln auf der einen Seite und dem isolierenden Öl auf der anderen Seite können nach dem „Leitfähigkeitsmodell“ bzw. dem Permittivitätsmodell von Conrad und Wu [Wu97] beschrieben werden. Die Kernaussage dieser Theorie liegt in einem Aufbau von Anziehungskräften zwischen den Partikeln aufgrund des Unterschieds der Leitfähigkeit bzw. der Permittivität der Partikel und des Trägeröls. Ob die Leitfähigkeit oder die Permittivität ausschlaggebend für den Kraftaufbau ist, hängt von der Form des elektrischen Feldes ab. Bei einem DC-Feld ist der Leitfähigkeitsunterschied entscheidend, während bei einem AC-Feld der Permittivitätsunterschied bestimmend ist. Die Entscheidung welcher der beiden Zustände der zutreffende ist, wird durch die komplexe Polarisierbarkeit  $\beta^*$  ausgedrückt. Diese hat die Form:

$$\beta^* = \frac{(\varepsilon_P^* - \varepsilon_F^*)}{(\varepsilon_P^* + 2\varepsilon_F^*)}$$

Gl. 3-1: Die komplexe Polarisierbarkeit  $\beta^*$  als Ausdruck für den dielektrischen Unterschied der Partikel zu dem Trägeröl

wobei

$$\beta_{AC} = \frac{\varepsilon'_P - \varepsilon'_F}{\varepsilon'_P + 2\varepsilon'_F}$$

Gl. 3-2: Die Polarisierbarkeit  $\beta$  wird bei einem AC-Feld durch den Permittivitätsunterschied bestimmt.

im Falle von AC-Feldern ist und  $\beta$  den Wert

$$\beta_{DC} = \frac{\sigma'_P - \sigma'_F}{\sigma'_P + 2\sigma'_F}$$

Gl. 3-3: Bei elektrischen DC-Feldern ergibt sich die Polarisierbarkeit  $\beta$  aus dem Leitfähigkeitsunterschied.

bei DC-Feldern annimmt.

Um die Kraftwechselwirkung zwischen den Partikeln formell zu beschreiben, wird der Ansatz verfolgt, dass ein homogenes Potential sowohl auf den Partikeln als auch im Öl – in dem Spalt zwischen den Partikeln – vorliegt.

Das Verhalten des Öls nimmt hierbei eine besondere Rolle ein. Unter hohen elektrischen Feldern (im Bereich von kV/mm) weist das Öl kein ohmsches Verhalten mehr auf. Mit Übersteigen einer Grenzfeldstärke (einige 100 V/mm) beginnt die Leitfähigkeit nach dem Gesetz von

<sup>1</sup> Das Schubmodul gibt die gespeicherte und Verlustleistung eines Fluides an [Mac94]

Onsager [Ons] überproportional anzusteigen. Dieses Gesetz von Onsager lässt sich für die Leitfähigkeit mit folgender Gleichung darstellen:

$$\sigma(E) = \sigma_F(0) [1 - A + A \exp \sqrt{E/E_C}]$$

Gl. 3-4: Nicht-ohmsches Verhalten der Leitfähigkeit von Öl unter dem Einfluss von hohen elektrischen Feldern nach der Theorie von Onsager

Dabei ist  $\sigma_F(0)$  die Leitfähigkeit des Öls unterhalb der Grenzfeldstärke  $E_C$ ,  $E$  das äußere elektrische Feld und  $A$  ein Koeffizient.

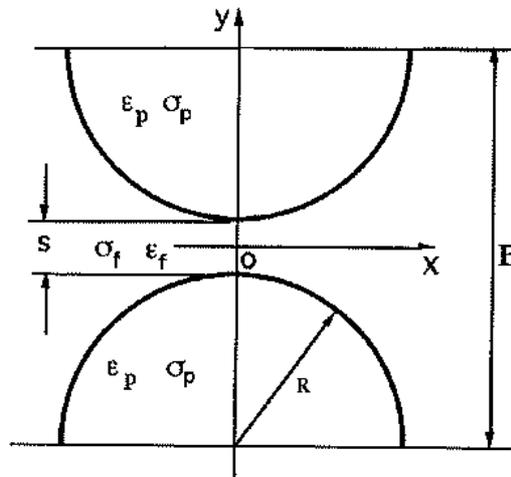


Abbildung 2: Definition der Variablen und der Geometrie für die Darstellung des Äquipotentialansatzes [Wu96]

Gemeinsam mit dem Äquipotentialansatz kann daraus nun die Kraft zwischen zwei Partikeln zu:

$$F = \epsilon_0 \pi R^2 \beta^* E^2 F(s)$$

Gl. 3-5: Berechnung der Anziehungskraft zwischen zwei polarisierten Partikeln nach [Wu97]

berechnet werden.

Hierbei gibt  $E$  im Falle eines AC-Feldes die effektive Feldstärke  $E_{rms}$  an. Im DC-Fall ist es der Maximalwert des Feldes.  $R$  ist der Radius der Partikel und  $F(s)$  die normierte Kraft zwischen zwei Partikeln. Sie ergibt sich zu  $F(s) = \int_0^1 2[E(\zeta)/E]^2 \cos^2(\omega t + \Theta_E(\zeta)) \zeta d\zeta$  mit  $\zeta = x/R$

und  $x$  als Ortsvariable.  $E(\zeta)$  ist dabei die ortsabhängige Feldstärke unter dem Einfluss der Partikeln und  $\Theta_E(\zeta)$  der Winkel zwischen dem Ort des lokalen elektrischen Feldes und der Partikelachse. Um von der Partikelanziehungskraft zu der Schubspannung zu gelangen, muss über alle Partikel integriert und die Scherung mit einbezogen werden. Die Anzahl der Partikel wird am effektivsten über die Volumenkonzentration  $\Phi$  berücksichtigt. Die Schubspannung ergibt sich daraus zu:

$$\tau_S = 3/2 \Phi \varepsilon_F \beta^* \varepsilon_0 E^2 F_{\max}(\gamma) * \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \gamma^2}}$$

Gl. 3-6: Berechnung der Schubspannung nach dem Äquipotentialansatz verknüpft mit der Theorie von Onsager über die Leitfähigkeits-erhöhung des Trägeröls bei hohen E-Feldern

mit  $\gamma$  als Scherdeformation.

Die Berechnung der Stromdichte  $j$  lässt sich mit äquivalenten Betrachtungen erschließen. Außerhalb des Einflusses der Partikel ist das lokale elektrische Feld gleich dem angelegten Feld  $E$ . Mit Partikeleinfluss ( $x \rightarrow 0$ ) nimmt aufgrund der Polarisation  $\beta$  die lokale Feldstärke zu. Man spricht in diesem Fall von einer Feldüberhöhung. Diese Feldüberhöhung kann bis zu dem 20fachen des äußeren elektrischen Feldes ausmachen (siehe Abbildung 3).

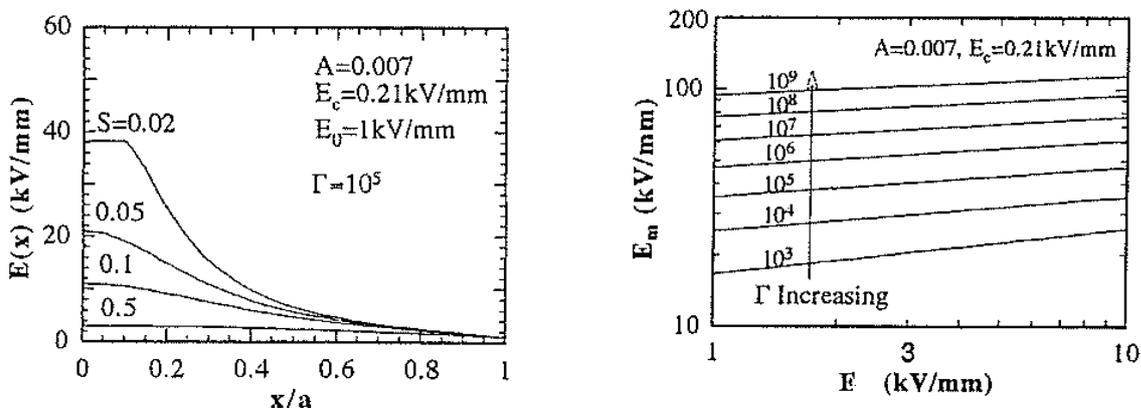


Abbildung 3: Dargestellt ist die Feldüberhöhung zwischen zwei Partikeln aufgrund der Polarisation  $\beta$  [Wu96]. Diese beträgt ein Vielfaches des äußeren Feldes und führt somit in Verbindung mit der Onsager-Theorie zur Stromleitfähigkeit der ERF. In der linken Graphik ist die Feldüberhöhung bezüglich des Abstandes dargestellt ( $a$  ist der normierte Radius). Wohingegen in der rechten Graphik die auftretende Feldüberhöhung zwischen den Partikeln mit steigendem  $\Gamma$  aufgezeigt wird ( $\Gamma = \sigma_P / \sigma_F$ ).

Auf Grundlage des Äquipotentialansatzes in Verbindung mit der Theorie von Onsager ergibt sich aus der Feldüberhöhung die Leitfähigkeit der ERF und damit die Stromdichte  $j$ . Die Formel der Stromdichte  $j$  ist somit:

$$j_P = 3/2 \Phi \left\{ \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \left[ \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi * \sqrt{2} j(x) \cos[\omega t + \Theta_j(x)] dx \right]^2 dt \right\}^{1/2} + j_F$$

Gl. 3-7: Die Stromdichte  $j$  zusammengesetzt aus dem konstanten Anteil der Ölleitfähigkeit  $j_F$  und der Leitfähigkeit durch die Feldüberhöhung zwischen den Partikeln

wobei  $\Theta_j$  der Winkel zwischen der Partikelachse und der lokalen Stromdichte  $j(x)$  ist.  $j_F$  ist die konstante Stromdichte aus dem Beitrag des Trägeröls (ohne Partikel).

Für die Gesamtstromdichte einer heterogenen ERF müssen noch Anteile der dielektrischen Verschiebungsstromdichte (Polarisationseffekte) und der Diffusionsstromdichte (Konzentra-

tionsunterschiede, Elektrophorese) zu der Strukturstromdichte addiert werden. Dadurch ergibt sich die Gesamtstromdichte  $j_{ERF}$  [Das97] zu:

$$j_{ERF} = j_P + \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + qD_0 \frac{\partial n}{\partial x}$$

Gl. 3-8: Die Gesamtstromdichte  $j_{ERF}$  setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Diese sind die Strukturstromdichte, die Verschiebungsstromdichte und die Diffusionsstromdichte.

Wichtig: Die Formeln sowohl für die Schubspannung als auch für die Stromdichte sind nur für geringe Scherraten  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  gültig. D. h. die Scherdeformation  $\gamma$  darf auch nur so gering gewählt werden, dass die statischen Kettenstrukturen nicht aufgelöst, sondern nur verschoben werden (siehe Abbildung 4).

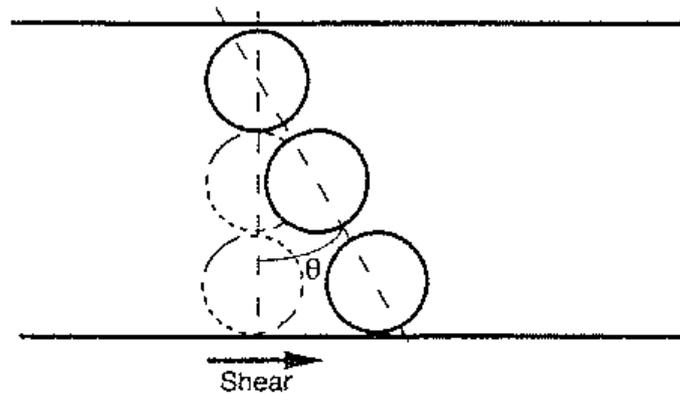


Abbildung 4: Verschiebung einer Kette aufgrund der Scherdeformation um den Winkel  $\Theta$  [Wu96]

## 4 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit ist es, chemische und mechanische Einflussfaktoren auf das ER-Verhalten zu erforschen. Das beinhaltet, die Struktur der ERF durch die dielektrische Spektroskopie zu erkunden, chemische Veränderungen der ERF auf ihre Aktivität hin zu untersuchen und die Konsequenzen einer mechanischen Belastung der ERF zu erfassen. Eine allgemeingültige Grundlage für jeden dieser Punkte ist nicht gegeben. Daher wird jedem Kapitel ein eigener Theorieteil vorangestellt.

### 4.1 Probenherstellung und chemischer Aufbau

Die verwendete ERF besteht aus salzdotierten Polyurethanpartikeln, die in Silikonöl dispergiert sind. Der Herstellungsprozess beruht auf einer Emulsionspolymerisation, wobei der Polyurethansynthese eine Polyaddition zu Grunde liegt.

#### Probenherstellung

Für die Synthese der ERF werden im Polyether das Dotiersalz und der Katalysator gelöst. Als Silikonöl wird Polydimethylsiloxan der Firma GE Bayer Silicones mit einer kinematischen Viskosität von 5 cSt verwendet. Diesem Öl wird der Dispergator zugegeben. Beide Edukte werden nun in einem Kolben zusammengeführt und mittels eines Ultra-Turrax geschert. Damit die Polymerisation einsetzt, wird schließlich der Emulsion aus Polyethertröpfchen in Silikonöl Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) als Vernetzer zugegeben.

Nach der vollständigen Aushärtung der Partikel ist das elektrorheologische Fluid fertig.

#### Chemischer Aufbau

Die Struktur des Polyurethan (PUR) wird in Abbildung 5 verdeutlicht. Diese PUR-Struktur wurde durch Glycerin und 1,5-Pentandiol modifiziert, um deren Wirkung auf den ER-Effekt zu untersuchen. Dabei wirkt das Glycerin (siehe Abbildung 6) als zusätzlicher Vernetzer. Es erzeugt aufgrund seiner drei OH-Gruppen zusätzliche Vernetzungsstellen zum Polyether. Die Partikel sollten daher fester werden.

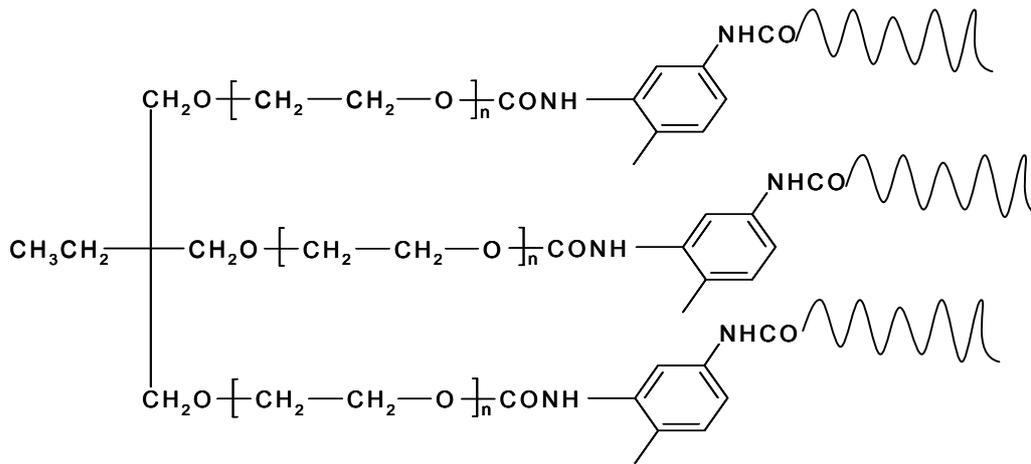


Abbildung 5: Polyurethanmatrix

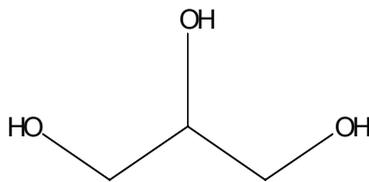


Abbildung 6: Glycerin

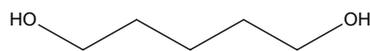


Abbildung 7: 1,5-Pentandiol

Das 1,5-Pentandiol (Abbildung 7) hingegen unterbindet die Beweglichkeit der Dotiersalzionen in der Matrix. 1,5-Pentandiol enthält keine Sauerstoffatome in der Kette, so dass es das  $\text{Li}^+$ -Ion nicht komplex binden kann. 1,5-Pentandiol ist also kein Ionenleiter.

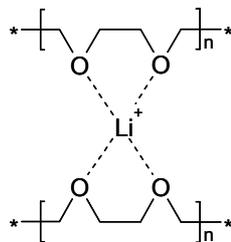


Abbildung 8: Komplexierung eines Dotiersalzions

Die Komplexierung von Ionen ist die schwächste Bindungsform und soll anhand von  $\text{LiCl}$  als Dotierung erklärt werden. Ein Komplex besteht aus einem Zentralatom (hier  $\text{Li}^+$ ), an das Moleküle oder Ionen – Liganden genannt – gebunden sind (hier O). Die Bindung der Liganden erfolgt über mindestens ein freies Elektronenpaar der Liganden. Verdeutlicht ist dies in Abbildung 8. In diesem Fall befindet sich das Anion des Salzes (hier  $\text{Cl}^-$ ) in der Umgebung um das Kation.

Ein gesamtes Partikel, schematisch dargestellt in Abbildung 9, besteht aus der PUR-Matrix, dem Dotiersalz und dem Dispergator. Der Dispergator hat während des Herstellungsprozesses die Polyethertröpfchen zu bilden und zu stabilisieren.

Nach der Aushärtung befindet er sich in Form von beweglichen „Ärmchen“ rund um das Partikel und dient somit als sterischer Stabilisator.

Die Wichtigkeit der ERF-Komponenten im Bezug auf die ER-Aktivität wird im nachstehenden Kapitel 4.2 behandelt.

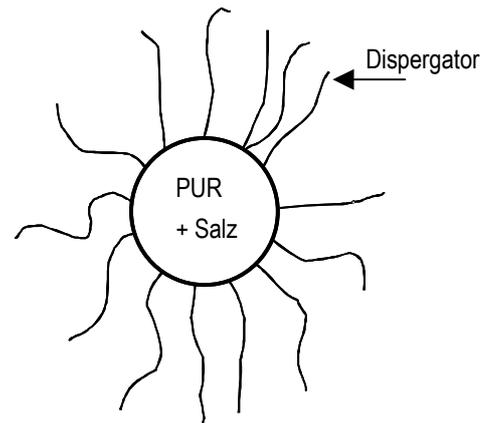


Abbildung 9: Schematischer Partikelbau mit Partikel und Dispergator

## 4.2 Das dielektrische Verhalten der ERF

Die dielektrische Spektroskopie, auch als Impedanzspektroskopie bekannt, befasst sich mit der frequenzabhängigen Interaktion eines externen elektrischen Feldes und den dadurch induzierten Dipolen. Aus dem Materialverhalten lassen sich Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Polarisationsmechanismen ziehen. Als Stoffgrößen können u. a. die Permittivität' (auch als Dielektrizitätskonstante bekannt), die Permittivität'' (entspricht dem dielektrischen Verlust) und die Leitfähigkeit (AC wie DC) aus der Messung gewonnen werden.

### 4.2.1 Theorie der dielektrischen Relaxation

Die Grundlage jeder Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Feldern und Materie bilden die vier Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \vec{B} = 0$$

Gl. 4-1: Quellenfreiheit des magnetischen Feldes

$$\nabla \vec{D} = \rho$$

Gl. 4-2: Der Fluss durch die Oberfläche ist gleich der eingeschlossenen Ladung

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Gl. 4-3: Faradaysches Induktionsgesetz: Zeitlich sich ändernde Magnetfelder erzeugen ein elektrisches Feld

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}$$

Gl. 4-4: Amperesches Gesetz mit Maxwellscher Ergänzung: Zeitlich sich ändernde elektrische Felder erzeugen ein Magnetfeld

Die Verknüpfung zwischen der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  und dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  wird für geringe Feldstärken durch die Permittivität gegeben (siehe Gl. 4-5)

$$\vec{D}_m = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$$

Gl. 4-5: Beziehung zwischen der dielektrischen Verschiebung und dem elektrischen Feld

Die Permittivität (mit  $\varepsilon$  abgekürzt) ist eine komplexe Funktion und aufgrund der Maxwell-Gleichungen zeit- bzw. frequenzabhängig. Für ein periodisches elektrisches Feld der Form  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$  ist diese Funktion definiert als:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

Gl. 4-6: Komplexe dielektrische Funktion  
 $\varepsilon^*(\omega)$

Werden im gemessenen Frequenzbereich Polarisierungen (sowohl induzierte als auch permanente) angeregt, so erhält man eine Dispersionsrelation, wie sie in Abbildung 10 aufgezeigt ist.

Die signifikanten Relaxationsphänomene sind die Grenzflächen-, Orientierungs-, Gitter- und Atompolarisation. Die Atom- und Gitterpolarisation vereinen sich unter der Verschiebungspolarisation (Verschiebung von Ionen oder Elektronen). Unter Orientierungspolarisation versteht man die Ausrichtung von permanenten Dipolen in Festkörpern oder Fluiden. Eine spezielle Rolle spielt die Grenzflächenpolarisation. Sie tritt im Allgemeinen nur dann auf, wenn zwei unterschiedliche Systeme aufeinander treffen. Dies kann durch Partikel in einem Fluid verursacht werden (Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation genannt) oder aber auch durch Ionen, die sich an einer Elektrode anlagern (als Elektrodenpolarisation bezeichnet).

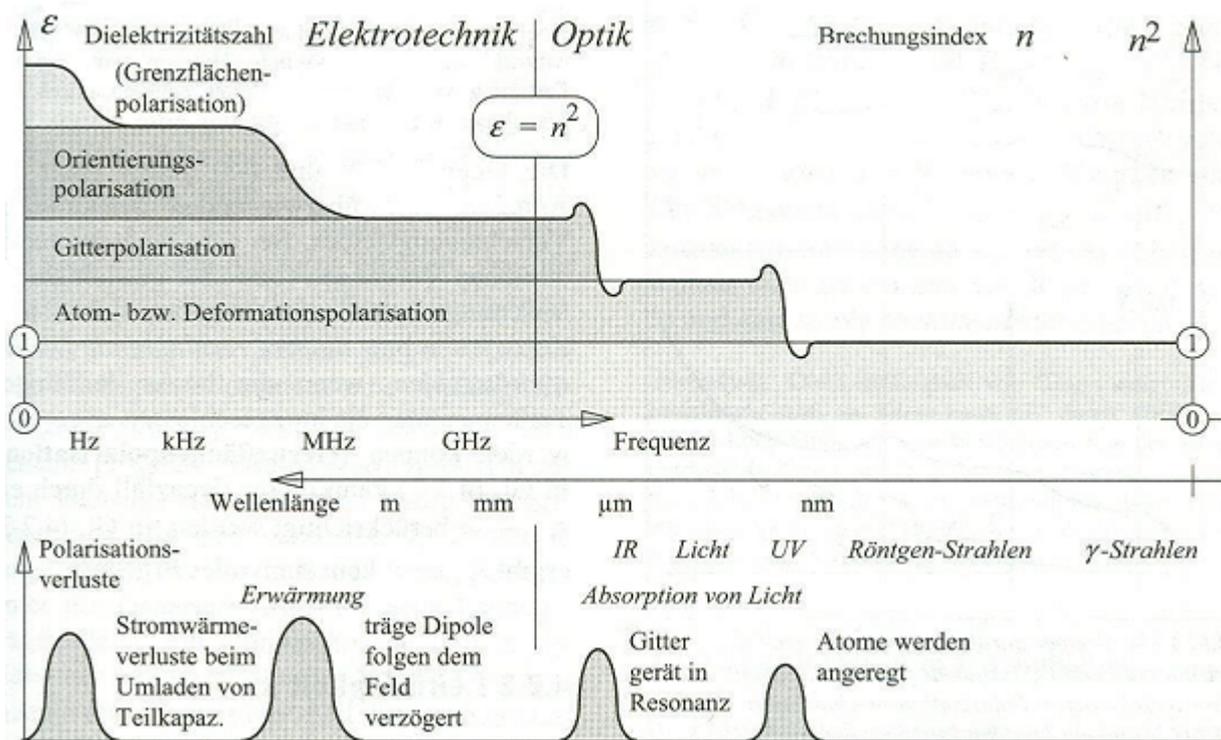


Abbildung 10: Frequenzabhängigkeit der Permittivität' ( $\varepsilon'$ ) aufgrund Polarisationsmechanismen. Die jeweiligen Polarisationsverluste zu den Mechanismen sind im quantitativen Vergleich darunter aufgetragen. [Küc05]

Die elementare Größe dieser Prozesse ist die Polarisation  $\vec{P}$ . Sie verknüpft die messbare Größe  $\varepsilon^*$  mit den physikalischen Vorgängen im Dielektrikum und bringt den Beitrag der Materie zur dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  ein.

Somit ist die Polarisation der Unterschied zwischen der Verschiebung mit und ohne Materie. Die Gleichungen Gl. 4-7 und Gl. 4-8 beschreiben diesen Zusammenhang.

$$\vec{P} = \vec{D}_m - \vec{D}$$

Gl. 4-7: Die Differenz der dielektrischen Verschiebung mit und ohne Materie ergibt die Polarisation  $\vec{P}$

$$\vec{D}_m = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Gl. 4-8: Die dielektrische Verschiebung mit Materie  $\vec{D}_m$

Die Definition der Polarisation ist gegeben durch die Kombination der Formeln Gl. 4-5 und Gl. 4-8.

$$\vec{P} = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0 \vec{E} = \chi^* \epsilon_0 \vec{E}$$

Gl. 4-9: Definition der Polarisation  $\vec{P}$  mittels der Suszeptibilität  $\chi^*$

$\chi^*$  ist die dielektrische Suszeptibilität der Materie unter dem Einfluss eines externen elektrischen Feldes. Für höhere Feldstärken ( $\vec{E} > 10^3$  V/mm) kommen nicht-lineare Effekte zum Tragen. Diese werden durch die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  ausgedrückt. Dadurch erweitert sich Gl. 4-9 zu:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^* \vec{E} + \sum_{i=1, \dots} \beta_i E^{i+1} \vec{E}$$

Gl. 4-10: Erweiterung der Polarisation  $\vec{P}$  durch die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_i$  aufgrund hoher externer E-Felder ( $E > 10^3$  V/mm)

Diese Gleichung erzeugt den Brückenschlag zwischen der komplexen Permittivität  $\epsilon^*$  und der Polarisation im Material auf makroskopischer Ebene. Ebenso ist es möglich, auf mikroskopischer Ebene diese Beziehung herzustellen.

Dazu werden die Einzeldipolmomente, die durch ein elektrisches Feld induziert werden, mit ihrer Häufigkeit  $N$  in einem definierten Volumen multipliziert. Daraus ergibt sich die Gesamtpolarisation (Gl. 4-11):

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i$$

Gl. 4-11: Beschreibung der Gesamtpolarisation  $\vec{P}$  aus der Addition der Einzeldipolmomente  $p_i$

Werden die Einzeldipolmomente  $p_i$  induziert, so gilt:

$$p_i = \alpha \vec{E}_{loc}$$

Gl. 4-12: Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  verbindet das lokale E-Feld und die daraus resultierenden Einzeldipole  $p_i$

Hierbei ist die Polarisierbarkeit  $\alpha$  (<sup>2</sup>) ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiver zu negativer Ladung im Molekül.

Damit lautet die Gesamtpolarisation:

$$\vec{P} = E_{loc} \sum N_i \alpha_i$$

Gl. 4-13: Die Gesamtpolarisation  $\vec{P}$  als Funktion der Polarisierbarkeit  $\alpha$

Das äußere angelegte Feld  $\vec{E}$  gleicht nur dann dem lokalen Feld  $\vec{E}_{loc}$ , wenn keine molekularen Wechselwirkungen auftreten. Dem wird zumeist nur bei Gasen entsprochen. Bei Feststoffen oder Flüssigkeiten wird die Größe des lokalen Feldes beträchtlich von dem Feld des umgebenden Mediums beeinflusst. Dessen Beitrag zum lokalen Feld wird über die Integration der Normalkomponente des Polarisationsvektors über die Oberfläche eines sphärischen Hohlraumes im Material hergeleitet [Kre03]. Als Resultat erhält man das lokale E-Feld (bei geringen äußeren Feldern) zu:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Gl. 4-14: Das lokale elektrische Feld setzt sich zusammen aus dem äußeren Feld plus einem Anteil der Materie in Form der Polarisation

Dieses eingesetzt in Gl. 4-13 und kombiniert mit Gl. 4-9 liefert die Clausius-Mosotti-Gleichung ( $N$  wurde ersetzt durch  $\frac{N_A \rho}{M}$ ) [Hak03]:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha$$

Gl. 4-15: Die Clausius-Mosotti-Gleichung bringt die Verknüpfung makroskopischer Messgrößen mit der molekularen Größe  $\alpha$

Liegen bereits permanente Dipole vor (im Gegensatz zu den induzierten in obiger Betrachtung), so wird die Gesamtpolarisation aus der Summe der Einzeldipole gebildet. Die Ausrichtung der Dipole durch das elektrische Feld steht aber in Konkurrenz zur thermischen Energie. Die Orientierungsenergie  $W_{or} = -\vec{p}\vec{E}$  erstrebt eine völlige Ausrichtung der Dipole in Feldrichtung, während die thermische Energie  $W_{th} = k_B T$  eine Gleichverteilung der Richtungen anstrebt. Der von jedem Dipol geleistete Beitrag zur Gesamtpolarisation ist im zeitlichen Mittel geringer als die Summe der Einzeldipole.

Jeder Einzeldipol trägt, unter Einbeziehung der Boltzmann-Verteilung, zur Gesamtpolarisation mit einem durchschnittlichen Dipolmoment  $\vec{p}'$  bei.

Als Integrationsergebnis über alle Einzeldipole erhält man:

<sup>2</sup> Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  wird hier vereinfacht als Skalar dargestellt. In Wirklichkeit ist sie aber ein Tensor, da sie von der Raumrichtung des Moleküls abhängt. Korrekt muss man auch  $\alpha$  als eine Summe der Polarisierbarkeiten  $\sum \alpha_i$  betrachten.  $i$  steht hier für die Polarisierungsarten wie z. B. die Orientierungs- oder Elektronenpolarisationen.

$$\frac{\langle p \rangle}{p} = \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) = \Lambda(a)$$

mit  $a = \frac{|p||E|}{k_B T}$

Gl. 4-16: Die Langevin-Funktion  $\Lambda(a)$  beschreibt die Orientierungsverteilung der Einzeldipole, die gegen die thermische Gleichverteilung im elektrischen Feld ausgerichtet werden.

Diese unter dem Namen Langevin bekannte Funktion  $\Lambda(a)$  beschreibt, in welchem Maß die Orientierungspolarisation gegenüber der thermischen Gleichverteilung dominiert.

Bei hohen Feldern und niedrigen Temperaturen wird  $a > 1$  und die Langevin-Funktion strebt zum Wert 1, d. h. alle Einzeldipole werden durch das angelegte elektrische Feld ausgerichtet und die Polarisation erreicht ihren maximalen Wert. Man spricht dann von Sättigungspolarisation.

Bei kleinen und mittleren Feldern sowie Raumtemperatur ist  $a < 1$  und die Langevin-Funktion kann durch  $\Lambda(a) = a/3$  (<sup>3</sup>) angenähert werden (siehe hierzu auch Abbildung 11). Für die später diskutierten elektrorheologischen Fluide bedeutet dies, dass sich die dielektrischen Spektren im linearen Bereich der Langevin-Funktion befinden und damit nach der hier vorgestellten Physik auswerten lassen. Für die Messungen im Shearmode bzw. Flowmode müssen jedoch Sättigungseffekte mit in Betracht gezogen werden.

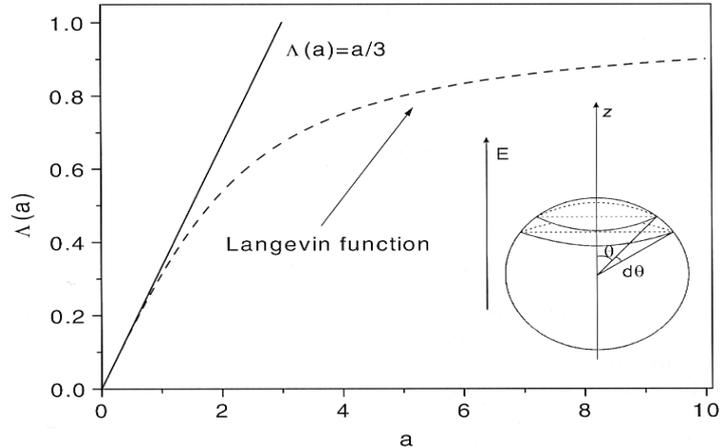


Abbildung 11: Die Langevinfunktion beschreibt die Verteilung der Einzeldipole, die gegen die thermische Gleichverteilung im elektrischen Feld ausgerichtet werden. Eingezeichnet ist die Vereinfachung  $\Lambda(a) = a/3$ , wodurch Festkörper als lineare Dielektrika behandelt werden. [Ker03]

Werden nun die Betrachtungen der induzierten und der permanenten Dipole vereinigt, so erhält man die Debye-Gleichung.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{p^2}{3k_B T} \right)$$

Gl. 4-17: Die Debye-Gleichung vereint die induzierten Dipole über die Polarisierbarkeit  $\alpha$  mit den permanenten Dipolen über ihre mittlere Ausrichtung im Feld.

<sup>3</sup> Die Annäherung geschieht durch eine Taylorreihe, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird

[Kre03].  $\Lambda(a) = \frac{1}{3}a - \frac{1}{45}a^3 + \frac{2}{945}a^5 \dots$

## 4.2.2 Empirische Modellfunktionen zur Beschreibung von dielektrischen Spektren

Dielektrische Relaxationen werden gewöhnlich durch Modellfunktionen beschrieben. Durch die theoretische Beschreibung der physikalischen Prozesse konnte im vorherigen Kapitel die Debye-Gleichung gefunden werden. Weitere Modelle beschreiben die experimentell ermittelten Spektren sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich. Die nachfolgenden Betrachtungen beschränken sich ausschließlich auf den Frequenzbereich, da dieser den Sachverhalt deutlicher aufzeigt.

In der frequenzabhängigen Darstellung ergibt sich die obige Debye-Funktion zu

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon'}{1 + i\omega\tau_D}$$

Gl. 4-18: Die Debye-Funktion

Die graphische Darstellung dieser Funktion ist in Abbildung 12 dargestellt mit  $\omega_p = 2\pi/\tau_D$ .

$\tau_D$  gibt hierbei die Lage des Maximums des dielektrischen Verlustes  $\varepsilon''$  an. Die Permittivität für  $f \rightarrow \infty$  wird mit  $\varepsilon_\infty$  bezeichnet, wohingegen  $\Delta\varepsilon$  ein Maß ist für die Fläche unterhalb der Kurve von  $\varepsilon''$  und als die „relative Stärke“ der Relaxation definiert ist.  $\varepsilon_s$  beschreibt den Wert der Permittivität bei  $f \rightarrow 0$ .

In den meisten Fällen ist der gemessene Peak in  $\varepsilon''$  asymmetrischer und breiter als in der oben aufgezeigten Debye-Relaxation.

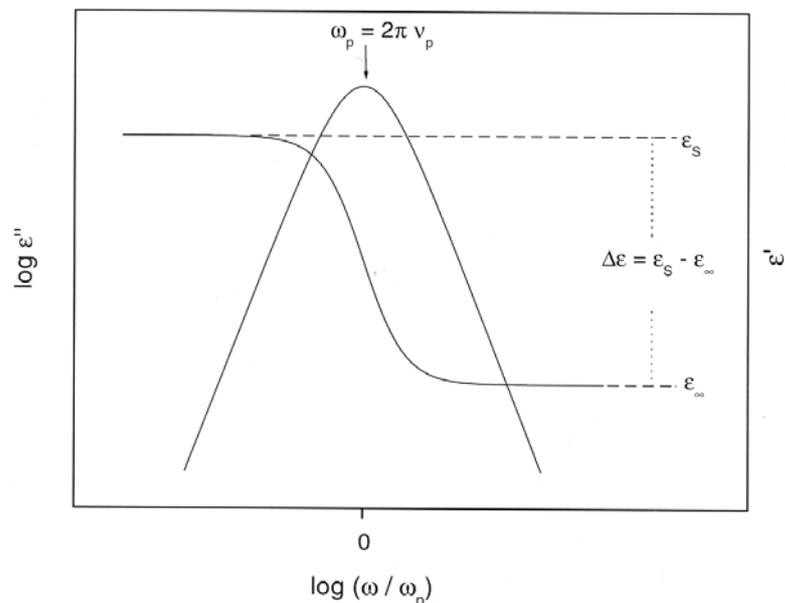


Abbildung 12: Frequenzabhängigkeit der Debye-Funktion dargestellt in  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$

Für diese Fälle wurden einige empirische Modellfunktionen entwickelt, die auf der Debye-Funktion aufbauen. So wurde die Cole-Cole-Funktion [Col41] für Relaxationen geschaffen, bei denen  $\varepsilon''$  zu niedrigeren Frequenzen verbreitert ist. Cole und Davidson [Dav50] [Dav51]

hingegen formulierten eine Formel, welche die Verbreiterung zu hohen Frequenzen beschreibt. Letztendlich gelang es Havriliak und Negami [Hav66] [Hav67], eine allgemeingültige Modellfunktion zu verfassen, in der die anderen Funktionen involviert sind ( $\beta = 1 \rightarrow$  Cole/Davidson,  $\gamma = 1 \rightarrow$  Cole/Cole,  $\beta$  und  $\gamma = 1 \rightarrow$  Debye).

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon'}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma} + \varepsilon_\infty$$

Gl. 4-19: Zur allgemeingültigen Beschreibung eines Relaxationsprozesses dient die Havriliak-Negami-Funktion

Die asymmetrische Verbreiterung der dielektrischen Verlustkurve  $\varepsilon''$  wird durch die Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  ausgedrückt. Wie sich diese auf den Kurvenverlauf auswirken, wird in Abbildung 13 deutlich.

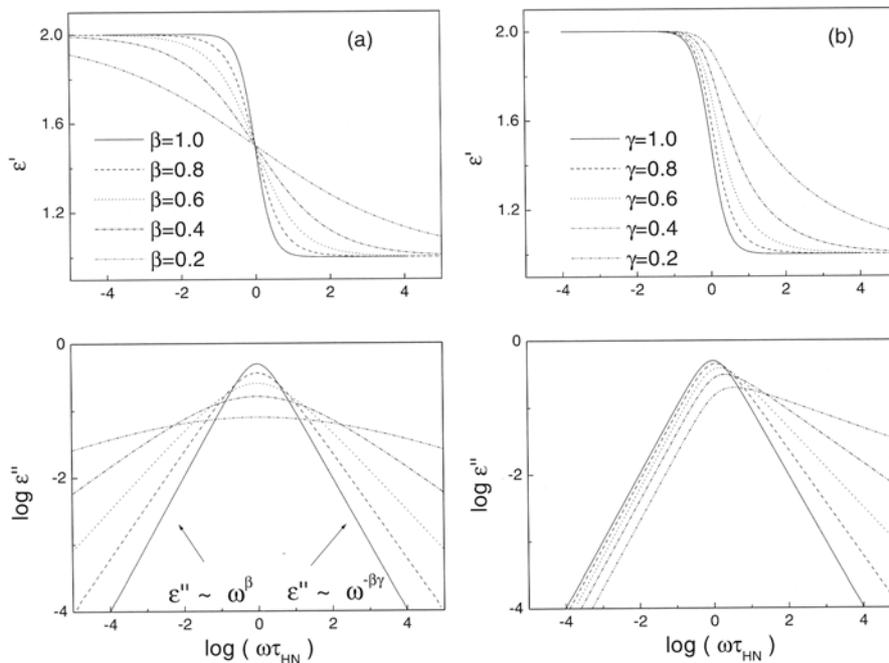


Abbildung 13: Einfluss der Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  aus der Havriliak-Negami-Funktion auf den Kurvenverlauf von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$

Während bei der Debye-Relaxation  $\tau_D$  das Maximum des dielektrischen Verlustes  $\varepsilon''$  wiedergibt, so ist bei Havriliak-Negami  $\tau_{HN}$  gegenüber dem wahren Maximum zu höheren Frequenzen hin verschoben [Dia00] [Boe98]. Eine Korrekturrechnung, um von  $\tau_{HN}$  zu  $\tau_D$  zu gelangen, ist unter Einbeziehung der beiden Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  möglich. Sie ergibt sich zu:

$$\omega_p = \frac{1}{\tau_{HN}} \left[ \sin \frac{\beta\pi}{2 + 2\gamma} \right]^{1/\beta} \left[ \sin \frac{\beta\gamma\pi}{2 + 2\gamma} \right]^{-1/\beta}$$

Gl. 4-20: Berechnung der wahren Lage des Maximums von  $\varepsilon''$  aus der Havriliak-Negami-Funktion

$\omega_p$  gibt dann ebenso wie  $\tau_D$  das wahre Maximum des dielektrischen Verlustes wieder. Die Messung an einer Probe geschieht zumeist über einen größeren Temperaturbereich. Mit der oben beschriebenen Havriliak-Negami-Funktion lässt sich bei jedem Temperaturschritt die Relaxation anfitten. Der Verlauf von  $\varepsilon''$  setzt sich hierbei aus zwei Komponenten zusammen:

Zum einen aus der Polarisati-  
on selbst. Diese bildet bei der  
Betrachtung von  $\varepsilon''$  ein loka-  
les Maximum aus. Zum ande-  
ren steigt bei niederen Fre-  
quenzen  $\varepsilon''$  aufgrund der  
Leitfähigkeit an -  
 $\varepsilon'' = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon''_{Pol}$  (siehe  
Abbildung 14).

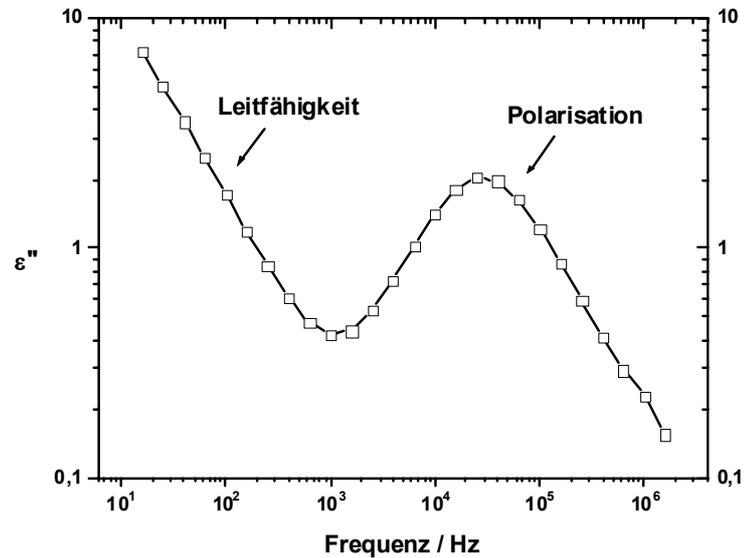


Abbildung 14: Mit der Havriliak-Negami-Funktion angefitzter Relaxationsprozess. Die Messkurve stellt eine Addition der beiden einzelnen Effekte – Polarisation und Leitfähigkeit – dar.

Die Lage des Relaxationsmaximums ist temperaturabhängig ( $\tau$  = Lage des  $\varepsilon''$ -Maximums in 1/Hz). Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Dipole verschiebt sich die Lage des Maximums bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen (siehe dazu Abbildung 15).

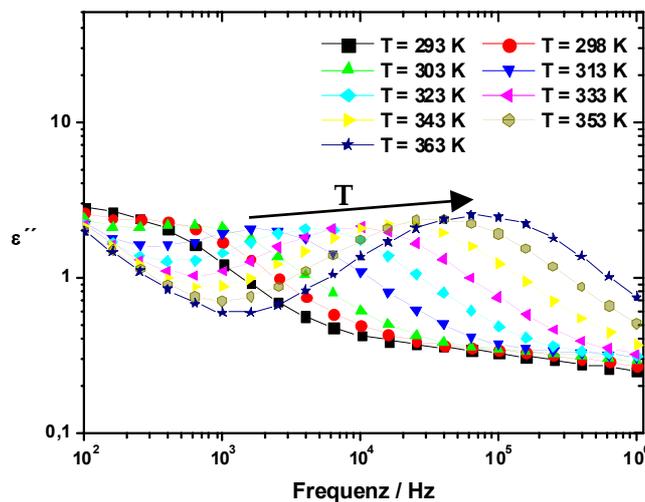


Abbildung 15: Die Lage des Maximums von  $\varepsilon''$  wandert mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen. Ebenfalls steigt der Wert des Maximums von  $\varepsilon''$ . Für die Messung wurde eine ERF mit 0.07 wt% LiCl als Dotiersalz in PUR-Partikeln verwendet.

Beschreiben lässt sich dieser Vorgang mit der Formel von Vogel [Vog21], Fulcher [Ful23] und Tamman [Tam26]. Im Gegensatz zur Arrhenius-Gleichung, bei der ein beliebiger kontinuierlicher Prozess vorausgesetzt wird, der bei jeder Temperatur von statten geht, wird bei der Gleichung von Vogel-Fulcher-Tamman eine Grenztemperatur  $T_v$  eingeführt. Unterhalb dieser Temperatur  $T_v$  kann ein Prozess nicht mehr stattfinden. Entwickelt wurde diese Gleichung

chung, um materialspezifische Prozesse, die ein einseitig begrenztes Temperaturverhalten aufweisen, zu beschreiben. Bevorzugt wird sie daher bei Kunststoffen mit ihrem Glaspunkt  $T_g$  (auch Glastemperatur genannt) eingesetzt, weshalb man bei  $T_v$  auch von dem idealisierten Glaspunkt spricht.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{(T - T_v)k_B}\right)$$

Gl. 4-21: Aus der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung lässt sich die Aktivierungsenergie und die dynamische Glastemperatur  $T_v$  ableiten

Eine Glastemperatur  $T_g$  lässt sich – neben der Bestimmung mittels dielektrischen Spektroskopie – auch mit der DSC<sup>4</sup>-Analyse messen. Hierbei wird der kalorimetrische Glaspunkt bestimmt. Dieser unterscheidet sich zwischen 30 und 70 Kelvin von der dynamisch gemessenen  $T_v$ . Es ist jedoch möglich, aus der dynamischen (dielektrischen Messung) den kalorimetrischen  $T_g$  zu bestimmen (siehe Abbildung 17 und Abbildung 18).<sup>(5)</sup>

Eine durch die Gleichung Gl. 4-21 angefittete Kurve sieht man in der nebenstehenden Abbildung 16. Als Ergebnis des Anfittens erhält man die Aktivierungsenergie  $E_a$ , die Vogel-Fulcher- oder dynamische Glastemperatur  $T_v$  und die sog. Versuchsfrequenz  $\tau_0$ .

Die Temperaturabhängigkeit nach Vogel-Fulcher setzt jedoch voraus, dass das System bis hin zu  $T_v$  ungestört ist. Bei dem untersuchten elektrorheologischen Fluid handelt es sich um Polymerpartikel, die mit Salz dotiert wurden. Diese Salzdotierung sorgt durch die induzierte Polarisation im elektrischen Feld für den ER-Effekt. Bei der Betrachtung des Temperaturverhaltens der durch die Orientierung der Salzionen im Partikel verursachten Relaxation ist auch der durch eine DSC-Analyse ermittelte  $T_g$  essenziell. Unterhalb des  $T_g$  findet eine stark gehemmte Bewegung der Kettensegmente innerhalb des Polymergerüsts statt. Daraus resultiert, dass sich auch die Salzionen kaum noch bewegen können. Betrachtet man dazu die Leitfähigkeit der Partikel über die Temperatur, so ist unterhalb des  $T_g$  nur noch die elektrische Leitfähigkeit des Polyurethan und nicht mehr die Ionenleitfähigkeit des Salzes im Polyurethan auszumachen (siehe Abbildung 19). Daraus folgt, dass der kalorimetrische  $T_g$  dominierend gegenüber dem  $T_v$  ist. Das hat Konsequenzen für die Bedeutung der Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung.

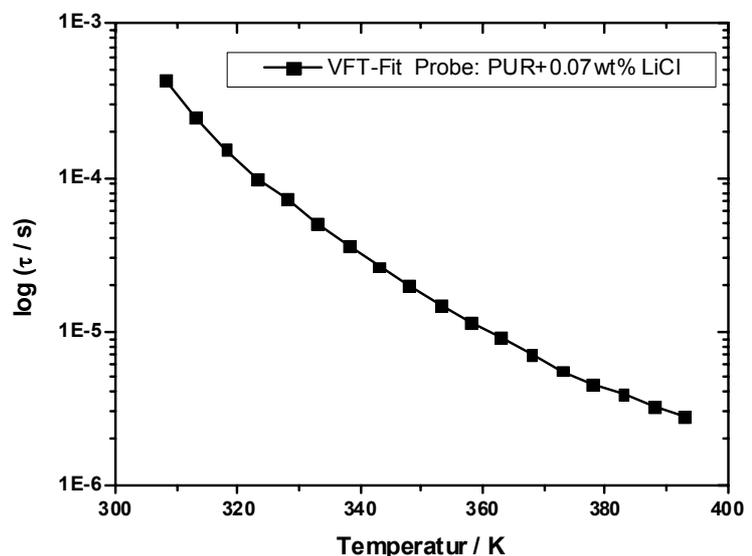


Abbildung 16: Eine PUR-ERF dotiert mit 0.07 wt% LiCl. Mittels der Gleichung von Vogel-Fulcher-Tammann angefittete dielektrische Messung

<sup>4</sup> DSC-Analyse: Differential-Scanning-Calorimetry

<sup>5</sup> siehe [Kre03]

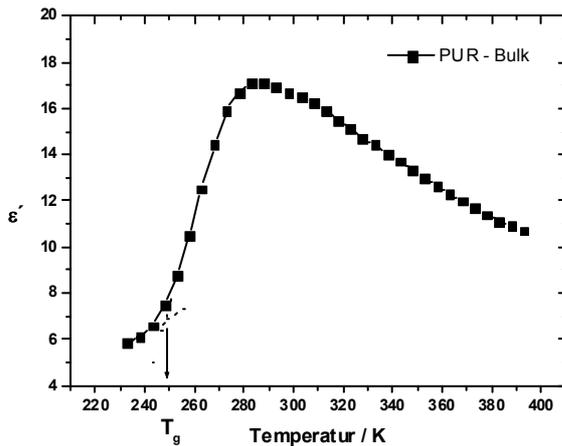


Abbildung 17: Der sprunghafte Anstieg von  $\epsilon'$  ist auf den  $T_g$  des PUR zurückzuführen. Der Wert des  $T_g$  von PUR nach der Bestimmung mit diesem Prinzip liegt bei ca. 253K.

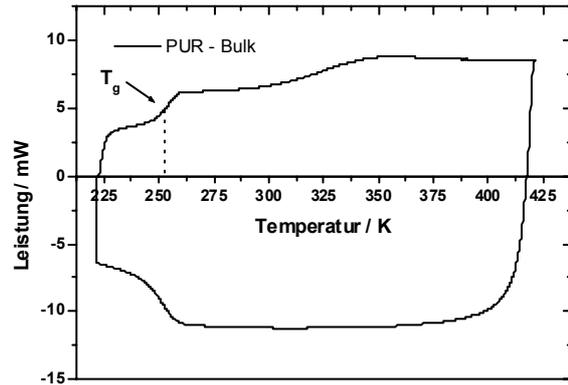


Abbildung 18: Bestimmung des  $T_g$  von PUR mittels einer DSC-Analyse. Der hieraus bestimmte Glaspunkt liegt bei 253K.

In Abbildung 20 ist der schematische Verlauf der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung als durchgezogene Linie dargestellt.

Der Verlauf über die Temperatur erfolgt von  $\tau_0$  bei  $T \rightarrow \infty$  bis hin zu  $T_v$  bei  $\log \tau \rightarrow \infty$ . Durch Anfitzen der Messpunkte im Auswertebereich A mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung als Grundlage, erhält man als Ergebnis die Parameter  $T_v$ ,  $E_a$  und  $\tau_0$ . Zeigt die Probe nun einen  $T_g$ , der oberhalb dem  $T_v$  liegt, so biegt die Kurve früher ab und strebt für  $\log \tau \rightarrow \infty$  gegen  $T_g$  (als gestrichelte Kurve im Diagramm dargestellt). Der zur Verfügung stehende Auswertebereich A (siehe Diagramm) liegt jedoch oberhalb der Temperatur, bei der die Kurve abzuknicken beginnt, d. h. die Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung berücksichtigen nicht den  $T_g$ . Für die Bedeutung der Parameter hat das folgende Auswirkungen:

Die Aktivierungsenergie bleibt für den Prozess gleich. Ob das Relaxationsverhalten zum  $T_v$  oder zum  $T_g$  strebt, hat keinen Einfluss darauf, wie viel Energie für den Prozess benötigt

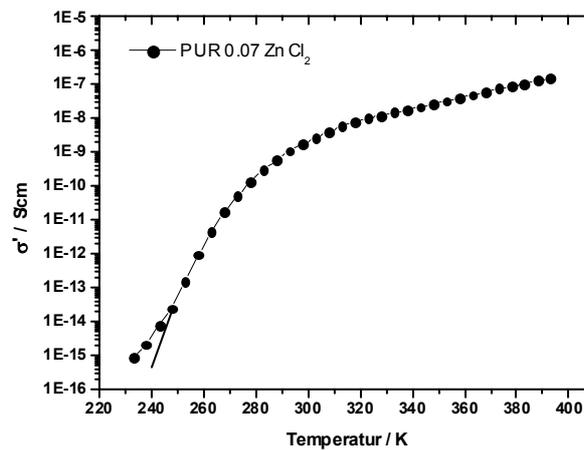


Abbildung 19: Leitfähigkeit einer mit  $ZnCl_2$  dotierten Bulk-Probe über die Temperatur. Unterhalb des  $T_g$  ( $T_g = -20^\circ C$ ) ist ein Abknicken der Kurve zu beobachten (der theoretische Kurvenverlauf ist durch die durchgehende Linie angedeutet). Dies kann auf die Lokalisierung der Salzionen im Polymergerüst zurückgeführt werden. Die elektrische Leitfähigkeit ist in diesem Bereich ausschließlich durch das PUR gegeben.

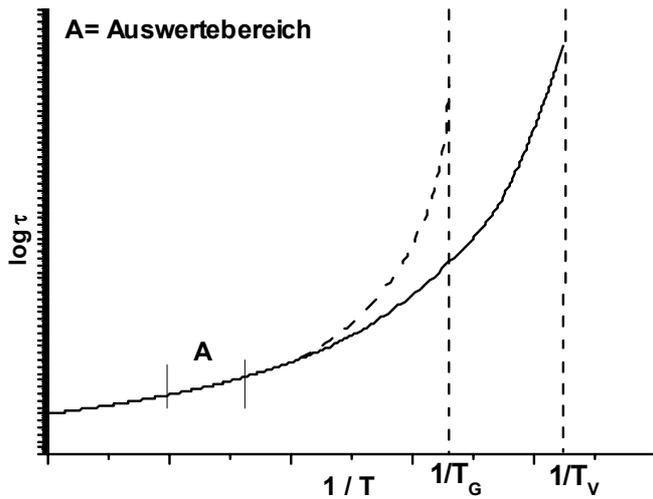


Abbildung 20: Einfluss des kalorimetrischen  $T_g$  auf den Kurvenverlauf der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung. Durch den  $T_g$  kann sich der Prozess (hier: die Salzrelaxation) nicht ungestört entfalten und den dynamischen Glaspunkt  $T_v$  erreichen. Dadurch erhält  $T_v$  den Charakter einer Temperaturabhängigkeit.

wird. Die Vogel-Fulcher Temperatur, kurz  $T_v$ , verliert ihren Charakter als Temperatur. Sie wird zum Maß für die Temperaturabhängigkeit des Prozesses. Bei einer kleinen  $T_v$  wird die Steigung der Kurve flacher, d. h. sie überstreicht in einem Temperaturfenster ein kleines  $\Delta \log \tau$ . Bei einer hohen  $T_v$  hingegen wird die Kurve steiler und überstreicht einen wesentlich größeren  $\Delta \log \tau$ -Bereich.  $T_v$  gibt also an, wie stark die Salzrelaxation von der Temperatur abhängig ist. Für die sog. Versuchsfrequenz  $\tau_0$  konnte im Zuge der Untersuchungen für die polymerbasierten ERF keine sinnvolle physikalische

Bedeutung gefunden werden. Daher wird sie im Weiteren nicht näher betrachtet.

### 4.2.3 Grenzflächenpolarisation nach Maxwell-Wagner-Sillars

Inhomogene Materialien (z. B. Emulsionen, Suspensionen, poröse Medien) stellen in der dielektrischen Spektroskopie ein weites Forschungsfeld da. Während bei homogenen Medien die vorkommenden Relaxationsprozesse ausschließlich auf materialinternen Effekten beruhen, wird aufgrund der Grenzflächen bei inhomogenen Medien ein zusätzlicher Relaxationsprozess hervorgerufen. Der Prozess wird daher auch Grenzflächenpolarisation genannt. Die Grenzflächenpolarisation ist umso stärker, je größer der Leitfähigkeitsunterschied zwischen den beiden Medien ist. Bei einer ERF basierend auf dotierten Polymerpartikeln in einem Trägermedium können zwei Arten von Grenzflächenpolarisationen auftreten. Zum einen die Polarisation an der Grenze von den Partikeln zu dem sie umgebenden Trägermedium. Zum anderen können während der Herstellung der Partikel Wasser oder Gase in Form von Blasen / Poren eingebracht werden. Diese stellen gegenüber dem Polymer ebenfalls eine Grenzfläche mit großem Leitfähigkeitsunterschied dar und führen somit ebenfalls zu einer Grenzflächenpolarisation.

Das einfachste Beispiel für eine Grenzflächenpolarisation stellt eine Schichtstruktur mit frequenzunabhängiger Permittivität' der Medien 1 und 2 dar, bei der nur eine Schicht (in diesem Fall Medium 2) eine Leitfähigkeit besitzen darf (siehe hierzu Abbildung 21).

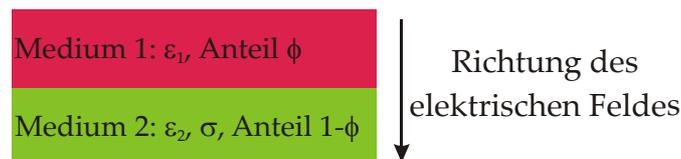


Abbildung 21: Eine Schichtstruktur, bestehend aus einer isolierenden und einer leitenden Schicht mit unterschiedlichen frequenzunabhängigen Permittivitäten' [Kre03] führt dennoch zu einer frequenzabhängigen Relaxation

Aufgrund der nicht vorhandenen Leitfähigkeit von Medium 1 kommt es zu einem Ladungsträgerüberschuss an der Grenzfläche zwischen den Medien. In Abhängigkeit der Frequenz des elektrischen Feldes führt dies zu einer Grenzflächenpolarisation. Mit einer als Grundmodell angenommenen Debye-Relaxation lässt sich für diese Schichtstruktur daraus eine Dielektrizitätskonstante berechnen.

Um dieses Verhalten allgemeingültig zu formulieren, verfeinerten Maxwell, Wagner und Sillars das Modell. Angefangen von Partikeln in einem Trägermedium [Max92] über die Einbeziehung der Leitfähigkeit [Wag14] bis hin zur Abstraktion der geometrischen Form beider Medien [Sil37] wurde die Theorie kontinuierlich erweitert. Die daraus resultierende Theorie ist bekannt als Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie (kurz: MWS-Theorie).

Die MWS-Theorie ist nur für Partikel/Poren in einem Medium gültig. Da aber auch in anderen Situationen, z. B. bei einem Schalenpartikel an den inneren Grenzflächen, dieselben Polarisationseffekte auftreten wie oben erklärt, musste die Theorie dahingegen erweitert werden. Bruggeman/Hanai [Bru35] [Han61] oder Looyenga [Loo65] – um nur einige wenige zu nennen – haben aufbauend auf der MWS-Theorie für diese Problemstellungen Lösungen entwickelt.

## Das MWS-Modell für die ERF

### Permittivität $\varepsilon_c'$

Wie unter 4.2.3 erläutert, ist das MWS-Modell für Partikel/Poren in einem Trägermedium – hier PUR-Partikel in Silikonöl – entwickelt worden (siehe Abbildung 22). Berechnet wird die Permittivität des Systems ( $\varepsilon_c'$ ) aus der Permittivität ( $\varepsilon_f', \varepsilon_m'$ ) und Leitfähigkeit ( $\sigma_f', \sigma_m'$ ) der Einzelkomponenten.

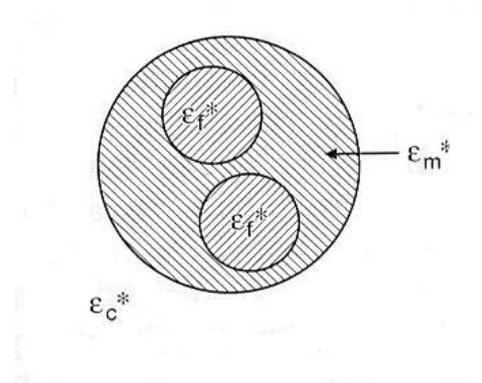


Abbildung 22: Systemkonfiguration für die Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie [Kre03]

Als Grundlage wird hierbei ein Relaxationsprozess des Debye-Typs angenommen. Ein anderer Prozess (Cole-Cole, Cole-Davidson oder Havriliak-Negami) kann nicht herangezogen werden, da alle diese Modelle Koeffizienten beinhalten, für deren empirische Ermittlung eine Messung der Suspension / ERF vonnöten ist.

Die Ermittlung der Systempermittivität  $\varepsilon_c'$  erfolgt nach der MWS-Theorie zu:

$$\varepsilon_c' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Gl. 4-22: Bestimmung von  $\varepsilon_c'$  nach dem Debye-Modell

mit

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_m \frac{[n\varepsilon_f + (1-n)\varepsilon_m] + (1-n)[\varepsilon_f - \varepsilon_m]\varphi_f}{[n\varepsilon_f + (1-n)\varepsilon_m] - n[\varepsilon_f - \varepsilon_m]\varphi_f}$$

Gl. 4-23: Berechnung von  $\varepsilon_\infty$

$$\Delta\varepsilon = \frac{n(\varepsilon_f\sigma_m - \varepsilon_m\sigma_f)^2\varphi_f(1-\varphi_f)}{[(1-n)\varepsilon_m + n\varepsilon_f + n(\varepsilon_m - \varepsilon_f)\varphi_f][[(1-n)\sigma_m + n\sigma_f + n(\sigma_m - \sigma_f)\varphi_f]^2]}$$

Gl. 4-24: Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$

$$\tau = \varepsilon_0 \frac{(1-n)\varepsilon_m + n\varepsilon_f + n(\varepsilon_m - \varepsilon_f)\varphi_f}{(1-n)\sigma_m + n\sigma_f + n(\sigma_m - \sigma_f)\varphi_f}$$

Gl. 4-25: Relaxationszeit  $\tau$ 

Um die Form der Partikel zu berücksichtigen, wurde ein Formfaktor  $n$  eingeführt. Dieser gibt den Formanteil in der entsprechenden Raumrichtung an. Allgemein für ellipsoide Partikel mit den Raumachsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  ist der Faktor  $n$  definiert als:

$$n_x = \frac{4}{3} \pi x y z \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\xi + a^2)V(\xi)}$$

Gl. 4-26: Der Formfaktor  $n$  für die  $x$ -Komponente

wobei  $V(\xi)$  gleich

$$V(\xi) = \frac{4}{3} \pi \sqrt{(\xi + x^2)(\xi + y^2)(\xi + z^2)}$$

Gl. 4-27: Bestimmung von  $V(\xi)$ 

ist (mit  $\xi$  als Integrationsvariable<sup>(6)</sup>).

Die Berechnung der anderen Faktoren  $n_y$  und  $n_z$  ist äquivalent. Für runde Partikel beträgt der Formfaktor  $n = n_x = n_y = n_z = \frac{1}{3}$ .

### Dielektrischer Verlust $\varepsilon''$

Neben der Permittivität  $\varepsilon_c'$  spielt auch der dielektrische Verlust  $\varepsilon''$  eine große Rolle. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, sind die Relaxationen (z. B. aufgrund der Urethangruppe oder des Salzes) in der  $\varepsilon''$ -Darstellung zumeist besser sichtbar.

Der mathematische Zusammenhang von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  ist durch die Kramers-Kronig-Relation gegeben. Diese Umrechnung geschieht durch ein Integral über alle Frequenzen von  $f = 0$  Hz bis  $f = \infty$  Hz (siehe hierzu Gl. 4-28).

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon'(\omega) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

Gl. 4-28: Umrechnung der Permittivität' in den dielektrischen Verlust mittels der Kramers-Kronig-Relation

<sup>6</sup> An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass in den obigen Formeln (Gl. 4-22 bis Gl. 4-25) aufgrund der Übersichtlichkeit die Frequenzabhängigkeiten der Permittivitäten nicht dargestellt wurden. Die korrekte Schreibweise wäre deshalb für die Permittivität  $\varepsilon_m(\omega)$ ,  $\varepsilon_f(\omega)$  und  $\varepsilon_c(\omega)$ . Bei den Leitfähigkeiten ist die DC-Leitfähigkeit des jeweiligen Materials gemeint.  $\varphi_f$  entspricht der Volumenkonzentration der Partikel in der ERF.

In der Praxis ist dies nicht realisierbar. Die besten Geräte können von  $10^{-5}$  Hz bis  $10^9$  Hz durchgehend messen. Um diese Umrechnung an einer realen Messkurve mit einer endlichen Anzahl von Messpunkten dennoch durchführen zu können, haben Steeman und van Turnhout [Ste97] einen numerischen Algorithmus (siehe Gl. 4-29) entwickelt.

$$\varepsilon''(\omega) \approx \sum_{i=1}^p b_i [\varepsilon'(\omega/2^i) - \varepsilon'(\omega * 2^i)]$$

Gl. 4-29: Numerische Kramers-Kronig-Relation zur Berechnung von  $\varepsilon''$

Der Koeffizient  $p$  gibt die Anzahl der Ausgleichselemente<sup>7</sup> an.

Mit diesem Algorithmus ist es nun möglich, die Kramers-Kronig-Transformation in jedem beliebig gemessenen Frequenzbereich zu vollführen.

Aufgrund der Umwandlung des Integrals in eine Summe und der nur endlichen Anzahl von Messpunkten ist das errechnete  $\varepsilon''$  gegenüber dem gemessenen kleiner, d. h. die dielektrischen Verluste werden zu gering ausgegeben (siehe u.a. Abbildung 35 rechte Graphik). Auch wird bei diesem Verfahren die DC-Leitfähigkeit nicht berücksichtigt. So können durch die Leitfähigkeit überdeckte Relaxationen in  $\varepsilon''$  erkannt werden. Die Lage der Relaxationsmaxima ist bei Messung und Transformation identisch.

<sup>7</sup> Als Ausgleichselemente werden alle Summanden höherer Ordnung ( $p \neq 1$ ) bezeichnet.

#### 4.2.4 Verknüpfung zwischen dielektrischen und rheologischen ERF-Kennwerten

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich damit, wie sich Veränderungen der ERF-Synthese sowohl in dielektrischen als auch in rheologischen Messungen niederschlagen. Um Aussagen beider Messarten zu vergleichen, wird an dieser Stelle der mathematische Zusammenhang dargelegt.

Für die **Schubspannung** ergibt sich der Zusammenhang wie folgt:

Aus Gl. 4-5 und Gl. 4-9 ist die Beziehung zwischen der Polarisation  $\vec{P}$ , dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$  gegeben zu:

$$\vec{P} = \alpha^* \vec{E} = (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 \vec{E}$$

Gl. 4-30: Beziehung der Polarisation  $\vec{P}$  mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha^*$  konnte in Gl. 3-1 für die ERF zu

$$\alpha^* = \frac{(\varepsilon_P^* - \varepsilon_F^*)}{(\varepsilon_P^* + 2\varepsilon_F^*)}$$

Gl. 4-31: Beschreibung der Polarisierbarkeit  $\alpha$

beschrieben werden.

Für die Schubspannung  $\tau_S$  erhielt man in dem gleichen Zusammenhang (Gl. 3-6) die Formel

$$\tau_S = 3/2 \Phi \varepsilon_F \alpha^* \varepsilon_0 E^2 F_{\max}(\gamma) * \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \gamma^2}}$$

Gl. 4-32: Formel zu Beschreibung der Schubspannung  $\tau_S$

Somit ist die Schubspannung  $\tau_S$  direkt proportional mit der Polarisierbarkeit  $\alpha^*$ .

Aus Gl. 4-30 lässt sich mit Hilfe von Gl. 4-19

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon'}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma} + \varepsilon_\infty$$

Gl. 4-33: Allgemeingültige Beschreibung eines Relaxationsprozesses nach der Havriliak-Negami-Funktion

die Verkettung von Schubspannung  $\tau_S$  und relativer dielektrischer Stärke  $\Delta\varepsilon'$  gewinnen. Somit kann nun aus einer dielektrischen Messung auf eine rheologische Größe geschlossen werden.

$$\tau_S \approx \Delta\varepsilon'$$

Gl. 4-34 Die Schubspannung  $\tau_S$  ist direkt proportional zur relativen dielektrischen Stärke  $\Delta\varepsilon'$

In der dielektrischen Spektroskopie ist es gängiger, anstatt der relativen Stärke  $\Delta\varepsilon'$  den dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  zu betrachten. Beide Größen beschreiben den gleichen physikalischen Effekt, die Größe der dissipierten Energie eines Relaxationsprozesses.  $\Delta\varepsilon'$  beschreibt dabei die Fläche unterhalb der Kurve von  $\varepsilon''$ , wohingegen der dielektrische Verlust  $\varepsilon''$  den Wert

des Maximums der  $\varepsilon''$ -Kurve angibt. Die Informationen, die aus beiden Kennwerten gewonnen werden können, sind die Gleichen (vorausgesetzt  $\beta$  und  $\gamma$  aus Gl. 4-19 sind 1), ebenso wie der Verlauf über Temperatur oder andere Variablen (z.B. Konzentrationen der Partikel). Als Beispiel dafür ist der Verlauf der beiden Kenngrößen über der Partikelkonzentration in einer ERF in den beiden nachstehenden Graphiken dargestellt.

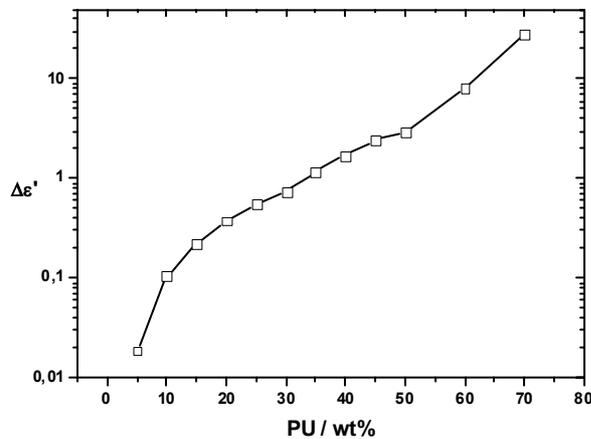


Abbildung 23: Auftragung der relativen dielektrischen Stärke  $\Delta\varepsilon'$  gegenüber der Partikelkonzentrationen PU wt %

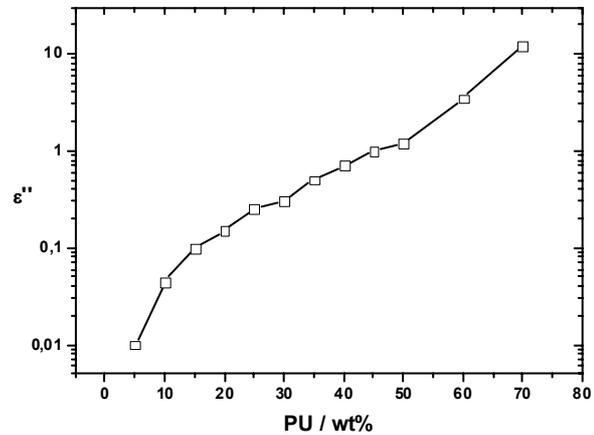


Abbildung 24: Im Vergleich mit der relativen dielektrischen Stärke  $\Delta\varepsilon'$  ist der Kurvenverlauf bei dem dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  über die Partikelkonzentration gleich.

Daraus folgt nun schlussendlich, dass die Schubspannung  $\tau_S$  sowohl mit der relativen dielektrischen Stärke  $\Delta\varepsilon'$  als auch mit dem dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  direkt verknüpft ist.

$$\tau_S \approx \varepsilon''$$

Gl. 4-35 Die Schubspannung  $\tau_S$  ist direkt proportional zur relativen dielektrischen Stärke  $\varepsilon''$

Für die **Stromdichte** ergibt sich analog:

Zuerst muss dafür die Beschreibung der Relaxationszeit  $\tau$  für einen Polarisationsprozess betrachtet werden:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'}{\sigma}$$

Gl. 4-36: Bestimmung der Relaxationszeit  $\tau$  aus den materialspezifischen Kennwerten  $\sigma$  und  $\varepsilon'$  [Kre03]

Die Relaxationszeit  $\tau$  ist also umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit der Probe. Für das weitere Verständnis ist es wichtig, die Verknüpfung zwischen dem elektrischen Feld und  $\tau$  nachzuweisen.

$$\sigma = \frac{j}{E}$$

Gl. 4-37: Die Leitfähigkeit, bestimmt aus dem ohmschen Gesetz

Damit ist  $\tau(\varepsilon')$ :

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' E}{j}$$

Gl. 4-38: Der Zusammenhang zwischen  $\tau$ , dem elektrischen Feld  $E$  und der Stromdichte  $j$

Und die Stromdichte  $j$

$$j = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' E}{\tau}$$

Gl. 4-39: Die Stromdichte  $j$  ist direkt proportional mit dem elektrischen Feld  $E$  und der Permittivität. Die Relaxationszeit geht umgekehrt proportional in die Stromdichte ein.

Da in dem Wert für die Permittivität  $\varepsilon'$  sowohl die Polarisationsleitfähigkeit als auch die DC-Leitfähigkeit enthalten sind (siehe Kapitel 3), kann durch die Bestimmung der Relaxationszeit  $\tau$  auf die Höhe der Stromdichte geschlossen werden (vergleiche hierzu Kapitel 4.3)

## 4.2.5 Messaufbau und Messverfahren

### Messgerät

Zur Messung der dielektrischen Spektren wurde ein Impedanzanalyser des Typs „ALPHA Dielectric Analyzer“ der Firma Novocontrol <sup>(8)</sup> verwendet. Der Messbereich dieses Analyzers liegt bei Impedanzen im Bereich von  $0.01 \Omega$  bis  $200 T\Omega$ , welche in einem Frequenzbereich von  $3 \mu\text{Hz}$  bis  $10 \text{MHz}$  gemessen werden können. Die Auflösung des Verlustwinkels  $\tan\delta$  beträgt  $0.01 \text{ mrad}$ . Die Temperierung der Probe erfolgt mittels einer Gasheizung. Flüssiger Stickstoff wird verdampft und mit der Heizung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Damit herrscht um die Probe immer eine wasserfreie und inerte Atmosphäre. Mit der vorhandenen Gasheizung lassen sich Probentemperaturen von  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+450 \text{ }^\circ\text{C}$  realisieren.

### Messverfahren

Bei der Impedanzmessung wird Spannung mit einer fixen Frequenz zwischen den parallelen Elektroden einer Messzelle, in der sich die Probe befindet, angelegt. Die Spannung erzeugt einen Strom mit der gleichen Frequenz. Jedoch besteht zwischen Spannung und Strom eine Phasenverschiebung  $\varphi$ . Aus diesen Messdaten lassen sich alle dielektrische Größen berechnen oder ableiten.

Die Impedanz bestimmt sich zu  $Z^* = U^*/I^*$  <sup>(9)</sup> und der Anteil von ohmschem Widerstand und Kapazität ist aus der Phasenverschiebung zu gewinnen. Der ohmsche Widerstand hat eine Phase von  $0^\circ$ , während die Phase der Kapazität bei  $-90^\circ$  liegt. Um die Permittivität zu berechnen, muss die Leerkapazität der Messzelle bestimmt und der Messwert anschließend um diesen Wert berichtigt werden. Bei den verwendeten Messzellen ergibt sich die Leerkapazität nach:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 - A_{\text{Spacer}}}{h}$$

Gl. 4-40: Berechnung der Leerkapazität der Messzelle

Hierbei ist  $D$  der Elektrodendurchmesser,  $h$  der Abstand zwischen den beiden Elektroden und  $A_{\text{Spacer}}$  die Fläche des Abstandhalters zwischen den zwei Elektroden.

Die Permittivität bestimmt sich nun aus dem Quotienten von gemessener Zellenkapazität zur Leerkapazität:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{C_P^*}{C_0}$$

Gl. 4-41: Bestimmung der Permittivität  $\varepsilon^*$  aus der gemessenen Kapazität  $C_P^*$

Weitere Kenngrößen, z. B. die spezifische Leitfähigkeit ( $\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1)$ ), der Verlustwinkel ( $\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{Z'}{Z''}$ ) oder der Modulus ( $M^* = \frac{1}{\varepsilon^*}$ ) lassen sich nun aus der Per-

<sup>8</sup> www.novocontrol.com

<sup>9</sup> \* bedeutet, dass es sich hier um komplexe Größen handelt.

mittivität ableiten. Für die ERF ist die Stromdichte  $j$  eine wichtige Größe. Sie lässt sich aus der Leitfähigkeit und dem elektrischen Feld berechnen.

Die verwendeten Messzellen sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt. Die linke Messzelle wurde für die Standardmessung der ERF in einem Temperaturbereich von  $-40\text{ °C}$  bis  $+120\text{ °C}$  und einem Frequenzbereich von  $10^2\text{ Hz}$  bis  $10^7\text{ Hz}$  verwendet. Sie besteht aus zwei Messingelektroden und einem Teflonring als Abstandshalter (Spacer). Die Messspannung beträgt  $U_{\text{rms}} = 1\text{ V}$ , was bei einem Elektrodenabstand von  $1\text{ mm}$  einem E-Feld von  $E_{\text{rms}} = 1\text{ V/mm}$  entspricht. Ein zusätzlicher Hochspannungsverstärker ermöglicht es, eine Spannung von  $U_{\text{rms}} = 1 - 350\text{ V}$  zu erreichen. Das jeweilige E-Feld ist entsprechend. Um auch das sehr niederviskose Silikonöl vermessen zu können, musste eine Messzelle benutzt werden, die ein Auslaufen des Öls während der Messung verhindert. Zu diesem Zwecke wurde eine Zelle bestehend aus zwei Messingelektroden und zwei Glasfasern als Spacer verwandt.

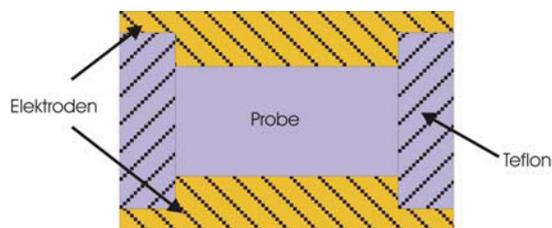


Abbildung 25: Standardmesszelle

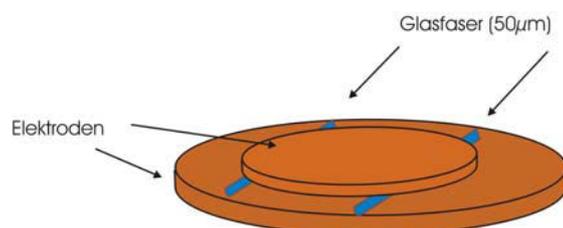


Abbildung 26: Messzelle für Feldstärken bis  $10\text{ kV/mm}$ .

Der Faserdurchmesser von  $50\mu\text{m}$  und die dadurch auftretenden Kapillarkräfte verhindern, dass das Öl entweichen kann. Der Einsatzbereich dieser Zelle liegt in einem Temperaturbereich von  $-160\text{ °C}$  bis  $+450\text{ °C}$  und bei einem Frequenzbereich von  $10^{-5}$  bis  $10^4\text{ Hz}$  (beides sind Grenzen, die durch das Gerät vorgegeben sind). Das maximal mögliche E-Feld bei dieser Glasfaserzelle liegt bei  $E_p = 10\text{ kV/mm}$ , was einem effektiven Feld von  $E_{\text{rms}} = 7\text{ kV/mm}$  entspricht.

Aufgrund der horizontalen Messanordnung der Elektroden bei beiden Messzellen hat eine Sedimentierung der Probe während der Messung keinen Einfluss auf das Messergebnis, was mit zeitabhängigen Messungen über mehrere Tage überprüft wurde.

### 4.2.6 Interpretation des dielektrischen Spektrums

Eine Standardmessung zur Charakterisierung einer ERF wurde im Frequenzbereich von  $10^{-2}$  Hz bis  $10^7$  Hz und in einem Temperaturintervall von  $-40$  °C bis  $+120$  °C mit einem  $\Delta T$  von 5 K durchgeführt. Die Messspannung lag bei  $U = 1V_{\text{rms}}$ , was einem E-Feld von  $E_{\text{rms}} = 1V/\text{mm}$  entspricht. Die Standardmesszelle aus Abbildung 25 wurde verwendet.

Für die qualitative Bewertung der Spektren wird aufgrund der besseren Übersicht eine dreidimensionale Ansicht gewählt. Ist eine quantitative Bewertung notwendig, so wird diese in einer zweidimensionalen Grafik dargestellt und ausgewertet.

Ein aus einer solchen Messung resultierendes Spektrum ist in Abbildung 27 zu sehen. Hier wurde eine ERF ausgewählt, die mit LiCl dotierte Polyurethanteilchen enthielt. Eine Variation der Salzart oder -menge verändert das Spektrum nicht grundlegend. Gleiches gilt für die Konzentration der Partikel und die Modifikation der Polyurethanmatrix. Einzelne Relaxationen werden stärker oder schwächer ausgeprägt, jedoch kommen keine neuen hinzu. Daher wird an diesem Beispiel exemplarisch eine für alle Spektren gültige Identifikation der Relaxationsprozesse aufgezeigt.

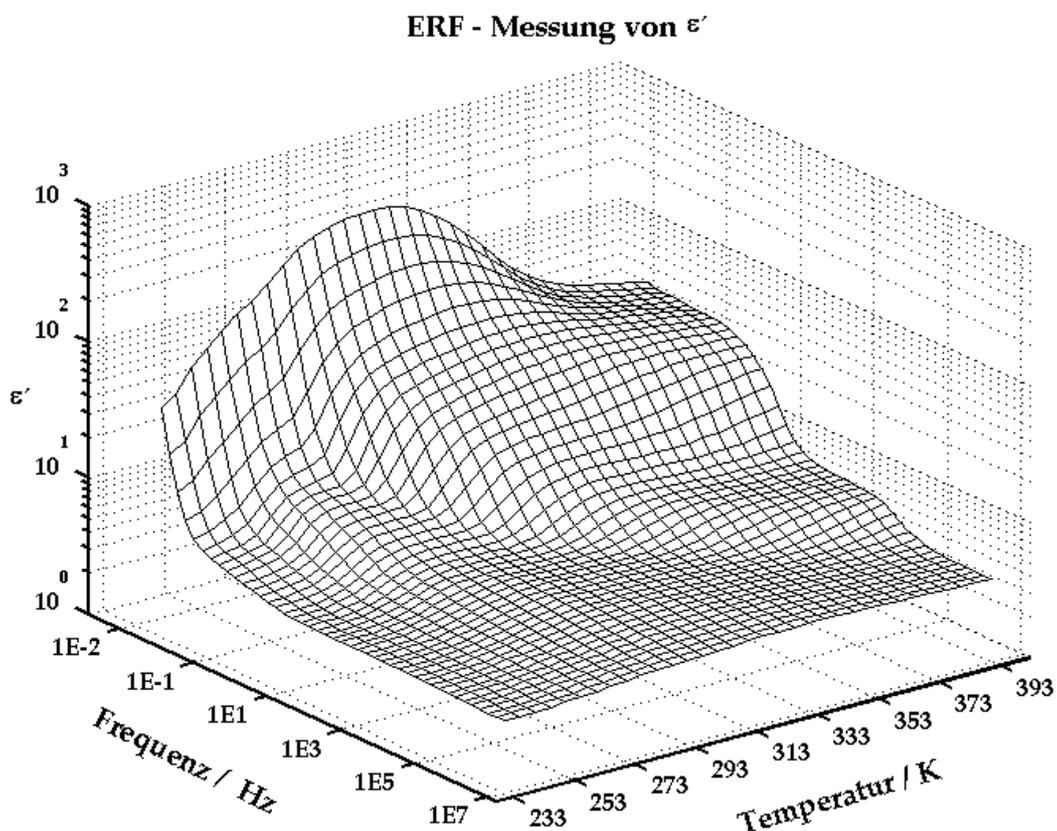


Abbildung 27: Dielektrisches Spektrum ( $\epsilon'$ ) einer Polyurethan-ERF mit 0.07 wt% LiCl als Dotiersalz.

Die Hauptbetrachtung und Identifizierung der einzelnen Polarisationsmechanismen findet im Spektrum des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$  (siehe Abbildung 28) statt. Dieses bietet den Vorteil, dass eine Stufe in  $\epsilon'$  als ein Maximum dargestellt wird. Dadurch wird die Identifizierung eindeutiger.

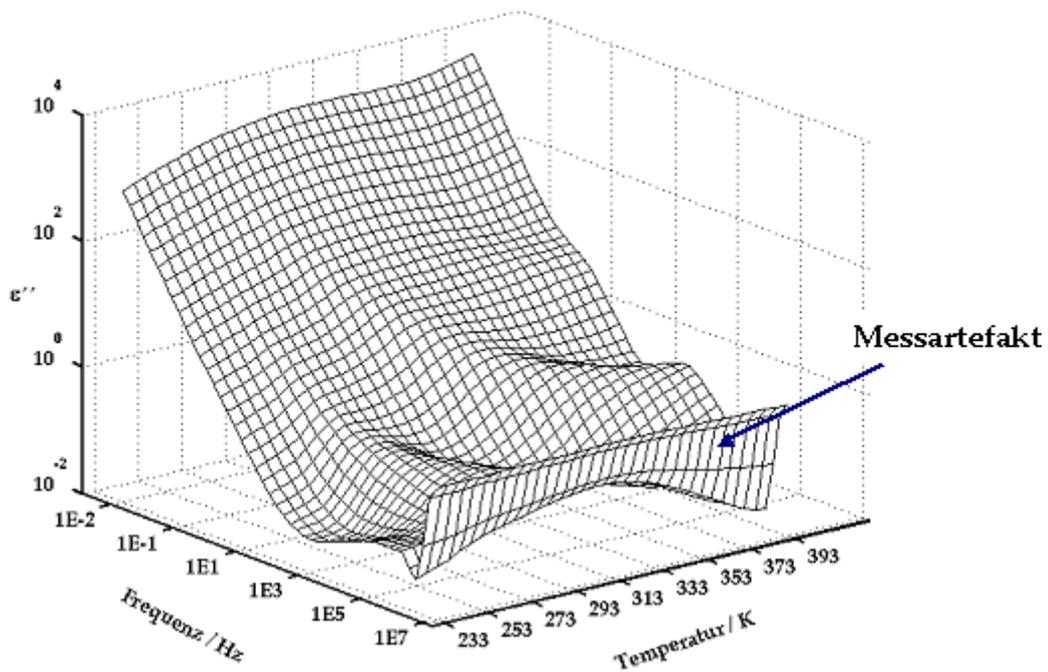


Abbildung 28: Dielektrischer Verlust ( $\varepsilon''$ ) des in Abbildung 27 gezeigten Spektrums. Ab einer Frequenz von  $4 \cdot 10^6$  Hz ist der Anstieg auf das Unterschreiten des optimalen Messbereiches des Impedanzanalysers zurückzuführen

Bevor die einzelnen materialspezifischen Prozesse dargestellt werden, muss auf den Anstieg von  $\varepsilon''$  bei höheren Frequenzen als  $4 \cdot 10^6$  Hz eingegangen werden. Dieser Anstieg ist kein reales Messsignal, sondern auf ein Messartefakt des Systems – Impedanzanalyser + Messzelle – zurückzuführen. Der optimale Messbereich des Impedanzanalysers liegt in einem Bereich von 20 pF bis 100 pF. Die Messzelle mit Probe hat in diesem Beispiel eine Kapazität von 17 pF. Dies führt oberhalb der Frequenz von  $4 \cdot 10^6$  Hz zum angesprochenen Messartefakt (siehe Abbildung 28). Da dieser Anstieg bei Frequenzen auftritt, die für die Untersuchungen nicht relevant sind, kann er vernachlässigt werden.

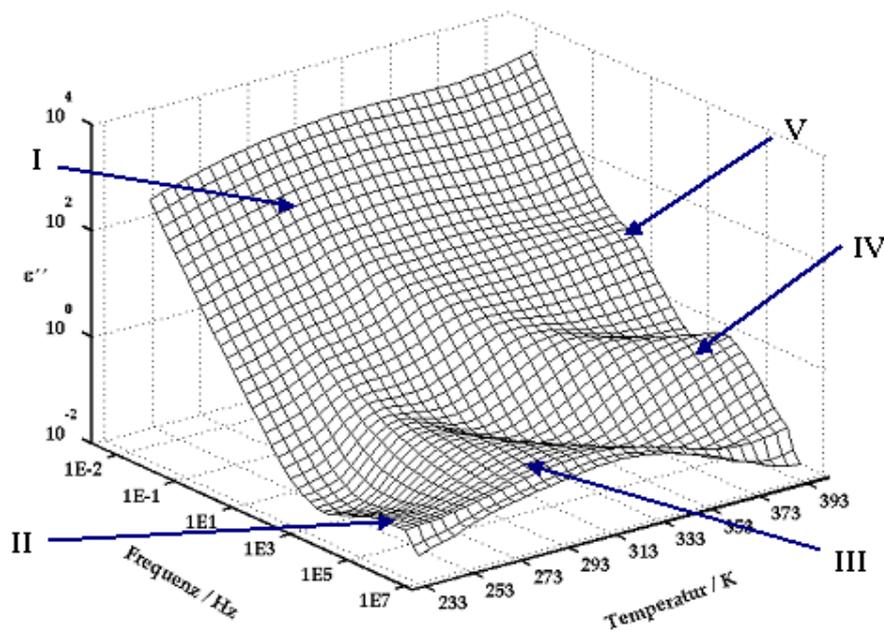


Abbildung 29: Identifikation der einzelnen Maxima im  $\varepsilon''$  Spektrum

Die in Abbildung 29 identifizierten Maxima des dielektrischen Verlustes werden im folgenden einzeln auf ihren physikalischen Ursprung hin bestimmt.

### **I) Elektrodenpolarisation**

Steigt sowohl der dielektrische Verlust  $\varepsilon''$  wie auch die Permittivität  $\varepsilon'$  bei niedrigen Frequenzen zu nicht sinnvollen physikalischen Werten an – Anstieg der Permittivität  $\varepsilon'$  auf 250 (wie in Abbildung 27 zu sehen) ist für salzdotiertes Polyurethan physikalisch nicht möglich –, so ist dieses Phänomen auf die sog. Elektrodenpolarisation zurückzuführen. Bei diesem Phänomen wandern frei bewegliche Ionen im elektrischen Feld an die Messelektroden. Dort bilden sie eine Raumladungszone zwischen dem Probenmaterial und den Elektroden aus, wodurch die Ionen weder reduziert noch oxidiert werden. Als Resultat dieser Raumladungszone wird einerseits das effektive E-Feld, das auf die Probe wirkt, abgeschwächt. Andererseits werden die positiven Ionen durch zusätzliche Elektronen auf den Messelektroden kompensiert. Dies entspricht einer Kapazitätserhöhung und damit einem Anstieg von  $\varepsilon'$  und auch von  $\varepsilon''$ . Damit es zu diesem Phänomen kommt, muss die Frequenz des elektrischen Feldes so niedrig sein, dass die Ionen, bevor das E-Feld seine Polarität wieder umkehrt, die Distanz zwischen ihrem Aufenthaltsort und der Messelektrode zurücklegen können. Daher kommt es nur bei niedrigen Frequenzen zu diesem Phänomen. In der oben gezeigten Abbildung 29 verursacht die Elektrodenpolarisation den Anstieg von  $\varepsilon''$  unterhalb einer Frequenz von  $1 \cdot 10^{-1}$  Hz.

### **II) Kettenbewegung und Wasser im Polyurethan**

Für die exakte Bestimmung des lokalen Maximums II und III musste eine Polyurethan-bulkprobe synthetisiert werden. Hierfür wurde ausschließlich der Polyether mit dem Vernetzer (TDI) gemischt und in einem Rollrandglas ausgehärtet. Als Messkörper wurde daraus eine  $(1 \pm 0.05)$  mm starke Scheibe geschnitten. Die Messung erfolgte von  $-130$  °C bis  $+120$  °C in 5K Schritten. Die Spannung lag bei  $U_{\text{rms}} = 1\text{V}$ , entsprechend einem E-Feld von  $E_{\text{rms}} = 1\text{V/mm}$ . Der Frequenzbereich umfasst  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz bis  $1 \cdot 10^7$  Hz. Eine Darstellung der Messung findet sich in Abbildung 30 wieder.

Zur Charakterisierung der materialspezifischen Relaxationsprozesse wurde das Buch von Hedvig „Dielectric Spectroscopy of Polymers“ [Hed77] herangezogen.

Der schwächste im Polyurethan vorkommende Polarisationsprozess ist die Bewegung der  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  Kettensegmente. Sie tritt nur bei tiefen Temperaturen ( $-130$  °C bis  $-110$  °C) messbar auf und vereint sich mit steigender Temperatur mit dem zweiten Polarisationsprozess, dem Wasser im Polyurethangerüst.

Für die Synthese des Polyurethans wird Polyether verwendet. Dieser neigt dazu Wasser aufzunehmen. Bei der Synthese wird durch die Anpassung des TDI-Gehaltes das Wasser in  $\text{CO}_2$  umgewandelt (Näheres siehe unter V). Erfolgt diese Anpassung nicht hundertprozentig wird Wasser in das PUR-Gerüst eingebaut. Die Relaxation des Wassers ist gegenüber der Kettensegmentbewegung stärker. Beide Prozesse überlagern sich ab einer Temperatur von ca.  $-45$  °C und ergeben das Maximum II.

### III) Bewegung der Urethangruppe

Neben der unter II beschriebenen Bewegung der Kettensegmente und dem Polarisationsprozess des Wassers, existiert noch die Relaxation der Urethangruppe. Diese wird auch als der  $\alpha$ -Prozess des Polyurethans bezeichnet, da er für den Glaspunkt  $T_g$  verantwortlich ist.

Die Verbreiterung des  $\alpha$ -Prozesses hin zu höheren Temperaturen ist nicht auf ein Phänomen der Urethangruppe zurückzuführen, sondern die unter II beschriebenen Prozesse vereinen sich mit dem  $\alpha$ -Prozess. Dies ist sowohl in Abbildung 29 als auch in Abbildung 30 eindeutig zu erkennen.

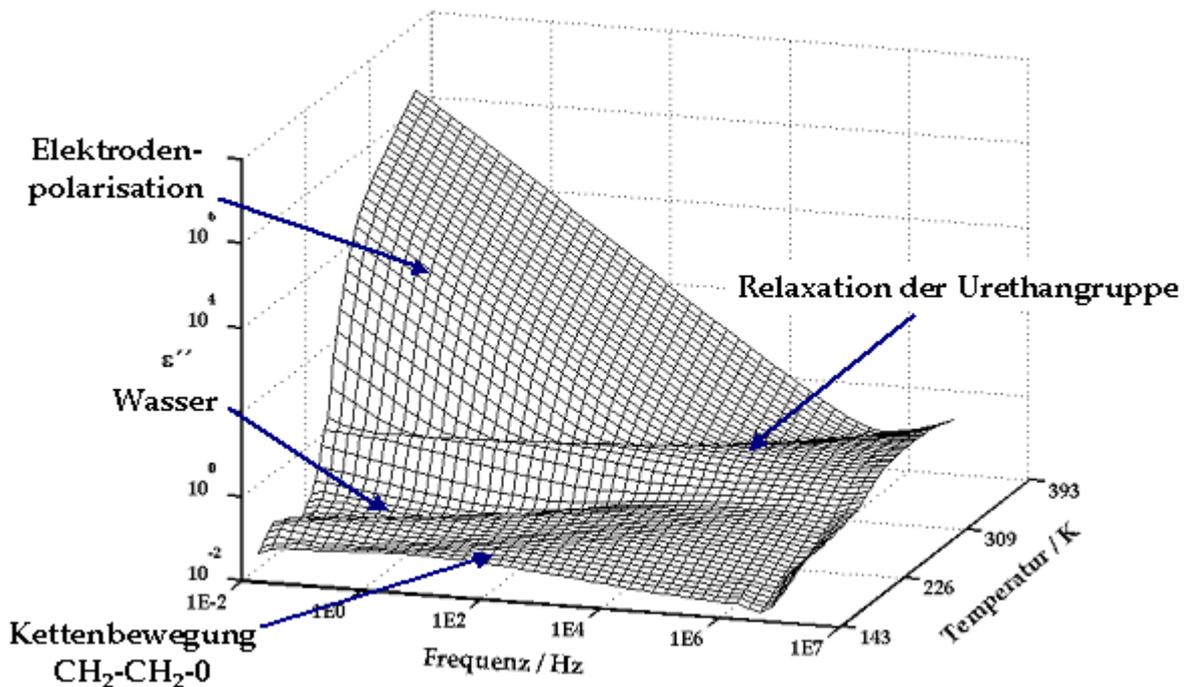


Abbildung 30: Vermessung einer PUR-Bulkprobe von  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Neben der Relaxation der Urethangruppe ist eindeutig die Relaxation aufgrund von Wasser und der Kettenbewegung zu erkennen. Der starke Anstieg bei höheren Temperaturen und niederen Frequenzen ist wiederum auf die Elektrodenpolarisation zurückzuführen.

### IV) MWS-Polarisation aufgrund der salzdotierten Partikel im Silikonöl

Wichtig für den ER-Effekt ist die Polarisierung der Salzionen innerhalb des Partikels. Die sich dadurch aufbauenden Dipole ziehen sich an und die Flüssigkeit versteift.

Der Nachweis, dass sich das Maximum IV in dem dielektrischen Verlustspektrum auf die Salzionen zurückführen lässt, wird im Folgenden anhand einer Messreihe und einer Simulation der Grenzflächenpolarisation Partikel – Silikonöl erbracht.

Wie in Abbildung 31 erkennbar ist, verschiebt sich mit steigendem Salzgehalt die Stufe in  $\epsilon'$  zu höheren Frequenzen, während die Stärke von  $\epsilon'$  abnimmt. Daraus lassen sich mehrere Rückschlüsse ziehen.

Zum einen bedeutet dies, dass diese Relaxation direkt mit dem Salzgehalt in Verbindung steht. In welcher Art und Weise, kann damit aber noch nicht geklärt werden.

Zum anderen hat es den Anschein, dass sich die Salzionen gegenseitig im Polymergerüst behindern und dadurch den Abfall der Permittivität' verursachen.

Um Einflüsse durch den Dispergator auszuschließen, wurde dieser ebenfalls dielektrisch vermessen. Die Messung bei verschiedenen Temperaturen zeigt keinerlei Relaxationen in

dem hier untersuchten Frequenzbereich. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Stufe in  $\varepsilon'$  durch den Dispergator verursacht wird. Eine Wechselwirkung mit den Salzionen ist dennoch möglich. Die Messkurve ist unter Abbildung 32 dargestellt.

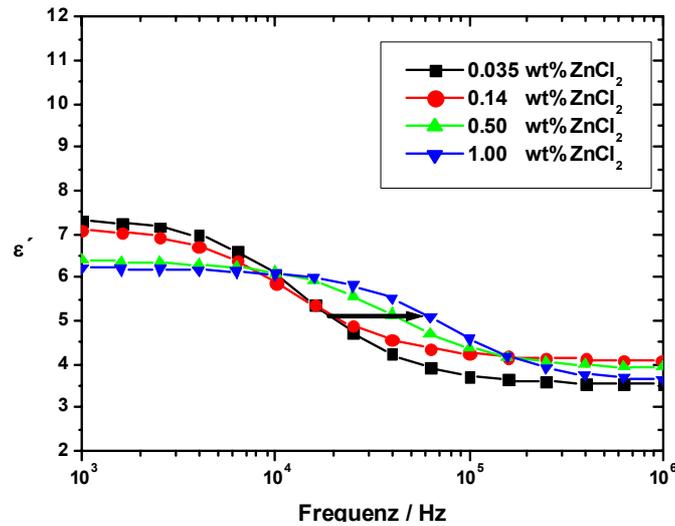


Abbildung 31: Verschiebung der Stufe in  $\varepsilon'$  zu höheren Frequenzen mit ansteigendem Salzgehalt von  $\text{ZnCl}_2$  bei  $T = 120^\circ\text{C}$

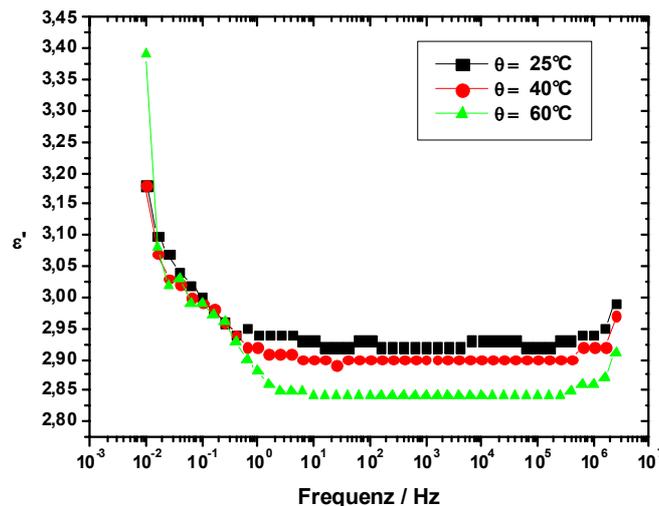


Abbildung 32: Die Messung des Dispergators zeigt keine Ausbildung einer Relaxation. Der Anstieg zu niedrigen Frequenzen ist auf die Elektrodenpolarisation zurückzuführen. Der Anstieg bei hohen Frequenzen ( $f > 6 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ ) ist ein Messartefakt bedingt durch die zu geringe Kapazität der Messzelle mit Probe.

Für die Ursache des Abfalls der Permittivität mit steigendem Salzgehalt muss zuerst auf die mathematische Beschreibung des Gesamtdipols zurückgegriffen werden. Dieser ist nach Gleichung 4-11 definiert zu:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i$$

D. h. die Gesamtpolarisation setzt sich additiv zusammen aus der Summe der Einzeldipole. Der Einzeldipol wiederum kann auf zwei Art und Weisen erzeugt werden: entweder durch die Verschiebung des komplex gebundenen Metallions gegenüber dem Polymergerüst und dem Chlorion oder durch die Dissoziation der im Polymer komplexierten Salzionen. Beide Szenarien laufen nur unter dem Einfluss des äußeren elektrischen Feldes ab.

Bei der Dissoziation der im Polymer komplexierten Salzionen unter dem Einfluss des äußeren elektrischen Feldes geschieht die Bewegung der Ionen im Polyurethangerüst über den Hoppingmechanismus. Dabei „hüpfen“ die Ionen von einer Komplexierungsstelle zur nächsten. Eine größere Anzahl von Ionen, die an die Partikelenden wandern, erzeugen eine größere Gesamtpolarisation. Als Resultat muss dabei die Permittivität' mit steigendem Salzgehalt ansteigen. Da dies der Messung widerspricht, kann diese Art der Polarisierung des Salzes ausgeschlossen werden (<sup>10</sup>). Ebenso kann damit nicht erklärt werden, warum die Relaxation mit steigendem Salzgehalt zu höheren Frequenzen wandert.

Wird eine Verschiebung des komplex gebundenen Metallions angenommen, so kann damit die Messung erklärt werden.

Die Gesamtpolarisation setzt sich aus der Summe der Einzeldipole zusammen. Bei der Annahme, dass die Gesamtpolarisation gleich bleibt, hat die Erhöhung der Dotierung zur Folge, dass jeder einzelne Dipol einen geringeren Anteil an der Gesamtpolarisation übernimmt (<sup>11</sup>). Damit ist eine geringere Auslenkung der einzelnen Metallionen notwendig. Betrachtet man den Einzeldipol als Pendel, so wird durch die Gesetze der Mechanik beschrieben, dass diese geringere Auslenkung durch eine höhere Anregungsfrequenz des E-Feldes erreicht werden kann. Somit wandert die Salzrelaxation mit steigendem Salzgehalt zu höheren Frequenzen. Dieses Ergebnis behält auch seine Gültigkeit, wenn die Gesamtpolarisation und somit auch die Permittivität' nicht konstant ist, sondern abnimmt. Für diese Abnahme ist die coulombische Abstoßungskraft, die die Metallionen mit steigender Dotierung erfahren, eine Erklärung. Mit steigendem Salzgehalt verringert sich die Anzahl der möglichen Komplexierungsstellen (siehe Anhang) im Polymergerüst stetig. Die Distanz zwischen den Ionen wird geringer und damit wächst die Stärke der Coulombkraft. In der Betrachtung des Einzeldipols als Pendel wirkt die Coulombkraft wie ein Dämpfer. Die Auslenkung fällt geringer aus und die Permittivität' sinkt. Welcher der beiden Effekte – Verschiebung des Metallions gegenüber dem Chlorion oder dem Polymergerüst – dominiert, konnte nicht ermittelt werden.

Vom dielektrischen Standpunkt aus betrachtet steht weiter die Frage offen, wie es zu dieser Relaxation kommt. In dem Spektrum einer salzdotierten Bulkprobe ist diese Relaxation nicht auszumachen – in Abbildung 46 ist keine Stufe in dem entsprechenden Frequenzbereich erkennbar.

Der salzdotierte Partikel sollte mit dem Silikonöl nach der oben beschriebenen Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie (im Kapitel 4.2.3) eine Grenzflächenpolarisation ausbilden. Dies wird nun im Folgenden simuliert und anschließend das berechnete Spektrum mit dem gemessenen verglichen.

Zur Berechnung und graphischen Darstellung der Permittivität  $\varepsilon'$  über die Frequenz und die Temperatur wurde das Programm MatLab Version 6.1 der Firma MathWorks verwendet. Die Grunddaten für die Simulation sind die gemessenen Spektren des Silikonöls sowie der Partikel als Bulkmaterial. Der Partikel wurde als Kugel angenommen. Daraus ergibt sich ein Formfaktor von  $n = 1/3$ . Als Silikonöl wurde das Silikonöl Baysilone M5 verwendet. Dessen

<sup>10</sup> Bei niedrigeren Frequenzen tritt die Ionenwanderung dennoch auf, da ansonsten keine Elektrodenpolarisation entstehen würde. Da aber nicht genau geklärt werden konnte, ob das Chlor- oder das Metallion oder beide Ionen wandern, werden die Salzrelaxation und die Elektrodenpolarisation als getrennte Phänomene behandelt.

<sup>11</sup> Die Gesamtpolarisation  $\vec{P}$  ist mit der Permittivität' ( $\varepsilon'$ ) über die Gleichungen 4-7 und 4-8 direkt miteinander verknüpft.

Permittivität' beträgt bei  $T = 25\text{ °C}$   $\epsilon' = 2.67$  (siehe Abbildung 33). Das Öl weist eine DC-Leitfähigkeit bei  $T = 25\text{ °C}$  von  $\sigma_{DC} = 10^{-14}\text{ S/cm}$  auf. Als Bulkmaterial wurde zunächst eine scheibenförmige Probe aus PUR mit 0,14 wt%  $\text{ZnCl}_2$  synthetisiert (siehe Abbildung 34).

#### Messung Silikonöl

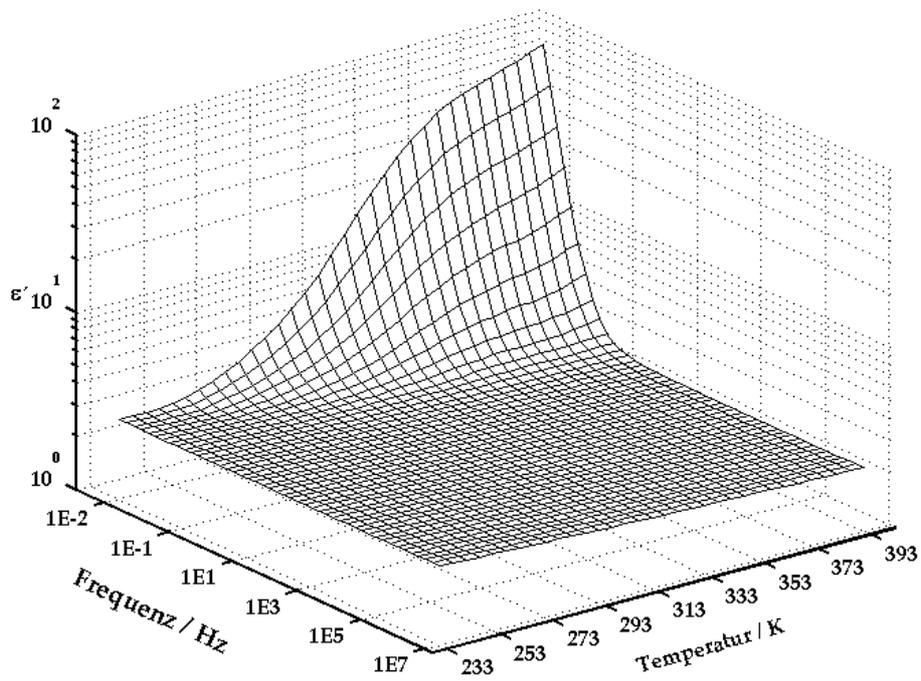


Abbildung 33: Dielektrisches Spektrum von Baysilone-M5-Silikonöl; Anstieg von  $\epsilon'$  durch die Elektrodenpolarisation zu niedrigen Frequenzen hin

Sowohl Simulation als auch Messung erstrecken sich über den Frequenzbereich von  $10^{-2}\text{ Hz}$  bis  $10^7\text{ Hz}$ . Das Temperaturintervall beträgt  $-40\text{ °C}$  bis  $+120\text{ °C}$  in  $\Delta T = 5\text{ K}$  Schritten.

#### Messung Bulk-Polyurethan

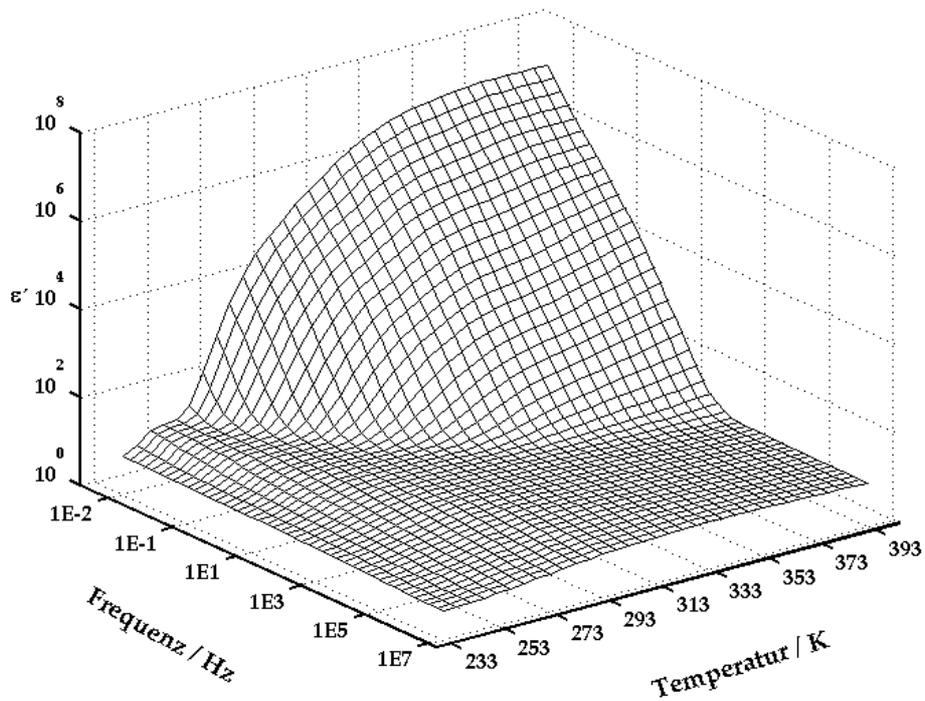


Abbildung 34: Dielektrisches Spektrum der PUR-Bulkprobe mit 0.14 wt%  $\text{ZnCl}_2$  als Dotierung; starker Anstieg von  $\epsilon'$  durch die Elektrodenpolarisation

Das Ergebnis der Simulation ist im Folgenden bei zwei Temperaturen –  $T = 65^\circ\text{C}$  und  $T = 120^\circ\text{C}$  – im Vergleich mit der realen Messung graphisch dargestellt.

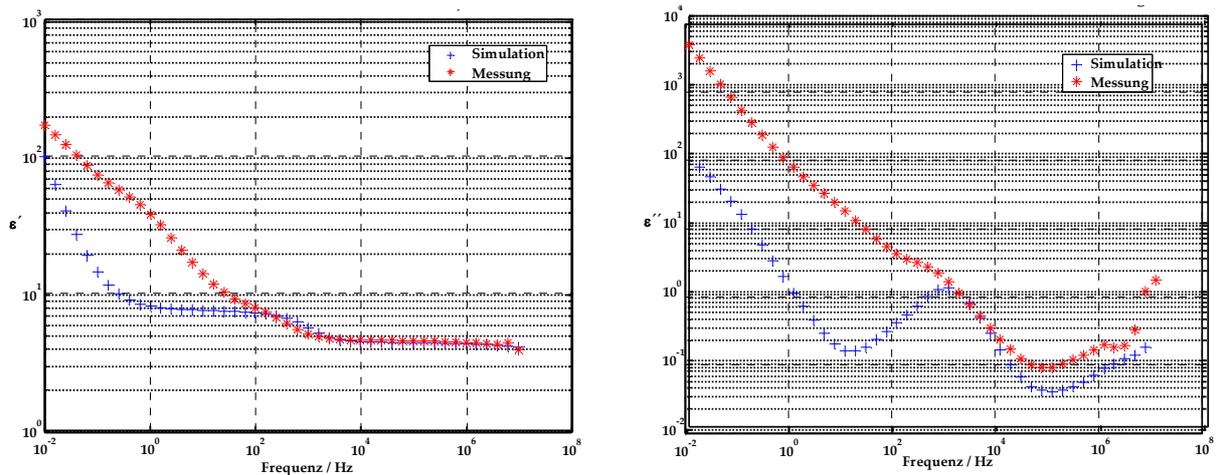


Abbildung 35: Berechnetes Spektrum der Permittivität' nach der Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie. Als Grunddaten wurden die Permittivitätsspektren des Silikonöls sowie das der Partikel als Bulkmaterial verwendet. Als Dotierung wurde 0.14 wt%  $\text{ZnCl}_2$  gewählt. Aus dem Spektrum der simulierten Permittivität' wurde mittels der numerischen Kramers-Kronig-Relation der dielektrischer Verlust  $\epsilon''$  berechnet. Die betrachteten Kurven sind für eine Temperatur von  $T = 65^\circ\text{C}$  gemessen bzw. simuliert.

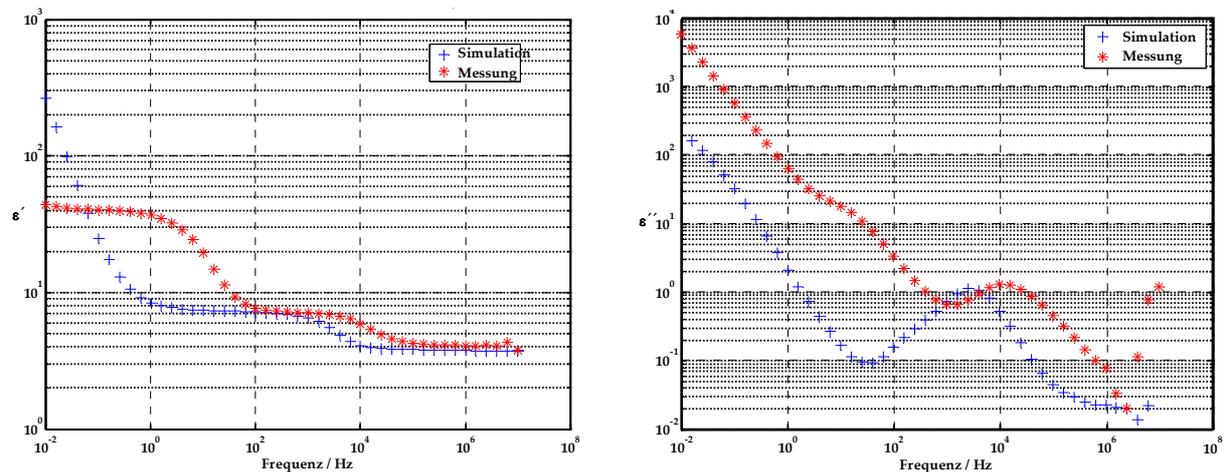


Abbildung 36: Die betrachteten Kurven sind für eine Temperatur von  $T = 120^\circ\text{C}$  gemessen bzw. simuliert. Die Bedingungen sind identisch wie bei den Graphen aus Abbildung 35.

Das Ergebnis dieser Simulation ist, dass die in diesem Abschnitt betrachtete Salzrelaxation sich mittels einer Berechnung nach der Grenzflächentheorie von Maxwell-Wagner-Sillars modellieren lässt.

Jedoch lassen sich zwei signifikante Abweichungen in den Graphen erkennen. Einerseits weicht bei beiden Temperaturen die Simulation von der Messung unterhalb einer Frequenz von  $f = 10^3$  Hz deutlich ab. Was die Ursache dafür ist wird in dem nächsten Abschnitt V erläutert. Andererseits wird die Relaxation bei  $T = 65^\circ\text{C}$  sehr gut abgebildet, während bei  $T = 120^\circ\text{C}$  die Simulation zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben ist.

Es gibt für diesen Unterschied eine Reihe von Gründen, die sich in drei Kategorien unterteilen lassen:

- 1) Probenherstellung
- 2) Theoriegrundlage

### 3) Messung

- a) Messung der ERF
- b) Messung des Bulkmaterials

#### 1) Probenherstellung

Die Partikel aus der ERF können nicht direkt vermessen werden. Bei einer Pulverschüttung oder auch einem Pulverpressling sind die Übergangswiderstände von einem Partikel zum nächsten so groß, dass sie das gesamte Verhalten des Systems dominieren. Daher muss das Partikelmaterial als Block (Bulk) synthetisiert werden. Gegenüber der Partikelherstellung muss hierbei auf Emulgator und Katalysator verzichtet werden. Der Emulgator trägt jedoch zur Polarisierung des Salzes bei.

#### 2) Theoriegrundlage

Als Modellfunktion für die Simulation wurde das Debye-Modell zu Grunde gelegt. In der Realität beschreibt jedoch das Cole-Cole-Modell die Salzrelaxation. Bei diesem Modell wird die Stufe in  $\epsilon'$  zu höheren Frequenzen hin verzerrt<sup>(12)</sup>. Ein zusätzlicher Koeffizient beschreibt diese Verzerrung. Zur Bestimmung muss dieser durch eine Messung ermittelt werden, eine Berechnung ist nicht möglich. Somit kann das Cole-Cole-Modell nicht für die Simulation verwendet werden.

Das verwendete Debye-Modell vernachlässigt die Wechselwirkungen der Partikel untereinander. Die stärkere Verschiebung zu höheren Frequenzen der realen Messung gegenüber der Simulation bedingt, dass die Wechselwirkungen einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der Polarisationsfähigkeit der Partikel einnehmen. Bestätigt wird dies durch die in Kapitel 4.2.7 aufgezeigten Schubspannungen, die mit zunehmendem Partikelgehalt ansteigen. Ebenso steigt die Basisviskosität über der Partikelkonzentration an.

### 3) Messung

#### 3a) ERF-Messung

Der Messfehler bei der ERF-Messung überwiegt ab  $f > 2 \cdot 10^6$  Hz. Somit sind diese Messpunkte nicht mehr aussagekräftig. Bei den Bulkmessungen sind die Messfehler ab dieser Frequenz signifikant geringer. Daher werden sie bei der Simulation nicht sichtbar.

#### 3b) Bulk-Messung

Der größte messtechnische Unterschied zwischen dem Bulkmaterial und der ERF liegt darin, dass im Bulkmaterial die Salzionen der Dotierung an die Elektroden wandern und dort die sogenannte Elektrodenpolarisation verursachen. Dadurch steigt  $\epsilon'$  sehr stark an. Dieses nicht reale Signal fließt in die Berechnung mit ein.

Zusammengefasst konnte im Abschnitt IV die Salzrelaxation mittels der Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie beschrieben werden. Ebenso wurde ein Nachweis für die Abhängigkeit der

---

<sup>12</sup> Für Details siehe Kapitel 4.2

Lage der Relaxation vom Salzgehalt erbracht. Durch die genaue Betrachtung der Permittivität' ergab sich eine Möglichkeit, die Art der Polarisierung näher zu beschreiben.

### V) MWS-Polarisation aufgrund Gasblasen im Polyurethan

Das letzte Maximum im Spektrum der ERF begründet seine Entstehung wiederum in der Grenzflächenpolarisation nach Maxwell-Wagner-Sillars. Diesmal erfolgt keine Betrachtung zwischen den Partikeln und dem Öl, sondern was innerhalb des Partikels von statten geht.

Die Partikel werden, wie im Kapitel 4.1 beschrieben, aus Polyether und Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) synthetisiert. Der Polyether ist hygroskopisch. Damit steigt durch eine längere Lagerung der Wassergehalt im Polyether an. Da Wasser bei der Zugabe von TDI zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird, wird bei der Synthese eine größere Menge des TDIs zugegeben, um das Wasser aus dem Polyether zu neutralisieren <sup>(13)</sup>. Dieser Prozess ist in Abbildung 37 dargestellt.

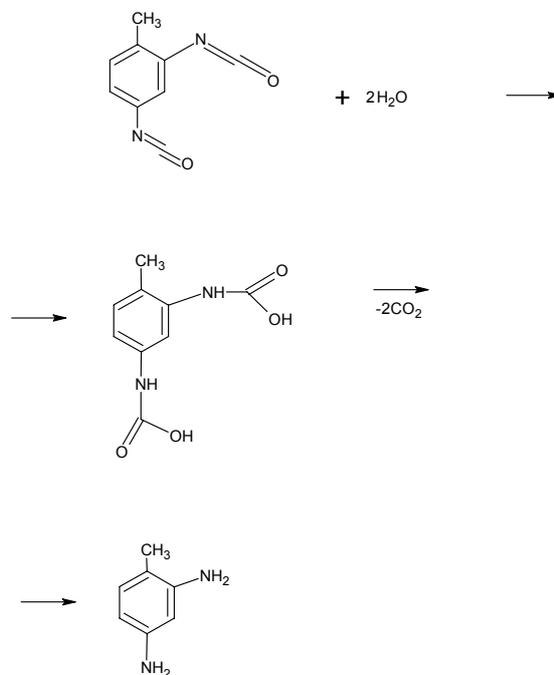


Abbildung 37: Bei der Reaktion von Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) mit Wasser entsteht  $\text{CO}_2$

Die Vernetzung der Partikel geschieht von außen nach innen. D. h. wenn das TDI im Partikelinneren angelangt ist, kann das  $\text{CO}_2$  nicht mehr entweichen. Es bilden sich Blasen. Aufgrund dieser Modellvorstellung wurde eine zweite Simulation nach Maxwell-Wagner-Sillars durchgeführt. Diesmal wurde eine Grenzflächenpolarisation von einer Gasblasen in einem Partikel betrachtet.

Im Gegensatz zur vorherigen Simulation, in der die Materialkennwerte durch das Partikelmaterial fest vorgegeben waren, wurden bei dieser Berechnung nur die Grenzwerte festgelegt, innerhalb derer sich die Leitfähigkeit, die Permittivität' und der Formfaktor bewegen

<sup>13</sup> Schädlich ist das Wasser in der ERF aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit. Dadurch wird die Durchschlagsfestigkeit herabgesetzt – hohe Feldstärken von bis zu 5 kV/mm können nicht mehr erreicht werden – und die Stromdichte steigt an.

müssen. Die Grenzwerte wurden definiert aufgrund der Leitfähigkeit des CO<sub>2</sub> und des Wassers sowie deren Permittivitäten. Die Werte sind in der unten stehenden Tabelle aufgelistet. Der Formfaktor kann Werte von  $0 < n < 1$  annehmen. Der Volumenanteil, den die Blasen im Partikel einnehmen, wird durch das Anfitzen der Simulation mit der Messung berechnet.

Material	Leitfähigkeit	Permittivität'
CO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-14}$ S/cm	1.6
Wasser (rein)	$1 \cdot 10^{-3}$ S/cm	81

Das Ergebnis der Simulation ist nachstehend graphisch dargestellt.

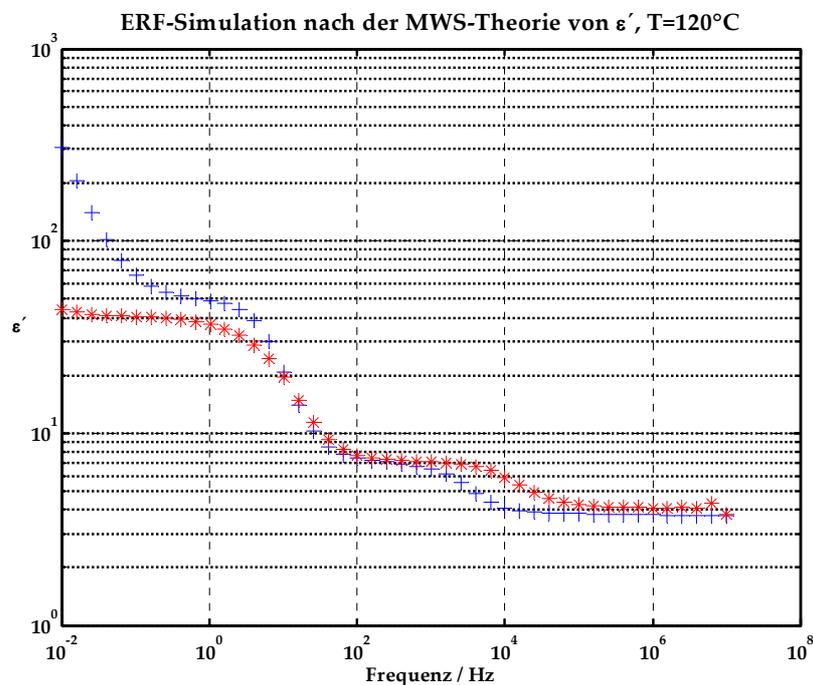


Abbildung 38: Simulation der ERF-Permittivität' nach der Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie für die Salzrelaxation und die CO<sub>2</sub>-Blasen bei T = 120 °C.

Der Formfaktor wurde mit  $n = 1$  bestimmt. Für die Form der Blasen bedeutet dies, dass sie eine lange, schmale Form aufweisen. Sie sind stäbchenförmig. Die Ursache dafür kann in der Behandlung der Tröpfchen während der Vernetzung mit dem TDI durch den UltraTuraxx gefunden werden. Um die gewünschte Partikelgröße zu erhalten, werden die Polyethertröpfchen mit einem UltraTuraxx geschert. Die Dauer der Scherung entscheidet über die Größe und die Größenverteilung der Partikel. Da die Vernetzung bereits während der Behandlung mit dem UltraTuraxx einsetzt, werden die Teilchen und damit auch die in ihnen enthaltenen Blasen geschert. Die vormals runden Blasen werden stäbchenförmig.

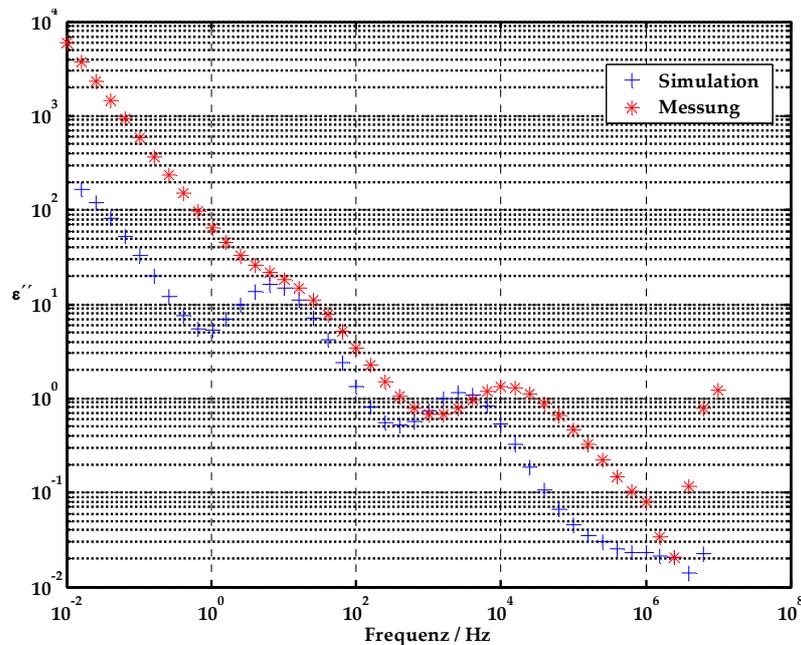


Abbildung 39: Der dielektrische Verlust  $\epsilon''$  - berechnet mit der numerischen Kramers-Kronig-Relation aus der Permittivität' aus Abbildung 38. Die Salzrelaxation bei Frequenzen um  $10^4$  Hz sind identisch, mit denen aus der Simulation im Abschnitt IV. Hinzugefügt wurde die Grenzflächenpolarisation an den Blasen in den PUR-Partikeln. Die Temperatur von  $T = 120$  °C wurde aus Gründen der besseren Veranschaulichung gewählt

Der Volumenanteil der Blasen lässt sich in diesem, hier berechneten Fall auf  $\varphi = 4 \text{ vol}\%$  bestimmen.

Als weiteres Ergebnis der Simulation erhält man, dass die Blasen eine Permittivität' von  $\epsilon' = 13$  und eine Leitfähigkeit von  $\sigma_{DC} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$  aufweisen. Im Vergleich mit den in obiger Tabelle angegebenen Werten für reines  $\text{CO}_2$  ist es nicht möglich, dass die Blasen nur aus diesem Gas bestehen. Unter der Voraussetzung, dass sich zusätzlich noch Wasser in den Blasen befindet, lässt sich eine Verteilung von  $\varphi_{\text{CO}_2} = 85,6\%$  und  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 14,4\%$  bestimmen.

Es stellt sich dennoch die Frage, woher das Wasser in den Blasen kommen kann. Der Polyether kann als Ursache ausgeschlossen werden. Dieser Wasseranteil wird durch das TDI umgesetzt und ist für das  $\text{CO}_2$  verantwortlich. Die Synthese findet in einer trockenen Stickstoffatmosphäre statt. Damit kann die Luftfeuchtigkeit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die einzige Möglichkeit dennoch Wasser in die Partikel einzubringen ist über die Salzdotierung gegeben. Salze sind hygroskopisch und binden damit Wasser an sich. Dieses Wasser wird bei dem Auflösen des Salzes im Polyether an diesen abgegeben. Kommt es tatsächlich zu einem Wassereintrag auf diese Art und Weise, so muss mit zunehmendem Salzgehalt der Anteil am Wasser in den Blasen zunehmen. Als Nachweis dazu dient das dielektrische Spektrum. Ein höherer Wasseranteil lässt die Stufe in  $\epsilon'$  größer werden und zu niedrigeren Frequenzen wandern. Bei  $\text{CO}_2$  verhält sich dies anderes herum, bedingt durch die Formeln der Gl. 4-24 und Gl. 4-25 (siehe ebenso Abbildung 40).

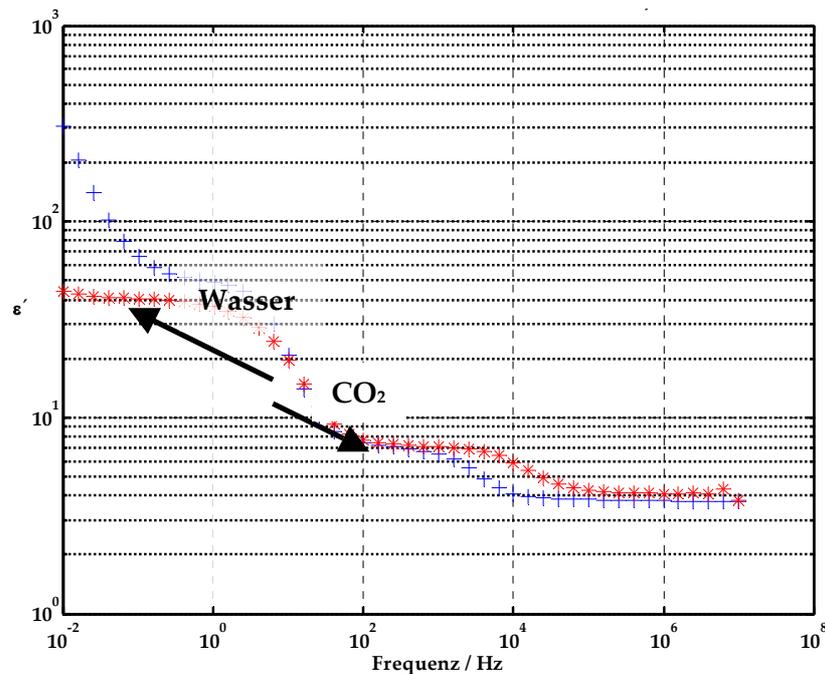


Abbildung 40: Auswirkung von Wasser und  $\text{CO}_2$  auf die Lage der Grenzflächenpolarisation der Blasen im PUR-Partikel. Wasser lässt die Stufe zu niedrigeren Frequenzen wandern und  $\epsilon'$  ansteigen, während das  $\text{CO}_2$  genau das Gegenteil verursacht.

In Abbildung 41 ist sowohl ein Anstieg von der Stufe der Permittivität' also auch eine Verschiebung der Stufe zu niedrigeren Frequenzen hin festzustellen. Somit ist bestätigt, dass durch die Salzdotierung den Partikeln Wasser zugeführt und dieses nicht durch den Vernetzer, dem TDI, vollständig zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird. Da das  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser entsteht, kommen beide gleichzeitig in einer Blase vor. Exakt wie durch die Simulation vorhergesagt.

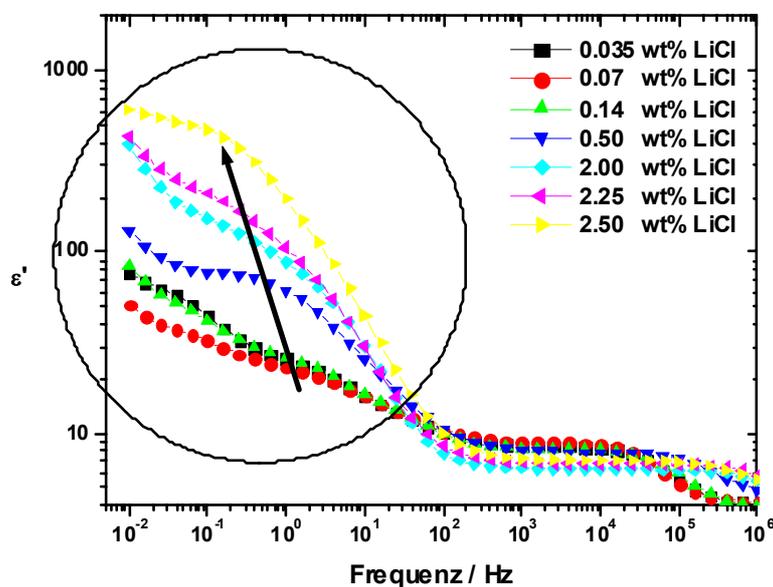


Abbildung 41: Aufgrund des höheren Wassereintrags bedingt durch die höhere Salzsatzmenge wird die Stufe in  $\epsilon'$  höher und verschiebt sich zu niedrigeren Frequenzen (siehe Kreis und Pfeil). Damit ist bewiesen, dass mittels des Salzes Wasser in die PUR-Partikel eingebracht wird. Die Verwendung von LiCl anstatt von  $\text{ZnCl}_2$  in dieser Auftrags liegt darin, dass nicht alle Messreihen von  $\text{ZnCl}_2$  bis  $10^{-2}$  Hz gemessen wurden. Der für diesen Zweck erforderliche Frequenzbereich fehlt. Bei der hier vorgenommenen Untersuchung ist nicht das Salz an sich wichtig, sondern sein hygroskopisches Wesen. Dies zeigen beide Salze auf, wodurch sie für diese Auftrags austauschbar sind.

Auch durch das Hinzufügen der zweiten Grenzflächenpolarisation stimmt das berechnete dielektrische Verlustspektrum  $\epsilon''$  gerade bei niedrigen Frequenzen noch nicht exakt mit der

realen Messung überein. Die Ursache dafür liegt in der vernachlässigten Leitfähigkeit der ERF. Diese spielt im dielektrischen Verlustspektrum eine große Rolle.

Im Kapitel 4.2.3 (Unterkapitel – Dielektrischer Verlust  $\varepsilon''$ ) wurde angeführt, dass durch die numerische Kramers-Kronig-Transformation die DC-Leitfähigkeit des Materials herausgerechnet wird. Diese beeinflusst jedoch die Stärke von  $\varepsilon''$  über den Zusammenhang:

$$\varepsilon''_{ges} = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon''_{Pol}.$$

Gl. 4-42: Der dielektrische Verlust setzt sich aus der DC-Leitfähigkeit des Materials und den Polarisationsverlusten zusammen.

Der erste Term verdeutlicht, dass gerade bei niedrigen Frequenzen – die Abweichung der Simulation von der Messung ist hier am größten – die DC-Leitfähigkeit ihren größten Einfluss hat. Die Berechnung der Systemleitfähigkeit aus den Anteilen der Partikel- und Ölleitfähigkeit sowie die Wechselwirkungen an der Grenzschicht zwischen den beiden Fraktionen sind mit den bestehenden Theorien nicht möglich. Damit kann die Systemleitfähigkeit im Vorfeld nicht bestimmt und in die Simulation integriert werden. Der Anstieg von  $\varepsilon''$  ist somit zu gering.

Eine Gegenüberstellung der Simulation mit der Messung weist dem ersten Anschein nach eine deutliche Abweichung auf (siehe Abbildung 42 und Abbildung 43), besonders bei niedrigen Frequenzen und Temperaturen. Dieser Unterschied ist aber nicht auf ein physikalisches Phänomen zurückzuführen, sondern auf ein mathematisches. Das Programm MatLab, mit dem diese Berechnungen durchgeführt wurden, bietet verschiedene Toolboxen zum Anpassen/Abgleichen von Messkurven mit theoretischen Kurvenverläufen. Jedoch muss bei diesen Algorithmen eine Funktion den Kurvenverlauf wiedergeben – in diesem Falle die Kurve bei einer Temperatur über die Frequenzen. Dieses ist aber nicht möglich, da jeder Datenpunkt aus einer Funktion besteht (vergleiche Unterkapitel „Das MWS-Modell für die ERF“). Im Zuge weiterer Forschungen ist es somit erforderlich, einen eigenen Algorithmus zu entwickeln, der diese Problematik mit aufnimmt.

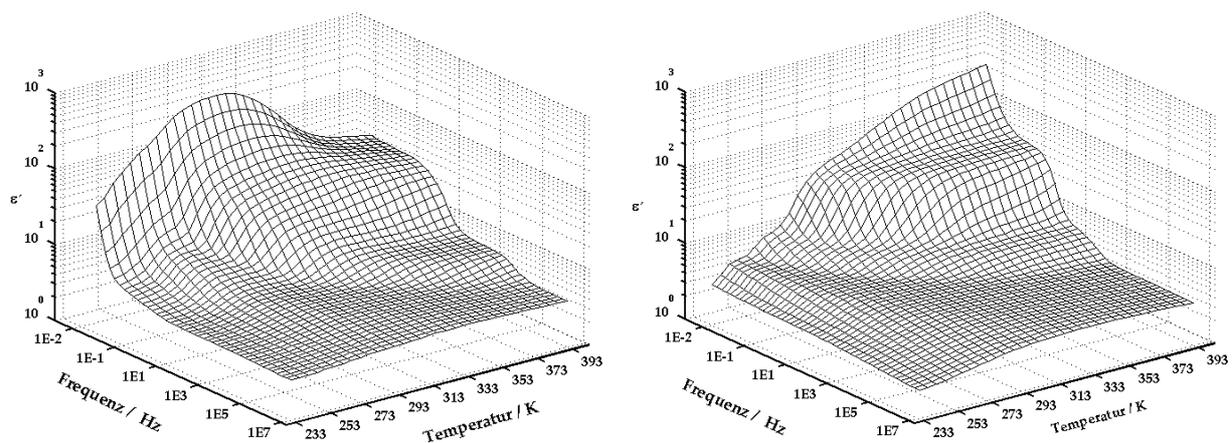


Abbildung 42: 3-dimensionaler Vergleich der Messung (links) mit dem simulierten Spektrum (rechts) von  $\varepsilon'$ .

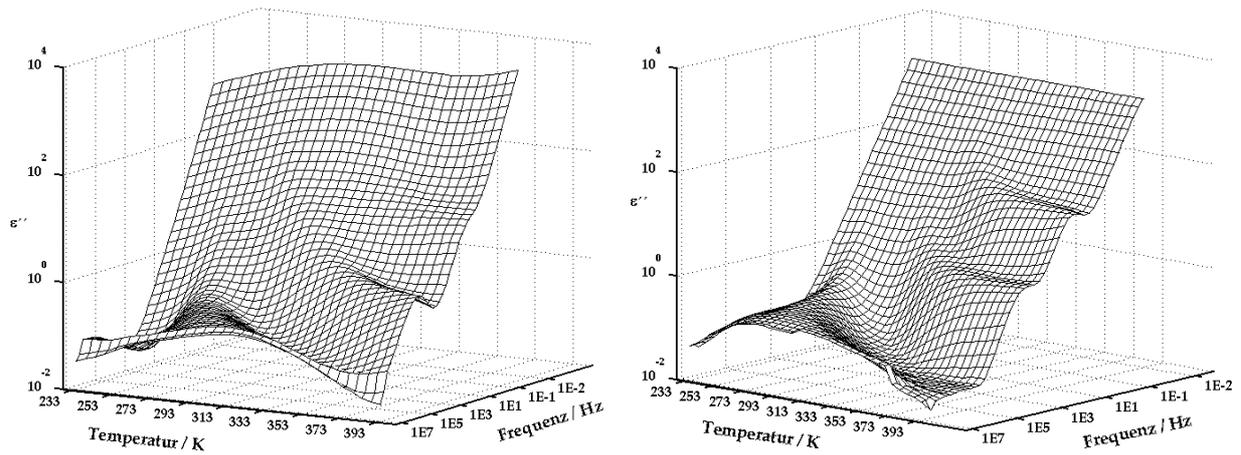


Abbildung 43: 3-dimensionaler Vergleich der Messung (links) mit dem simulierten Spektrum (rechts) des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$ . Das deutliche Hervortreten der Relaxationen gegenüber der Messung liegt daran, dass bei der Auftragung des berechneten Spektrums die Leitfähigkeit nicht mit einbezogen wurde (Die Leitfähigkeit kann nicht aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten errechnet werden. Da es ein zu 100% errechnetes Spektrum ist, wurden alle Aspekte weggelassen, die eine Messung der ERF voraussetzen. Dies sind im einzelnen die Leitfähigkeit und der Cole-Cole-Koeffizient)

In diesem Kapitel wurden alle identifizierten Relaxationen und Phänomene einer dielektrischen Messung an einer polymerbasierenden ERF physikalisch erläutert und diskutiert. Die nachstehende Graphik beschreibt diese zusammenfassend. Die Beschriftung erfolgt nach der Ursache ihrer Herkunft.

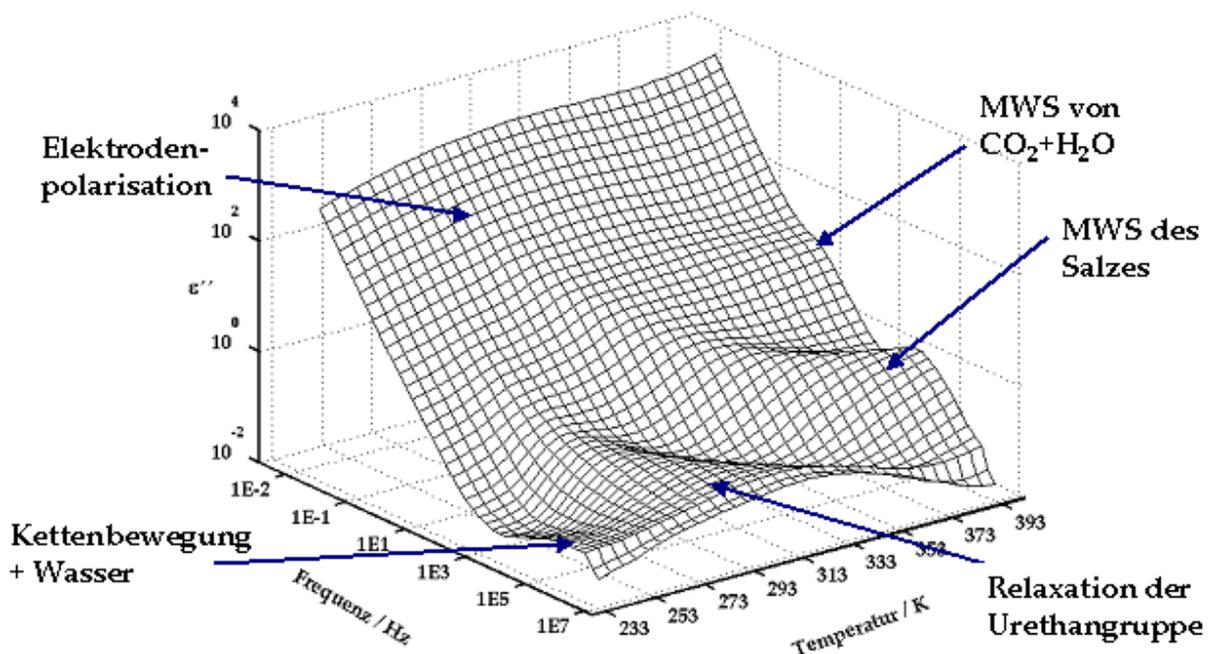


Abbildung 44: Das gemessene Spektrum des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$  mit den identifizierten Relaxationen und den dazugehörigen physikalischen Prozessen.

## 4.2.7 Reproduzierbarkeitsprüfung

Im Kapitel 4.2.2 wurde die Auswertung nach Vogel-Fulcher-Tammann beschrieben. Zur Überprüfung der Genauigkeit des Fitprogramms WinFit<sup>(14)</sup> wurde eine PUR-ERF mit 0,07wt% LiCl dreimal vermessen und die Messergebnisse angefitet, die Parameter Aktivierungsenergie und Vogel-Fulcher-Temperatur wurden verglichen. Es ergab sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von  $E_a = (0,1051 \pm 0,0014)$  eV und für die Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_v = (200,5 \pm 1,015)$  K. Die Werte haben einen Wiederholungsfehler von ca. 1%.

Die Reproduzierbarkeit der Probe ist dagegen wesentlich schlechter. Nach der dreimaligen Synthetisierung der gleichen Probe (ebenfalls eine PUR-ERF mit 0,07 wt% LiCl) nach dem identischen Syntheseverfahren, weist die Aktivierungsenergie einen Fehler von  $\pm 10,8$  % und die Vogel-Fulcher-Temperatur von  $\pm 8,2$  % auf. Als Erklärung für diese Abweichungen ist das nicht klimatisierte Labor in Betracht zu ziehen. Sowohl die Temperatur als auch die Luftfeuchtigkeit sind nicht geregelt und unterliegen je nach Wetterlage und Jahreszeit starken Schwankungen. Beide Faktoren – Temperatur und Luftfeuchtigkeit – haben jedoch auf einen chemischen Prozess einen großen Einfluss und sind somit als mögliche Ursache der hohen Fehler zu betrachten.

Die Fehlerbalken wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in den nachstehenden Diagrammen nicht eingetragen. Bei der Interpretation der Messkurven wurden sie aber berücksichtigt.

## 4.2.8 Einfluss der Partikelkonzentration

Die Partikelkonzentration in der ERF ist eine störanfällige Größe. Die hier untersuchte ERF ist nicht sedimentationsstabil, d. h. nach ca. drei Stunden ist auf dem Boden ein Sediment auszumachen. Dieses muss wieder vollständig redispersiert werden, damit eine gleichbleibende Partikelkonzentration gewährleistet werden kann. Durch eine ungenügende Redispersierung der Suspension nach der Synthese oder Lagerung konnte mittels Pyknometrie<sup>(15)</sup> eine Verringerung der Partikelkonzentration um bis zu 5% festgestellt werden. Wie kritisch diese Abweichung im Bezug auf den ER-Effekt ist und welchen Einfluss sie auf die Aktivierungsenergie bzw. Vogel-Fulcher-Temperatur hat, wird in diesem Abschnitt behandelt.

Für die Herstellung der Verdünnungsreihe wurde bis zu einer Partikelkonzentration von einschließlich 60 wt% die Menge an Polyether in der Synthese angepasst. Für die 70 wt%-ERF wurde eine 50 wt%-ERF hergestellt. Durch Abzentrifugieren einer zweiten 50 wt%-ERF wurden Partikel gewonnen, um anschließend die erste ERF bis auf 70 wt% anzureichern.

Die Konzentrationsreihe wurde von 5 wt% bis 50 wt% in 5 wt%-Schritten realisiert. Oberhalb von 50 wt% ist die Schrittweite auf 10 wt% erhöht worden bis zu einer maximalen Konzentration von 70 wt%.

---

<sup>14</sup> Näheres unter [www.novocontrol.com](http://www.novocontrol.com)

<sup>15</sup> Pyknometrie: Bestimmung der Dichte eines Mediums aufgrund dessen Gewicht in einem definierten Volumen. Die Partikelkonzentration lässt sich aus der Dichte der ERF, mit den bekannten Dichten von dem Silikonöl und dem PUR der Partikel, berechnen.

Aufgrund von Wechselwirkungskräften zwischen Partikeln steigt die Viskosität einer Suspension mit wachsendem Partikelgehalt an [Mac94]. In Abbildung 45 ist dies für die oben angeführte Reihe aufgezeigt. Zur Berechnung der Viskosität (rote Kurve und Punkte in Abbildung 45) wurde die Gleichung nach Krieger und Dougherty verwendet [Mac94]. Es existiert eine große Anzahl von Gleichungen, die die Viskosität einer Suspension in Abhängigkeit des Partikelgehaltes betrachtet. Die Gleichung von Krieger und Dougherty beschreibt das Verhalten der ERF-Suspension jedoch am besten.

$$\eta = \eta_{\text{öl}} \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m}$$

Gl. 4-43: Gleichung nach Krieger und Dougherty zur Beschreibung der Viskosität einer Suspension [Mac94].

Mit  $\eta$  für die Viskosität der Suspension,  $\eta_{\text{öl}}$  für die Viskosität des Trägeröls,  $\phi$  für die Partikelkonzentration,  $\phi_m$  für die maximale Partikelkonzentration und  $[\eta]$  als intrinsische Viskosität mit einem Wert von  $[\eta] = 2,5$  für kugelförmige Partikel.

Der prägnanteste Punkt in dieser Gleichung ist der maximale Feststoffgehalt  $\phi_m$ . Einen höheren Feststoffgehalt kann demnach die Suspension nie enthalten. Für die in Abbildung 45 berechnete ERF (rote Kurve) beläuft sich der maximale Feststoffgehalt auf 80%.

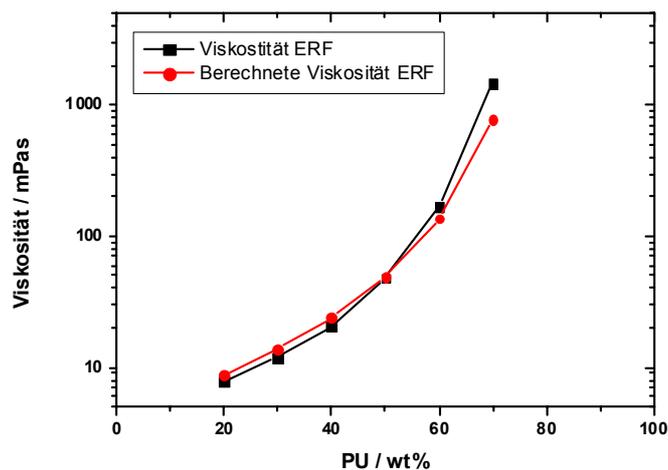
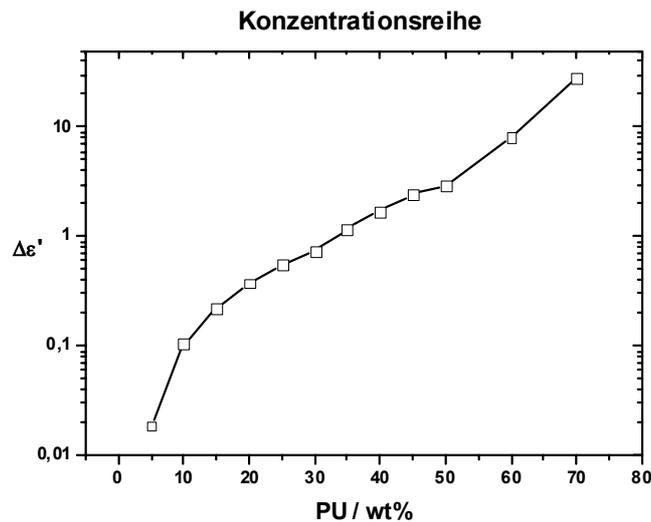


Abbildung 45: Mit ansteigendem Partikelgehalt steigt die Basisviskosität der ERF-Suspension aufgrund der zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln stark an. Diese Wechselwirkungen sind auch für den Anstieg der relativen dielektrischen Stärke  $\Delta\epsilon'$  verantwortlich (siehe Abbildung 46). Die Berechnung der Viskosität (rote Kurve) der ERF-Suspension erfolgt nach der Gleichung von Krieger-Dougherty [Mac94].

Die Wechselwirkungskräfte, verantwortlich für den Anstieg der Viskosität, sind vom Typ her elektrostatische Kräfte. Diese elektrostatischen Kräfte rühren von Ladungen auf den Partikeloberflächen her. Jede dieser Ladung umgibt ein elektrisches Feld. Dieses Feld sorgt im Innern des Partikel für eine geringe Polarisierung der Salzionen. Steigt nun die Partikelkonzentration an, so wird aufgrund der höheren Partikeldichte auch die E-Felddichte größer, was wiederum zu einer stärkeren Polarisierung der Salzionen führt. Dieser Effekt führt dazu, dass nicht nur die Viskosität sondern auch die relative Stärke  $\Delta\epsilon'$  mit zunehmendem Partikelgehalt ansteigt. Den Kurvenverlauf von  $\Delta\epsilon'$  für die Konzentrationsreihe ist in Abbildung 46 dargestellt.

Abbildung 46: Anstieg der relativen Stärke  $\Delta\epsilon'$  mit steigendem Partikelgehalt.

Nach der in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Theorie hat die relative Stärke  $\Delta\epsilon'$  einen direkten Einfluss auf die Schubspannung der ERF. Je größer  $\Delta\epsilon'$  wird umso größer wird auch die Schubspannung der ERF. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 47 in Form von Rheometermessungen grafisch dargestellt. Um den Effekt der Partikelkonzentration noch zu verdeutlichen sind in den Graphiken die Schubspannungen bei verschiedenen E-Feldstärken aufgezeigt.

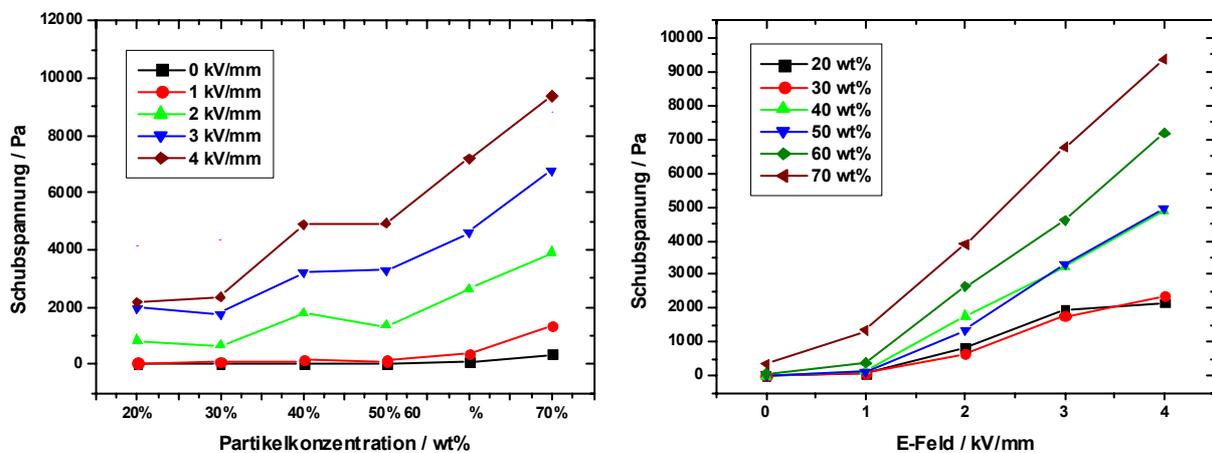


Abbildung 47: Im Verlauf der Schubspannung über die Partikelkonzentration bzw. dem E-Feld ist ebenfalls, wie bei der Basisviskosität und bei der relativen dielektrischen Stärke der signifikante Anstieg des Ordinatenwertes (hier der Schubspannung) mit dem Partikelgehalt auszumachen,  $\dot{\gamma} = 1000\text{s}^{-1}$  [EFA].

Neben der Viskosität und der relativen Stärke  $\Delta\epsilon'$  ist somit auch die Schubspannung von der Partikelkonzentration abhängig.

Als letztes fehlen noch Informationen über das Temperaturverhalten der Proben der Konzentrationsreihe. Hierfür wird auf die Auswertung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung aus dem Kapitel 4.2.2 zurückgegriffen.

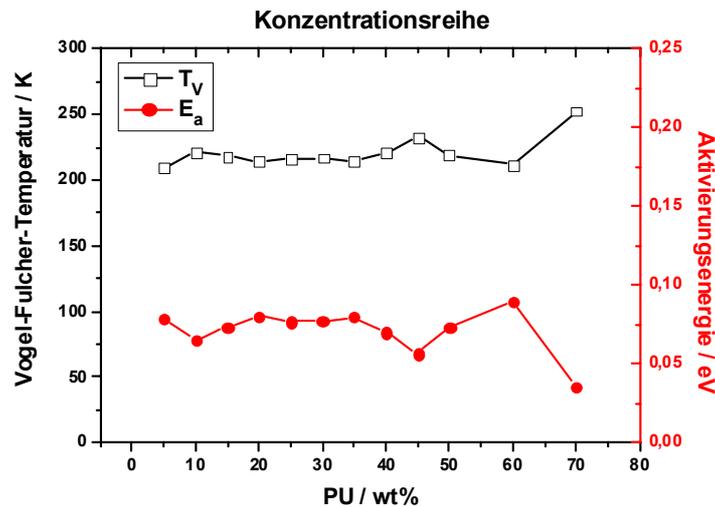


Abbildung 48: Auftragung der Aktivierungsenergie und der Vogel-Fulcher Temperatur für die Konzentrationsreihe einer mit 0,07 wt% LiCl dotierten ERF.

Aufgrund der Auswertung und Anpassung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung aus Kapitel 4.2.2 auf die spezielle ERF-Problematik beschreibt die Aktivierungsenergie  $E_a$ , ab welcher Temperatur (relativ) die ERF ihre maximale Schubspannung aufbaut, während die Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_v$  das Temperaturverhalten der Schubspannung angibt. Eine hohe  $T_v$  bedeutet in diesem Fall ein geringes Temperaturfenster, in dem die maximale Schubspannung erreicht wird, während eine geringe  $T_v$  für ein großes Temperaturfenster steht. Konkrete Werte für hohe  $T_v$  oder geringe  $T_v$  können nicht angegeben werden, da diese immer von dem Materialsystem der ERF abhängig sind. Gleiches gilt für die Aktivierungsenergie.

Die in Abbildung 48 aufgezeigten Verläufe der Vogel-Fulcher-Temperaturen für die Konzentrationsreihe sind in diesem Kontext als hohe  $T_v$  aufzufassen. Die Aktivierungsenergie hingegen ist als niedrig zu werten. Zu diesen Ergebnissen gelangt man durch den Vergleich der  $T_v$  bzw.  $E_a$  von ERF mit anderen Dotiersalzen wie sie im nachfolgendem Kapitel beschrieben werden.

Werden die Reproduzierbarkeitsfehler mit in die Betrachtung der  $T_v$ -Kurve einbezogen, so ändert sich deren Wert über die Konzentrationsreihe nicht. Lediglich der Wert bei einer Konzentration von 70wt% weicht nach oben ab. Das gleiche Bild ergibt sich für die Aktivierungsenergie  $E_a$ .

Verwunderlich ist dieses nicht. Beide Größen beschreiben das Verhalten des Salzes innerhalb des Partikels. Dieses ist nur von der Temperatur, aber nicht von der Anzahl der Partikel abhängig. Wäre dies nicht so, dann würden die Gleichungen von Arrhenius, Vogel-Fulcher-Tammann etc. nicht einsetzbar sein. Bei sehr hohen Partikelkonzentrationen, hier bei 70 wt%, werden die Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln sehr groß. Das System Partikel-Salz ist nicht mehr ungestört und die Partikelkonzentration spielt eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle. Davon rührt der Anstieg bei  $T_v$  und die Erniedrigung von  $E_a$ .

Als Bedeutung für das Verhalten der ERF ergibt sich daraus, dass die ERF bei niedrigen Temperaturen das Schubspannungsmaximum ausbildet (siehe Abbildung 49) – begründet durch die niedrige Aktivierungsenergie  $E_a$ . In diesem konkreten Fall heißt das bei ca. 313K. Das Temperaturfenster, in dem die hohe Schubspannung anliegt, ist aufgrund der hohen  $T_v$  klein. Da die Größen nur relativ betrachtet werden können, ist ein festhalten an konkreten

Werten sehr schwierig. Deutlicher wird dieser Umstand indem man die Salzvariationen, im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben, betrachtet.

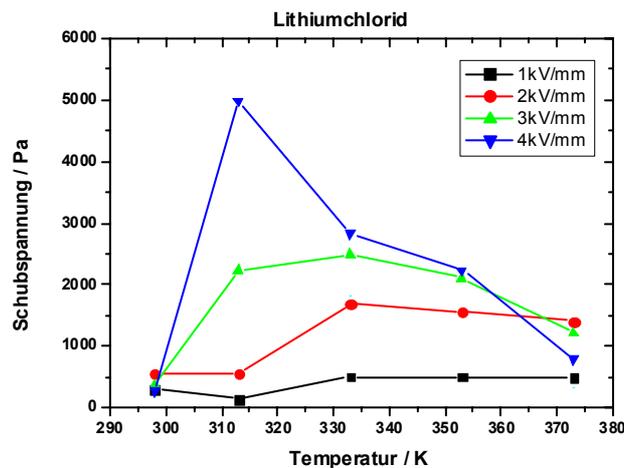


Abbildung 49: Temperaturverhalten der Schubspannung einer PUR-ERF mit 0,07 wt% LiCl als Dotiersalz; Partikelgehalt: 50wt% [EFA].

Zusammengefasst bedeutet eine hohe Partikelkonzentration eine hohe Schubspannung. Das Temperaturverhalten der ERF ändert sich über die Konzentration weitestgehend nicht. Da aber neben der Schubspannung auch die Viskosität der ERF sehr stark ansteigt, muss abgewogen werden, ob eine hohe Schubspannung oder eine geringe Viskosität konstruktionsbedingt den Vorrang hat.

#### 4.2.9 Modifikation der Salztart

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss der Partikelkonzentration auf die Schubspannung, die Aktivierungsenergie, die Vogel-Fulcher-Temperatur und die Viskosität genauer betrachtet. In diesem Abschnitt ist die Salztart das zentrale Thema. Unterschiedlich große und „harte“ Ionen sollten Auswirkungen auf die Temperaturabhängigkeit, die Aktivierungsenergie und vor allem auf die relative Stärke  $\Delta\varepsilon'$  haben.

Bei dem Einsatz von LiCl als Dotiersalz hat sich gezeigt, dass es eine hohe Schubspannung bei einem kleinem Temperaturfenster erzeugt. Die untersuchten Salze sollten somit die gleiche Schubspannung wie die des LiCl's erbringen, aber gleichzeitig ein möglichst größeres Temperaturfenster aufweisen.

Für die Modifikation des Dotiersalzes wurden Salze ausgewählt, die in etwa den gleichen Ionenradius besitzen wie das Kation des LiCl's und in Polyether löslich sind. Dabei ist die Wahl auf ZnCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> und CuCl<sub>2</sub> gefallen. Die einzelnen Ionenradien und verwendeten Konzentrationen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Salzarten mit ihren jeweiligen Kationenradien, der Gewichts- wie Molkonzentration und dem Molekulargewicht der Ionen.

Typ	Ionenradius des Kations / pm	Salzkonzentration / wt%	Molkonzentration / mol%	Molmasse des Kations / g/mol
LiCl	59	0.07	1.65E-3	6.94
ZnCl <sub>2</sub>	60	0.07	5.14E-4	65.39
CrCl <sub>3</sub>	61	0.07	4.42E-4	52.00
MgCl <sub>2</sub>	57	0.07	7.35E-4	24.31
FeCl <sub>3</sub>	65	0.07	4.32E-4	55.85
CuCl <sub>2</sub>	57	0.07	5.21E-4	63.55

Rückblickend auf die obigen Kapitel bedeutet eine geringe Aktivierungsenergie  $E_a$  bei der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung eine niedrige Einsetztemperatur des ER-Effekts (hier:  $80\text{meV} \approx 20^\circ\text{C}$ ). Parallel dazu bedeutet eine hohe Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_v$  ein kleines Temperaturfenster in dem eine hohe Schubspannung auftritt.

Vergleicht man nun die verschiedenen Dotiersalze auf diese Kenngrößen (siehe Abbildung 50 und Abbildung 51), so zeigen die Dotiersalze mit hohem Molekulargewicht (ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>3</sub>) eine niedrige  $T_v$  kombiniert mit einer hohen  $E_a$  auf. Dotiersalze mit geringerem Molekulargewicht (LiCl, MgCl<sub>2</sub>) weisen das gegensätzliche Verhalten – niedrige  $E_a$  bzw. hohe  $T_v$  – auf. Da die Ionenradien keinen Einfluss auf diese Kenngrößen zu haben scheinen (die Ionenradien des Kations sind bei allen untersuchten Ionen annähernd gleich) muss ein weiterer Ansatz verfolgt werden. Dieser Ansatz betrachtet die Ionenbeweglichkeit aufgrund ihrer thermodynamischen Energie. Bei gleicher thermische Energie, aber unterschiedlicher Ionenmasse, ist die resultierende Beweglichkeit bei gleicher Umgebung<sup>(16)</sup> bei Ionen mit höherer Mol-Masse niedriger als bei Ionen mit niedrigerer Masse. Dies hat zur Folge, dass die Aktivierungsenergie bei Ionen mit großer Molmasse hoch ist und die Vogel-Fulcher-Temperatur niedrig. Dieses spiegelt sich in den gemessenen Werten für die Aktivierungsenergie und der Vogel-Fulcher Temperatur wieder. Ebenfalls muss als Ansatz die komplexe Bindung des Kations und die damit verbundenen Auswirkungen auf das ER-Verhalten betrachtet werden. Das Kation der Dotiersalze geht mit den Sauerstoffatomen des Polyurethangerüsts eine sog. komplexe Bindung ein. Hierbei sind die Sauerstoffatome die Liganden, während das Kation (z. B. Li<sup>+</sup>) das Zentralatom bildet. Über freie Elektronenpaare bilden der Ligand und das Zentralatom – in diesem Fall ein Zentralion – eine Bindung aus. Die Stärke der Bindung ist in dem gegebenen System abhängig von der Stärke der Ionen – man spricht von „harten“ bzw. „weichen“ Ionen. Li<sup>+</sup> ist ein Vertreter der harten Ionen. Hart bedeutet, dass die Ladung pro Ionenvolumen hoch ist. Bei größeren Ionen wie z. B. dem Zn<sup>2+</sup> oder seiner häufig vorkommenden Zwischenstufe ZnCl<sup>+</sup> ist die Ladung auf ein viel größeres Volumen verteilt warum diese Ionen auch „weicher“ sind<sup>(17)</sup>. D. h. je geringer die Ladung pro Volumen desto schwächer die komplexe Bindung. Bei den untersuchten Ionen ist das Li<sup>+</sup>-Ion das härteste Ion und damit das Ion mit der stärksten Bindung. Bei den mehrwertigen Ionen wie zum Beispiel dem Zink (Zn<sup>2+</sup>) oder dem Magnesium (Mg<sup>2+</sup>) ist die Bindung auf-

<sup>16</sup> Unter gleicher Umgebung wird hier verstanden, dass das PUR-Gerüst identisch ist und somit die Wechselwirkungskräfte der Ionen mit ihrer Umwelt gleich sind.

<sup>17</sup> Nichts desto trotz zählen diese Ionen in der Chemie weiterhin zu den harten Ionen.

grund der häufiger auftretenden Zwischenstufen  $\text{ZnCl}^+$  oder  $\text{MgCl}^+$  schwächer. Würde die dominierende Grundlage für die Aktivierungsenergie in der komplexen Bindungen liegen, so müsste demnach bei den mehrwertigen Ionen die  $E_a$  gering sein und bei dem Lithium sehr hoch. Dies ist jedoch nach den Messergebnissen (siehe Abbildung 51) nicht der Fall.

Somit ist nach den Ergebnissen in den hier untersuchten PUR-ERF das Molgewicht der Ionen für das Temperaturverhalten verantwortlich. Dieser Zusammenhang – aufgelistet in Tabelle 2 – wird durch die Rheometermessungen bestätigt.

Das Verhalten des Chromchlorids konnte nicht geklärt werden. In der Aktivierungsenergie sowie der Vogel-Fulcher-Temperatur verhält sich das Chromchlorid wie die beiden „leichten“ Ionen Lithium- und Magnesiumchlorid. Das Schubspannungsmaximum liegt jedoch zwischen dem Bereich der „schweren“ bzw. „leichten“ Ionen. Die relative Stärke  $\Delta\epsilon'$  liegt in der Region von Eisenchlorid und Kupferchlorid, was auch bei der Schubspannung mit der Stärke von maximal 1600 Pa bestätigt wird (für die Schubspannungsverläufe siehe die Graphiken auf der nächsten Seite). Um dieses Phänomen zu klären, sind noch weitere Untersuchungen, insbesondere in dem Ausbilden der Ionenarten von Chromchlorid unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, notwendig.

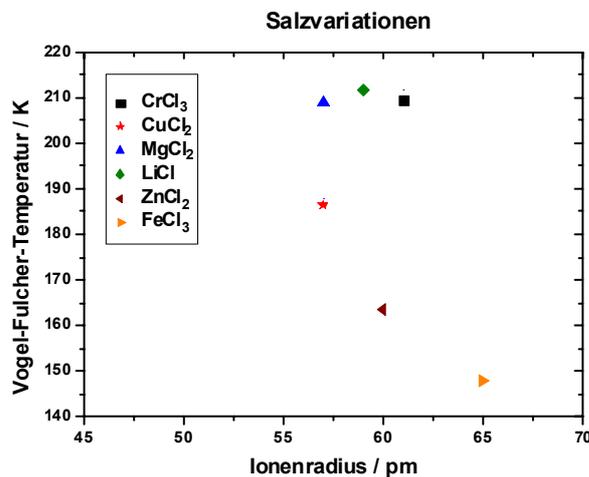


Abbildung 50:  $T_v$  der Dotiersalzvariationen, aufgetragen über den Ionenradius. Die Ionen mit einem hohen Molekulargewicht weisen dabei niedrige  $T_v$  auf, wohingegen Ionen mit einem geringen Molekulargewicht hohe  $T_v$  aufzeigen. Das Chrom scheint dabei eine Sonderrolle zu spielen.

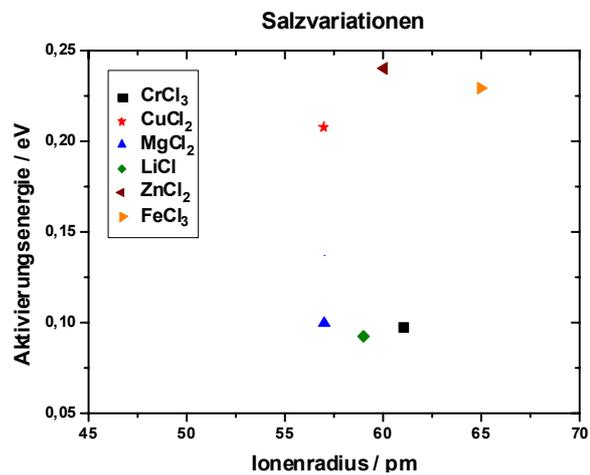


Abbildung 51: Die Aktivierungsenergien der eingesetzten Salze. Die Ionen mit hohem Atomgewicht weisen eine hohe  $E_a$  auf, während die leichteren eine geringere  $E_a$  zeigen.

Nach Kapitel 4.2.4 ist die Schubspannung direkt proportional mit der relativen Stärke  $\Delta\epsilon'$ . Um einen Nachweis für diese Beziehung auch für die verschiedenen Salze vornehmen zu können sind in der nachstehenden Graphik (Abbildung 52) zuerst die relative dielektrische Stärke für die Salze dargestellt. Die Rheometermessungen für die ERF mit den Salzvariationen sind in Abbildung 53 bis Abbildung 58 aufgezeigt. Das Maximum in der Schubspannung wurde mit einer Ellipse optisch hervorgehoben.

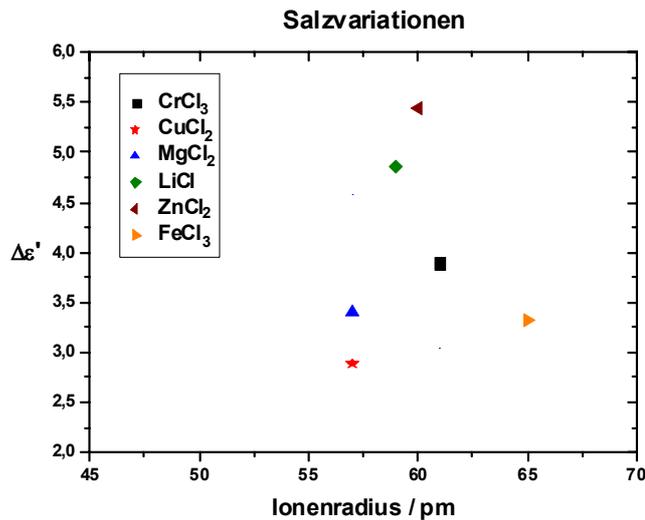


Abbildung 52: Die relative Stärke  $\Delta\epsilon'$  der Salze, ist ein Maß für die zu erwartende Schubspannung der synthetisierten ERF. Lithium- und Zinkchlorid zeigen hier die größten Effekte, während Kupfer, Chrom und Eisen abgeschlagen sind

Nach den in Abbildung 52 gezeigten Werten für  $\Delta\epsilon'$  müssten sowohl Zink-, Lithium und Magnesiumchlorid die höchsten Schubspannungen aufweisen. Eisen-, Kupfer- und Chromchlorid sind dagegen abgeschlagen. Exakt dieses Bild ergibt sich auch aus der Auswertung der Schubspannungsverläufe.

Tabelle 2: Aufistung der Schubspannungsmaxima von den einzelnen Salzarten ( $E = 4\text{ kV/mm}$ )

	ZnCl <sub>2</sub>	LiCl	FeCl <sub>3</sub>	CuCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Schubspannung / Pa	2600	6000	2000	1600	1600	2800

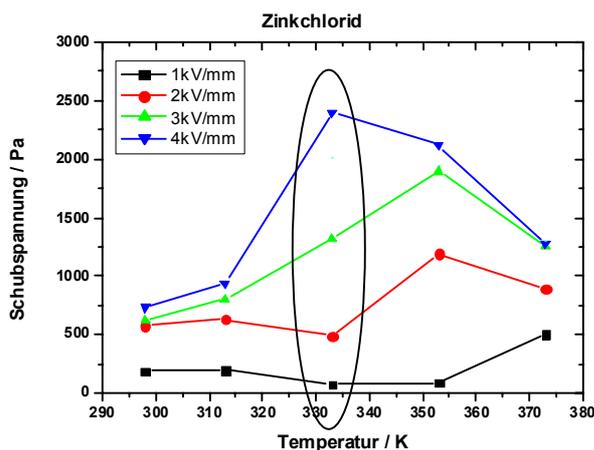


Abbildung 53: Rheometermessung von einer ERF mit 0.07 wt% ZnCl<sub>2</sub> als Dotiersalz. Der Temperaturbereich ist von 297K bis 373K bei einem E-Felde von 1 bis 4 kV/mm in 1kV/mm Schritten. Das Maximum der Schubspannung über die Feldstärke liegt bei ca. 353 K [EFA].

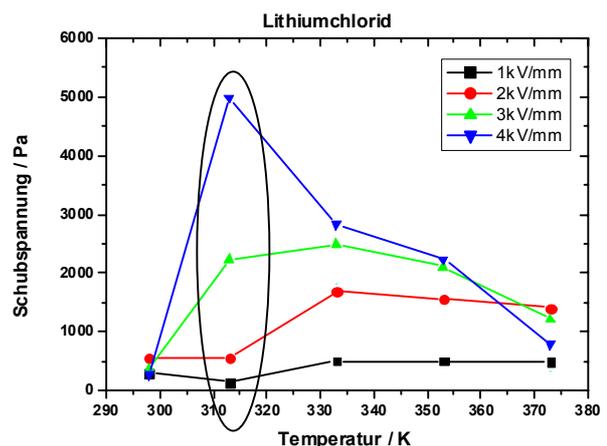


Abbildung 54: Rheometermessung von einer ERF mit 0.07 wt% LiCl als Dotiersalz. Der Temperaturbereich ist von 297K bis 373K bei einem E-Felde von 1 bis 4 kV/mm in 1kV/mm Schritten. Das Maximum der Schubspannung über die Feldstärke liegt bei ca. 313 K [EFA].

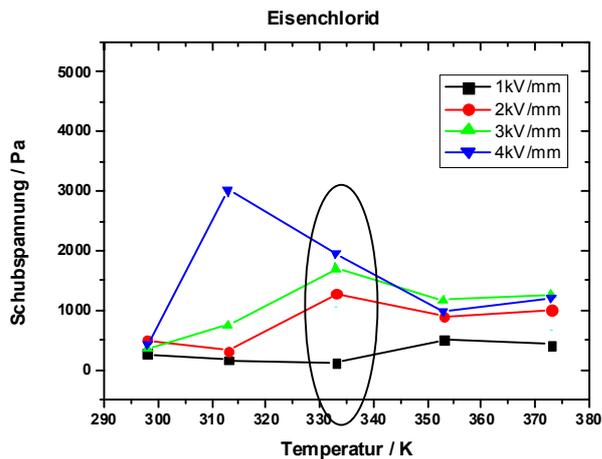


Abbildung 55: Rheometermessung von einer ERF mit 0.07 wt%  $\text{FeCl}_3$  als Dotiersalz. Der Temperaturbereich ist von 297K bis 373K bei einem E-Felde von 1 bis 4 kV/mm in 1kV/mm Schritten. Das Maximum der Schubspannung über die Feldstärke liegt bei ca. 333 K [EFA].

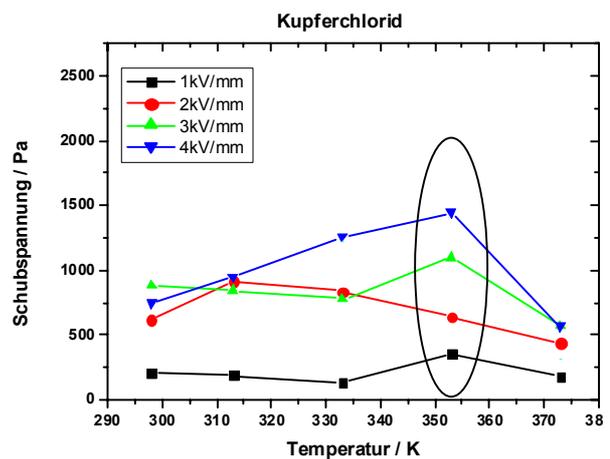


Abbildung 56: Rheometermessung von einer ERF mit 0.07 wt%  $\text{CuCl}_2$  als Dotiersalz. Der Temperaturbereich ist von 297K bis 373K bei einem E-Felde von 1 bis 4 kV/mm in 1kV/mm Schritten. Das Maximum der Schubspannung über die Feldstärke liegt bei ca. 333 K [EFA].

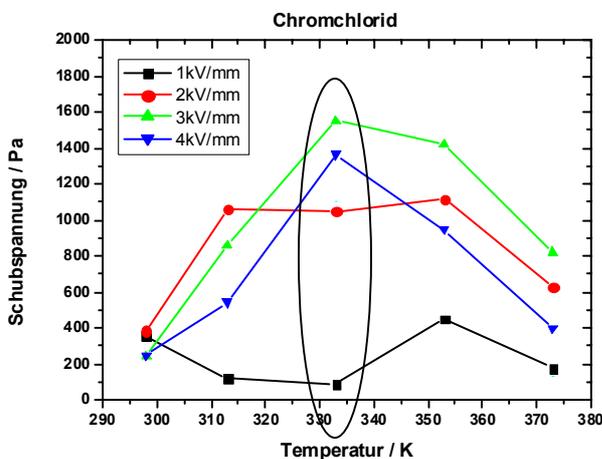


Abbildung 57: Rheometermessung von einer ERF mit 0.07 wt%  $\text{CrCl}_3$  als Dotiersalz. Der Temperaturbereich ist von 297K bis 373K bei einem E-Felde von 1 bis 4 kV/mm in 1kV/mm Schritten. Das Maximum der Schubspannung über die Feldstärke liegt bei ca. 333 K [EFA].

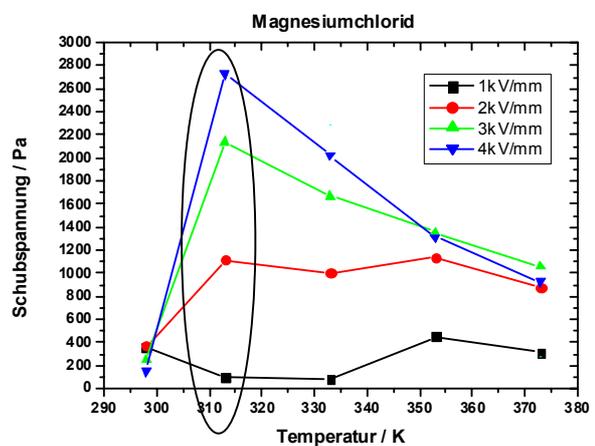


Abbildung 58: Rheometermessung von einer ERF mit 0.07 wt%  $\text{MgCl}_2$  als Dotiersalz. Der Temperaturbereich ist von 297K bis 373K bei einem E-Felde von 1 bis 4 kV/mm in 1kV/mm Schritten. Das Maximum der Schubspannung über die Feldstärke liegt bei ca. 313 K [EFA].

Somit stellen Zink- und Magnesiumchlorid alternativen zum Lithiumchlorid da. Während Kupfer-, Eisen- und Chromchlorid aufgrund ihrer deutlich geringeren Schubspannung nicht als Substitutionsdotierstoff in Frage kommen.

Dass Zinkchlorid trotz seiner hohen relativen dielektrischen Stärke dennoch nicht an die Schubspannung von Lithiumchlorid heran reicht, liegt an der unterschiedlichen molaren Konzentration. Alle ERF-Proben haben die gleiche Massenkonzentration an Dotiersalz. Diese beträgt 0.07 wt%. Aufgrund des unterschiedlichen Mol-Gewichtes der Salzmoleküle (siehe Tabelle 1) variieren die molaren Konzentrationen erheblich. In Abbildung 59 ist der Unterschied in der Dotierstärke aufgetragen. Die ERF mit Lithiumchlorid als Dotiermittel erhält damit bis zu 4mal mehr Ionen als die anderen ERF (molares Verhältnis  $\text{LiCl}/\text{FeCl}_3=4$ ,  $\text{LiCl}/\text{ZnCl}_2=3$ ). Für die Beurteilung der Schubspannungen bedeutet dies, dass sowohl das  $\text{ZnCl}_2$  als auch das  $\text{MgCl}_2$  bei gleicher Mol-Konzentration das Potential aufweisen, um an die Stärke von Lithiumchlorid heranzureichen.

Bei dem Temperaturverhalten des auszuwählenden Dotiersalzes liegt das Magnesiumchlorid mit seinem Schubspannungsmaximum gleich auf mit dem Lithiumchlorid. Auch sind die Aktivierungsenergie und die Vogel-Fulcher-Temperatur auf dem gleichen Niveau. Somit stellt das Magnesiumchlorid eine Alternative für Lithiumchlorid bei einer Temperatur von ca. 40°C dar. Für höhere Einsatztemperaturen ist das Zinkchlorid mit seiner höheren Vogel-Fulcher-Temperatur und Aktivierungsenergie eine Wahlmöglichkeit. Das Schubspannungsmaximum bei ca. 80°C ist optimal für Anwendungen, die das Lithiumchlorid nicht mehr abdecken kann.

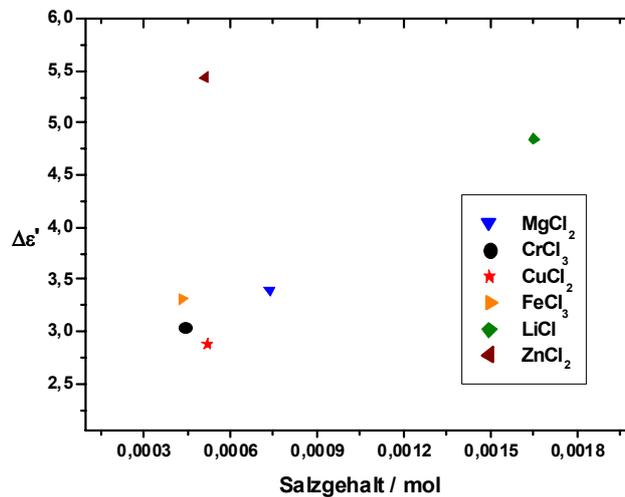


Abbildung 59: Aufgrund der gleichen Massendotierung von 0,07wt% für jedes Salz ergibt sich ein stark unterschiedliche molare Dotierung. Der Unterschied liegt z. B. bei LiCl und FeCl<sub>3</sub> mit einem molaren Dotierungsverhältnis von  $\frac{D_{LiCl}}{D_{FeCl_3}} \approx 4$ . Somit befinden sich vier mal mehr Lithiumionen in den Partikeln die zur Erzeugung der Schubspannung beitragen als Eisenionen.

#### 4.2.10 Modifikation der Dotiermenge

Der ER-Effekt beruht auf der induzierten Polarisation von Salzionen. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, ist die Stärke der Polarisation durch die Anzahl der induzierten Dipole definiert (Näheres siehe in Gl. 4-11). Um die Polarisation zu erhöhen, kann entweder der Dipolmoment erhöht werden – dies wurde im vorherigen Kapitel durch die Variierung der Dotiersalze betrachtet – oder die Anzahl der Dipole gesteigert werden.

Im nun folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Anzahl der Einzeldipole (d. h. der Salzmenge) auf die relative Stärke, die Aktivierungsenergie und die Vogel-Fulcher-Temperatur dargestellt.

Als Dotiersalz wurde Lithiumchlorid verwendet, dessen Vorteil darin liegt, einwertig zu sein. Als Kation bildet sich Li<sup>+</sup> und als Anion Cl<sup>-</sup>. Beides liegt atomar vor, nicht als Molekül. Dadurch wird die Interpretation eindeutiger.

Die Dotiermenge wurde von 0,035 wt% bis auf 2,5 wt% gesteigert. Für die Auswertung der Konzentrationsreihe sind die Betrachtung der Anzahl der Komplexbindungsstellen<sup>(18)</sup> und die der Lithiumionen wichtig.

<sup>18</sup> Im Kapitel 4.1 wurde die Komplexbildung der Salzionen in der PUR-Matrix behandelt.

In einem durchschnittlichen Partikel mit einem Durchmesser von  $D = 3\mu\text{m}$  befinden sich ca.  $n = 1.74 \cdot 10^{10}$  Komplexierungsstellen (Berechnung siehe Anhang). Die Anzahl der Lithiumionen ist von der Konzentration abhängig und variiert von  $1.7 \cdot 10^8$  bei 0.035 wt% bis  $1.2 \cdot 10^{10}$  bei 2.5 wt%.

Bei der Betrachtung des relativen dielektrischen Verlustes  $\Delta\varepsilon'$  (siehe Abbildung 60) sind zwei lokale Maxima deutlich zu erkennen. Das erste Maximum befindet sich bei 0.07 wt% LiCl mit einem Wert von  $\Delta\varepsilon' = \text{ca. } 4.8$  und das Zweite bei 1.75 wt% mit einem Wert von  $\Delta\varepsilon' = \text{ca. } 5.5$ . Um der Ursache für diese zwei Maxima näher zu kommen, muss betrachtet werden, wie sich der Polarisationsmechanismus innerhalb des Partikels ausbilden kann. Dafür sind zwei Möglichkeiten denkbar.

Zum einen werden die Lithiumionen mit dem Sauerstoff des Polyurethans komplex gebunden. Die Chlorionen befinden sich aufgrund von Coulombwechselwirkungen im näheren Umfeld um das Lithiumion und sorgen somit für einen Ladungsausgleich. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so wandern mittels des Hopping-Mechanismus<sup>(19)</sup> die Kationen und Anionen an den Partikelrand. Wird das elektrische Feld abgeschaltet so verteilen sich die Ionen wieder gleichmäßig über den Partikel. Grund dafür sind partikelinterne Prozesse wie die Diffusion aufgrund des Konzentrationsgefälles über den Partikel und die Coulombschen Anziehungskräfte der Ionen. Der Partikel ist wieder elektrisch neutral. Dieses Verhalten wird diaelektrisch genannt.

Im zweiten Fall bleiben die Lithiumionen in ihrer komplexen Bindung bestehen und werden durch das elektrische Feld ausschließlich ausgelenkt. Die Chlorionen, die mit den Lithiumionen Dipole bilden, richten sich mit dem elektrischen Feld aus und polarisieren somit den Partikel. Man spricht in diesem Fall von paraelektrischem Verhalten. Nach dem Abschalten des E-Feldes sorgt die Temperatur (Langevin-Funktion) wieder für eine „Depolarisierung“ des Gesamtpartikels.

Für die Deutung des Verlaufs von  $\Delta\varepsilon'$  werden beide Möglichkeiten der Polarisation herangezogen.

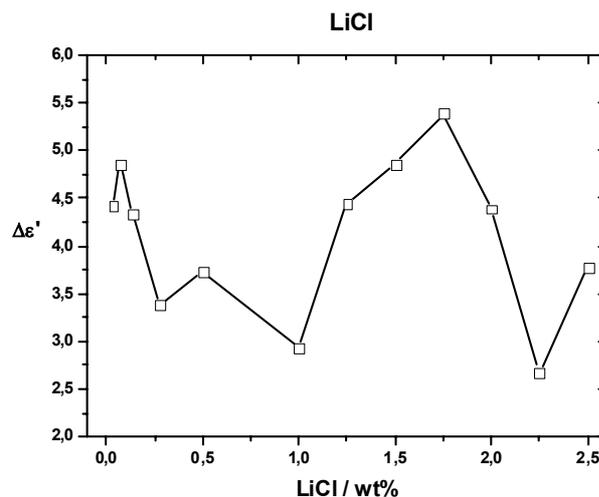


Abbildung 60: Die relative Stärke der Konzentrationsreihe zeigt ein Maximum bei 0,07 wt% und 1,75 wt%

<sup>19</sup> Beim Hopping „hüpfen“ die Ionen von einer Komplexierungsstelle zur nächsten und bewegen sich so innerhalb einer Polymermatrix vorwärts.

Im unteren Konzentrationsbereich –  $c < 1 \text{ wt\%}$  – wird das dielektrische Verhalten überwiegen. Die Beweglichkeit der Ionen – das „Hüpfen“ – ist dabei stark Temperaturabhängig. Mit steigendem LiCl-Gehalt nimmt der Anteil der thermischen Energie, der für das Hopping benötigt wird, ab. Dem gegenüber gewinnt der Anteil der elektrischen Energie (Coulombwechselwirkungen, äußeres E-Feld) für den Hoppingmechanismus an Bedeutung. Dies drückt sich in einer anfangs hohen Aktivierungsenergie  $E_a$  aus, die mit steigender Konzentration zunächst abfällt und sich dann ab einer Konzentration von ca.  $0.28 \text{ wt\%}$  mit  $E_a = \text{ca. } 100 \text{ meV}$  einpendelt (siehe Abbildung 61).

Im mittleren Konzentrationsbereich –  $1 \text{ wt\%} < c < 1.75 \text{ wt\%}$  – ist die Anzahl der Komplexiierungsstellen zu ca. 50% besetzt<sup>(20)</sup>. Das hat zur Folge, dass die Dotierionen nicht mehr unabhängig von einander im Polyurethangerüst komplex gebunden sind, sondern untereinander wechselwirken. Es können sich – in Analogie zum Magnetismus – eine Art „Weissche Bezirke“ ausbilden. D. h. aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Ionen-Dipolen, polarisieren sich Bezirke innerhalb des Partikels. Mit einem äußeren elektrischen Feld, vergrößern sich diese Bezirke und richten sich in der E-Feldachse aus, so dass der gesamte Partikel polarisiert ist. Der Partikel verhält sich überwiegend paraelektrisch. Für die Polarisierung bedeutete dies eine verringerte Aktivierungsenergie. Auch die Temperaturabhängigkeit ist höher als beim dielektrischen Verhalten – die Vogel-Fulcher-Temperatur steigt an.

Bei einer weiteren Steigerung der Konzentration  $c > 1.75 \text{ wt\%}$  werden die Komplexiierungsstellen allmählich vollständig besetzt. Die Lithiumionen können nicht mehr nach dem „Hopping“ Mechanismus wandern, da keine freien Plätze mehr vorhanden sind, wohin sie springen könnten. Daraus folgt, sie bleiben in ihrer lokalen komplexen Bindung bestehen. Da die Chlorionen nicht auf die Komplexiierungsstellen angewiesen sind, können diese über das PUR-Gitter wandern. Für den Polarisierungsmechanismus bedeutet dies, dass vorwiegend ein dielektrisches Verhalten vorliegt mit paraelektrischen Anteilen. Dies macht sich in einem starken Anstieg der Aktivierungsenergie für  $c = 1.75 \text{ wt\%}$ , kombiniert mit einem leichten Abfallen für weiter ansteigenden Konzentrationen, bemerkbar. In der Vogel-Fulcher Temperatur ist die geringere Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens durch einen Abfall bei  $c = 1.75 \text{ wt\%}$  erkennbar. Danach steigt  $T_v$  an.

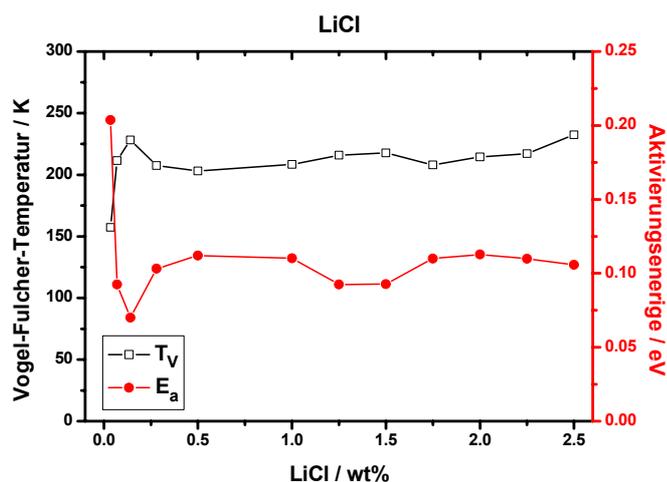


Abbildung 61: Aktivierungsenergie und Vogel-Fulcher-Temperatur für die Lithiumchlorid-Konzentrationsreihe

<sup>20</sup> Berechnung siehe Anhang

Zum Beweis für die Argumentation, dass die Polarisation der Partikel sowohl auf dielektrischem als auch auf paraelektrischem Verhalten beruht, dient die Basisviskosität<sup>(21)</sup> der ERF. Weisen die Partikel ausschließlich dielektrisches Verhalten auf, so muss die Basisviskosität der ERF unabhängig von der Dotierkonzentration sein. Wie jedoch in Abbildung 62 eindeutig zu erkennen ist, verändert sich die Basisviskosität im gleichen Maße wie die relative dielektrische Stärke  $\Delta\epsilon'$ . Somit müssen permanente Salzdipole ( $\hat{=}$  paraelektrisches Verhalten) in den Partikeln vorhanden sein.

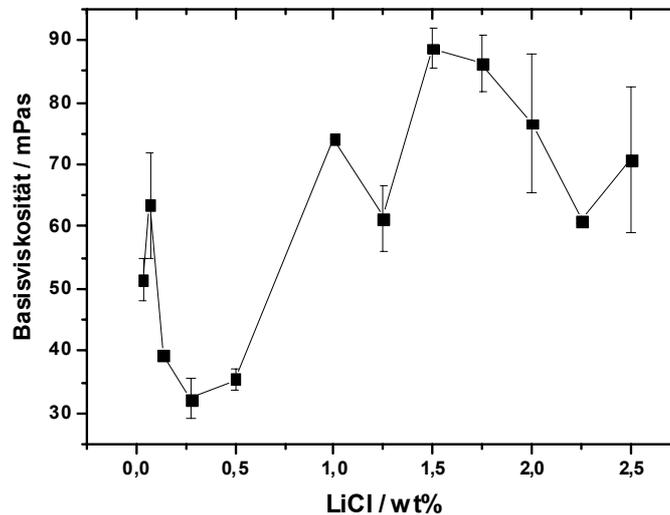


Abbildung 62: Die Basisviskosität der ERF mit unterschiedlichem LiCl-Gehalt zeigt den gleichen systematischen Verlauf wie die relative dielektrische Stärke  $\Delta\epsilon'$ . Eine Änderung der Basisviskosität kommt nur dann zustande, wenn permanente Dipole in den Partikeln vorhanden sind. Somit ändert sich das Verhalten der Partikel von Dielektrisch über Paraelektrisch zurück zu Dielektrisch mit steigendem Salzgehalt.

Die Schubspannung über dem Konzentrationsverlauf, gibt die gleichen Merkmale wieder wie der Verlauf von  $\Delta\epsilon'$ . Ein erstes Maximum bei 0,07 wt% bzw. 0,14 wt% und ein zweites bei 1,75 wt%.

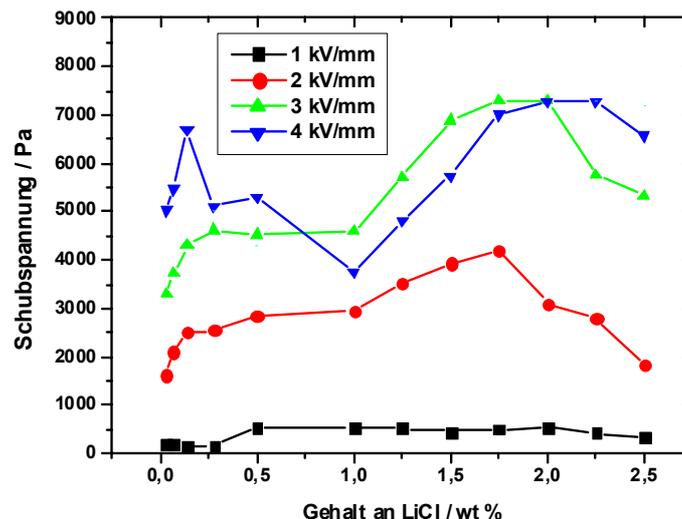


Abbildung 63: Der Schubspannungsverlauf bestätigt wiederum die Äquivalenz zur relativen dielektrischen Stärke  $\Delta\epsilon'$ . Die zwei Maxima bei 0,07 wt% und 1,75 wt% sind deutlich auszumachen. Für einen Einsatz ist ein Gehalt von 0,07 wt% aufgrund des hohen dielektrischen Anteils zu wählen. Bei 1,75 wt% überwiegt der paraelektrische Anteil, welcher eine hohe Stromdichte mit sich bringt [EFA];  $\dot{\gamma} = 1000\text{s}^{-1}$ .

<sup>21</sup> Die Basisviskosität einer ERF ist die Viskosität ohne elektrisches Feld.

Eine ERF mit einer Dotierung aus Lithiumchlorid sollte – aus den obigen Ergebnissen resultierend – eine Konzentration von 0,07wt% enthalten. Ein LiCl-Gehalt von 1.75 wt% ist nicht zu empfehlen. Er erreicht zwar einerseits die gleiche Schubspannung wie der Gehalt von 0.07 wt% aber andererseits wird durch den höheren Anteil an paraelektrischem Verhalten eine wesentlich höhere Stromdichte verursacht (siehe Abbildung 64). Daher kommt eine Konzentration von 1.75 wt% nicht in Frage.

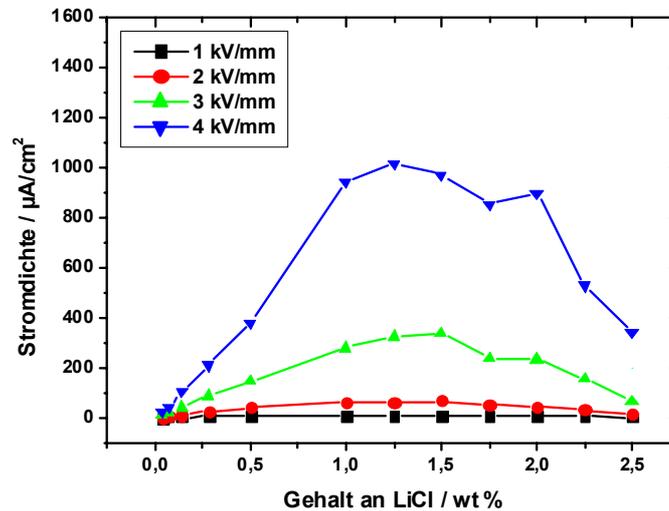


Abbildung 64: In der Stromdichte ist der hohe paraelektrische Anteil durch eine hohe Stromdichte erkennbar. Da eine Stromdichte von  $j > 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in der Anwendung nicht mehr sinnvoll realisiert werden kann, ist eine Konzentration von  $c = 0.07 \text{ wt}\%$  gegenüber der Konzentration mit der gleichen Schubspannung von  $c = 1.75 \text{ wt}\%$  vorzuziehen. [EFA]

In der Betrachtung der Dotiersalzmenge hat sich herausgestellt, dass die Polarisation innerhalb eines Partikels von einem vorwiegend diaelektrischen Verhalten (induzierte Polarisation) zu einem vorwiegend paraelektrischem Verhalten (permanente Dipole) wechseln kann. Die Grundlage dafür, welches Verhalten dominiert, ist die Anzahl der besetzten Komplektierungsstellen in den Partikeln. Je geringer der Anteil an freien Komplektierungsstellen, desto größer der Anteil an paraelektrischem Verhalten. In Verbindung mit dem Schubspannungsverlauf und der Stromdichte, ist ein diaelektrisches Verhalten zu bevorzugen. Dieses weist bei der gleichen Schubspannung wesentlich geringere Stromdichten auf.

#### 4.2.11 Modifikation der Polyurethanmatrix

Die letzte Modifikation des ERF-Systems wurde an der Polyurethanmatrix vorgenommen. Hierbei kam es auf zwei grundsätzliche Veränderungen der Matrix an:

- 1) Hat die Ionenleitfähigkeit der PUR-Matrix einen direkten Einfluss auf den ER-Effekt? Um dieses näher zu untersuchen wurde 1,5-Pentandiol in die PUR-Matrix mit eingebaut.
- 2) Wie wirkt sich eine Erhöhung des Vernetzungsgrades auf die ER-Eigenschaften aus? Die Erhöhung des Vernetzungsgrades wurde mit Glycerin erzielt.

### 1) Variation der Ionenleitfähigkeit mittels 1,5-Pentandiol

Mit dem 1,5-Pentandiol<sup>(22)</sup> soll die Ionenbeweglichkeit in der Polyurethanmatrix kontrolliert bzw. herabgesetzt werden. Das Pentandiol enthält in der Kette keine Sauerstoffatome. Somit wird die Anzahl der Komplezierungsstellen für das Dotiersalz mit steigendem Pentandiolgehalt verringert. Aufgrund der geringeren Ionenbeweglichkeit (Unterdrückung der Ionenwanderung durch das Polymergerüst) soll die Stromdichte der ERF verringert werden können, bei gleichzeitigem Erhalt der Schubspannung. Synthetisiert wurde eine Konzentrationsreihe von 0,5 wt% bis 12 wt% Pentandiol. Ab einer Konzentration von 6 wt% Pentandiol konnte keine Auswertung des dielektrischen Spektrums mehr stattfinden, da die MWS-Relaxation IV (Grenzflächenpolarisation des Salzes; siehe Kapitel 4.2.6) zu klein für eine Auswertung wurde und schlussendlich vollständig zum Erliegen kam.

Somit liegen für die relative dielektrische Stärke  $\Delta\varepsilon'$ , die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_v$  nur Werte bis 6 wt% Pentandiol vor. Da jedoch exakt die Grenzflächenpolarisation des Salzes für den ER-Effekt zuständig ist, verringert sich mit steigendem Pentandiolgehalt sowohl die relative dielektrische Stärke  $\Delta\varepsilon'$  (siehe Abbildung 65) als auch die Schubspannung (Abbildung 66). Einen gewünschten Effekt zeigt der steigende Pentandiolgehalt; die Verringerung der Stromdichte (siehe Abbildung 67).

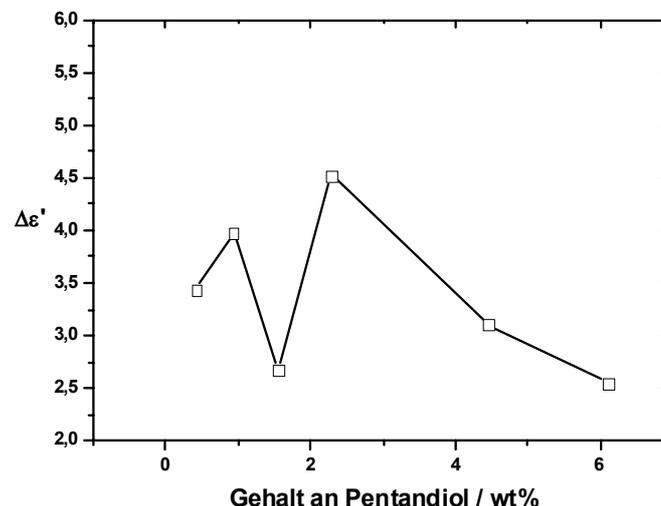


Abbildung 65: Die relative Stärke bildet bei der PUR-Modifikation mit dem 1,5-Pentandiol ein Maximum bei ca. 2 wt% aus. Grundsätzlich nimmt  $\Delta\varepsilon'$  mit steigendem Pentandiolgehalt ab.

Der Verlauf von  $\Delta\varepsilon'$  lässt sich zu Beginn auf der Grundlage der Erkenntnisse durch die Modifikation der Dotiermenge (Kapitel 4.2.10) erläutern. Aufgrund der Erhöhung des Anteils des Pentandiols, werden die Salzionen gezwungen auf eine geringere Anzahl von Komplezierungsstellen zurückzugreifen. Diese Situation ist vom Grundsatz her genauso wie eine Erhöhung der Dotiersalzmenge. Durch die stärker lokalisierten Ionen verändert sich die Polarisierungsart des Partikels vom dielektrischen Verhalten zum paraelektrischem. In dem

<sup>22</sup> Im weiteren kurz Pentandiol genannt

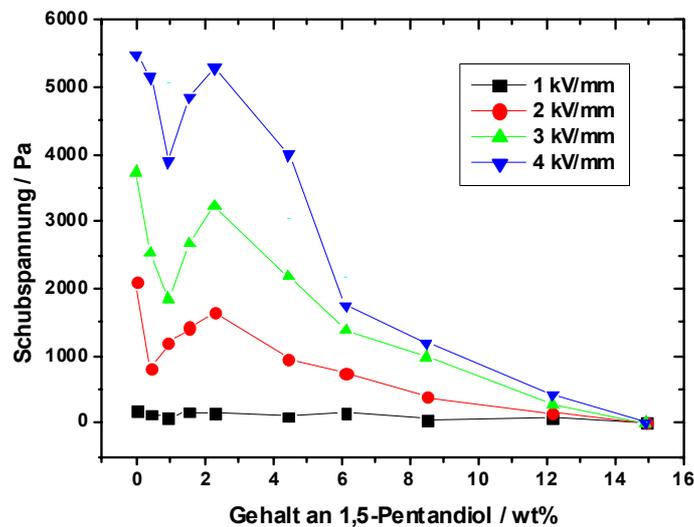


Abbildung 66: Mittels des 1,5-Pentandiolgehalts wurde die Ionenleitfähigkeit einer ERF mit 0.07 wt% LiCl variiert, die resultierende Schubspannung gemessen und hier dargestellt. Aufgrund der zusammenbrechenden Grenzflächenpolarisation des Dotiersalzes durch die herabgesetzte Ionenleitfähigkeit des Partikelmaterials, verringert sich mit steigendem Pentandiolgehalt die Schubspannung [EFA].

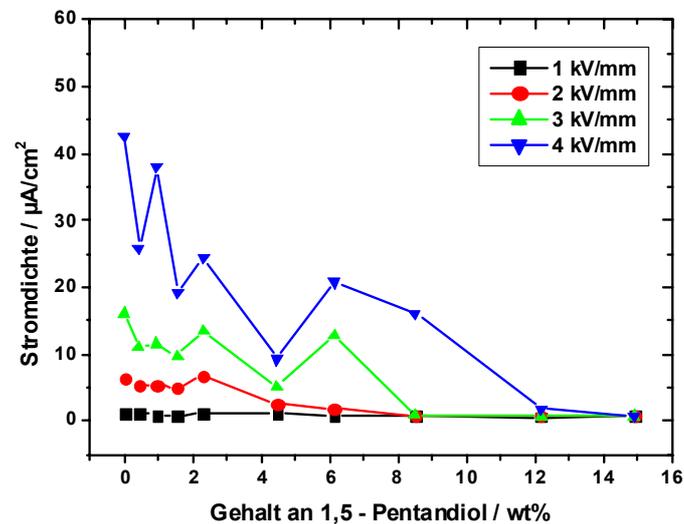


Abbildung 67: Aufgrund der verringerten Ionenleitfähigkeit der Partikel bricht mit steigendem Pentandiolgehalt die Polarisation zwischen den Partikeln zusammen. Somit kommt es auch zu einer geringeren Feldüberhöhung zwischen den Partikeln, was die Stromdichte sinken lässt [EFA].

Verlauf der Basisviskosität ist diese Änderung in einem Anstieg bis 2.29 wt% auszumachen (siehe Abbildung 68). Danach sinkt sowohl die Basisviskosität als auch  $\Delta\epsilon'$ . Das lässt vermuten, dass bei einer weiteren Reduzierung der Anzahl der Komplexierungsstellen die Salzionen in dem Polyurethangerüst unkoordiniert eingebaut werden. D. h. die Salzionen binden sich im Polyurethangerüst an Stellen wo sie nicht mehr polarisiert werden können.

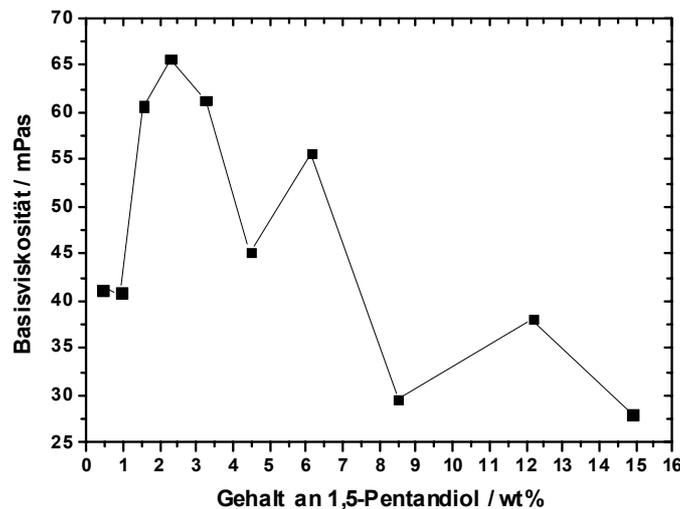


Abbildung 68: In dem Kurvenverlauf der Basisviskosität für die 1,5-Pentandiolreihe, ist der Anstieg bis 2,29 wt% deutlich erkennbar. Im Vergleich zum vorherigen Kapitel mit der Modifikation der Dotiermenge, wird eine Änderung von dia- hin zu paraelektrischem Verhalten der Partikel stattfinden. Anschließend fällt die Viskositätskurve wieder ab. Als Grund für den Abfall lässt sich vermuten, dass die Salzionen aufgrund der immer geringer werdenden Anzahl von Komplexierungsstellen unkoordiniert in das PUR-Gerüst eingebaut werden. Die Gesamtpolarisation nimmt ab und damit auch die Partikelwechselwirkung die zur Basisviskosität führt.

Der Einbruch von  $\Delta\epsilon'$  bei einem Pentandiolgehalt von ca. 1,5 wt% ist ein einmaliges Messergebnis und nicht zu werten. In einer zweiten Probe ist dieser Einbruch im Schubspannungsverlauf nicht mehr auszumachen. Jedoch wurde aufgrund eines Fehlers in der Probenpräparation diese Probe nicht ein zweites mal dielektrisch vermessen. Durch den direkten Zusammenhang zwischen  $\Delta\epsilon'$  und der Schubspannung kann jedoch sicher darauf geschlossen werden, dass der Einbruch ein einmaliger „Ausrutscher“ war.

Der Kurvenverlauf von  $E_a$  und  $T_V$  unterstützt die These der Änderung des Polarisationsverhaltens von überwiegend diaelektrischem zu überwiegend paraelektrischem Verhalten (siehe Abbildung 69).

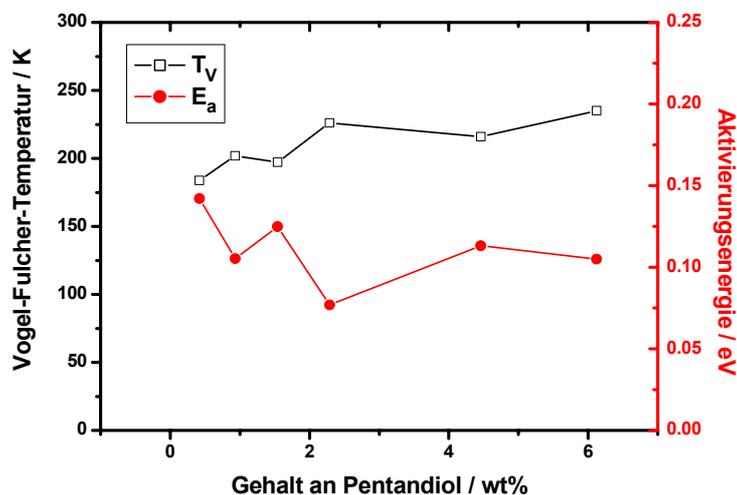


Abbildung 69: Aktivierungsenergie und Vogel-Fulcher-Temperatur für die 1,5-Pentandiol-Modifikation der PUR-Matrix

Für eine ERF-Synthese haben diese Ergebnisse zur Folge, dass es keinen Vorteil bringt einen Teil des Polyethers durch 1,5-Pentandiol zu ersetzen. Einerseits wird die Stromdichte wie gewünscht erniedrigt, jedoch wird andererseits auch die Schubspannung verringert. Somit bleibt als Gesamtergebnis kein Vorteil übrig.

## 2) Erhöhung des Vernetzungsgrades mittels Glycerin

Das Glycerin wurde eingesetzt, um den Vernetzungsgrad im Polyurethan zu erhöhen. Aufgrund der gewonnenen Kenntnissen aus der Modifikation des PUR mit 1,5-Pentandiol wird hierdurch nicht nur die Vernetzungsdichte erhöht, sondern auch durch den fehlenden Sauerstoff im Glycerin die Ionenbeweglichkeit stark vermindert. Das festere und starrere Netzwerk unterstützt die Herabsetzung der Ionenbeweglichkeit.

Die Reihe besteht aus Löslichkeitsgründen nur aus drei Punkten (0.4 wt%, 0.97wt% und 1.75 wt%). Es war nicht möglich, mehr Glycerin im Polyether zu lösen.

Mit einer DSC-Analyse lässt sich der Glaspunkt  $T_g$  eines Materials bestimmen. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, bestimmt der kalorimetrische  $T_g$  die untere Grenze der Beweglichkeit der Salzionen innerhalb einer Polymermatrix. Somit stellt der  $T_g$  auch die untere Einsatztemperatur einer salzdotierten Polymer-ERF dar. Im Falle einer reinen PUR-Matrix beläuft sich der Glaspunkt auf  $T_{gPUR} = -20\text{ °C}$ . Bei der Zugabe von 0.97 wt% Glycerin erhöht sich der  $T_g$  auf  $T_{gGly} = +50\text{ °C}$ . Das heißt für die Anwendung der glycerinmodifizierten ERF, dass bei einer Temperatur von  $T = 25\text{ °C}$  keinerlei Schubspannung zu erwarten ist. Dies entspricht auch der Messung (siehe Abbildung 70). Erst oberhalb von  $T = 50\text{ °C}$  wird diese ERF eine Schubspannung aufweisen.

Die Ursache für die Erhöhung des Glaspunktes liegt gerade in der Erhöhung des Vernetzungsgrades und der Versteifung der PUR-Matrix durch das Glycerin. Durch seine chemische Struktur erhöht das Glycerin die Anzahl der Kontaktpunkte innerhalb der PUR-Matrix, was eine Versteifung der Matrix darstellt. Die Ionenbeweglichkeit wird zusätzlich durch die fehlenden Sauerstoffatome im Glycerin noch weiter verringert.

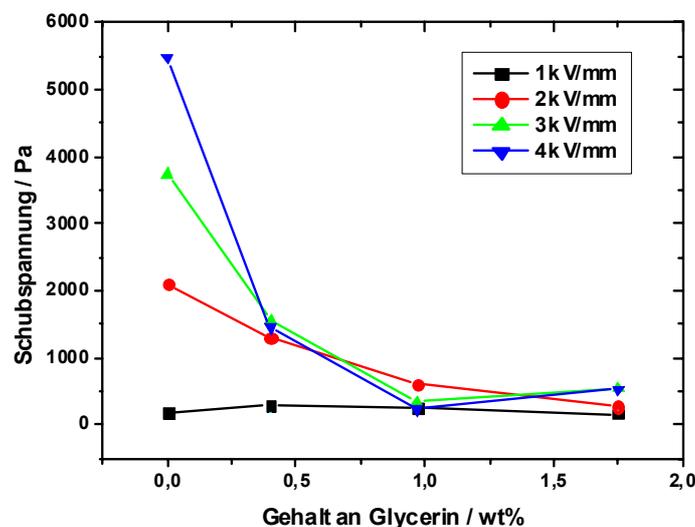


Abbildung 70: Verlauf der Schubspannung einer ERF mit 0.07 wt% LiCl, bei der der Vernetzungsgrad mittels Glycerin erhöht wurde [EFA]. Die Schubspannung bricht bereits bei geringen Zugaben von Glycerin sehr stark ein. Die Erhöhung der Vernetzung zusammen mit dem steiferen Netzwerk wirken sich sehr drastisch auf die Schubspannung aus.  $\dot{\gamma} = 1000\text{ s}^{-1}$ ;  $\vartheta = 25\text{ °C}$

Wird der Glaspunkt überschritten, so kann eine Schubspannung von ca.  $\tau_s = 5000\text{ Pa}$  aus dem Vergleich mit den vorhergegangenen Analysen von  $\Delta\varepsilon'$  erwartet werden (siehe Abbildung 71).

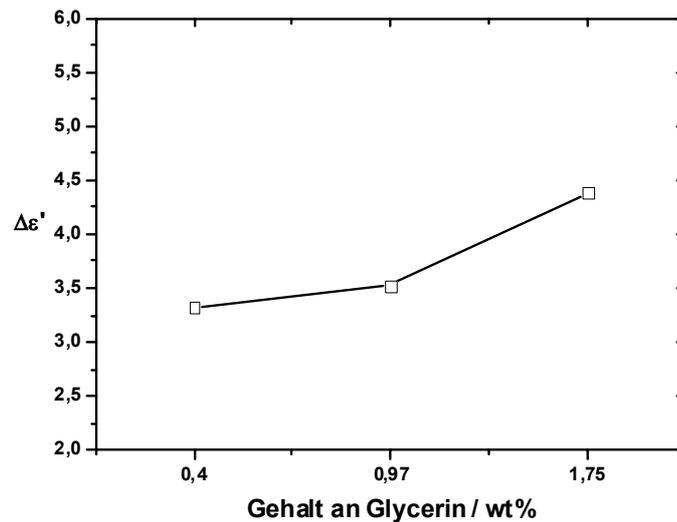


Abbildung 71: Die relative Stärke ist genauso wie  $T_V$  und  $E_a$  nicht absolut, sondern relativ zu bewerten

Der Verlauf von  $E_a$  und  $T_V$  legt nahe, dass sich ein paraelektrisches Verhalten ausbilden wird (siehe Abbildung 70). Das korreliert auch mit dem Punkt, dass durch den verstärkten Einbau von Glycerin Komplexierungsstellen verloren gehen und die Salzionen gezwungen werden sich auf den verbleibenden Komplexierungsstellen zu ordnen.

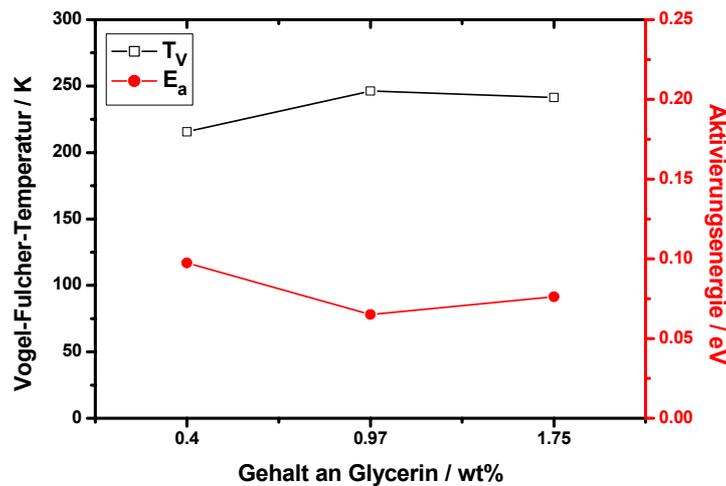


Abbildung 72: Die Kurven für  $T_V$  und  $E_a$  sind bei der Glycerinreihe nur bedingt auswertbar. Eine Relativbetrachtung zu den anderen Modifikationen lässt dennoch Schlüsse zu

Aus den Ergebnissen der PUR-Modifikation mit Glycerin kann geschlossen werden, dass bei einer Veränderung des Vernetzungsgrades der Glaspunkt für die Einsatztemperatur der ERF von entscheidender Bedeutung ist und damit während der Entwicklung einer neuen ERF ständig kontrolliert werden muss.

### 4.3 Schematische Darstellung von Schubspannung und Stromdichte als Funktion von $\tau_{\text{Rel}}$ und $\epsilon''$

Die dielektrische Spektroskopie bietet die Möglichkeit, materialinterne Prozesse zu untersuchen. Im Falle der hier vermessenen ERF bekommt man einen Einblick in die Grenzflächenphänomene (Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation, Elektrodenpolarisation), die polyurethanspezifischen Prozesse (Relaxation der Urethangruppe, Kettenbewegung sowie das Wasser im PUR) und die Salzrelaxation (Dissoziation und Orientierung der Salzionen). Wie das Verhalten, die relative Stärke und die Lage der Salzrelaxation im Frequenzband eine Aussage über Schubspannung und Stromdichte ermöglicht, wird im kommenden Kapitel näher behandelt.

Zunächst wird der Zusammenhang zwischen Frequenz- und Zeitbereich erläutert. Damit soll die These bestätigt werden, dass Aussagen, die aufgrund von Messungen im Frequenzbereich getätigt wurden, ohne Informationsverlust in den Zeitbereich überführt werden können. Bedeutungsvoll wird dies bei der Betrachtung der Zusammenhänge zwischen dem in diesem Kapitel gefundenen Funktionsschema und der im nächsten Kapitel behandelten Strömungsbelastung der ERF im Elektrodenspalt.

Ein Standardmessung zur Bestimmung des dielektrischen Verhaltens einer ERF wurde im Frequenzbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^7$  Hz vorgenommen. Die Lage des Maximums der Salzrelaxation lässt sich neben der Angabe in Hertz (Hz) auch in einer Zeitangabe ausdrücken. Der Grund dafür ist, das Frequenzbereich und Zeitbereich mittels der Fouriertransformation miteinander verknüpft sind (siehe Abbildung 73 und Abbildung 74.)

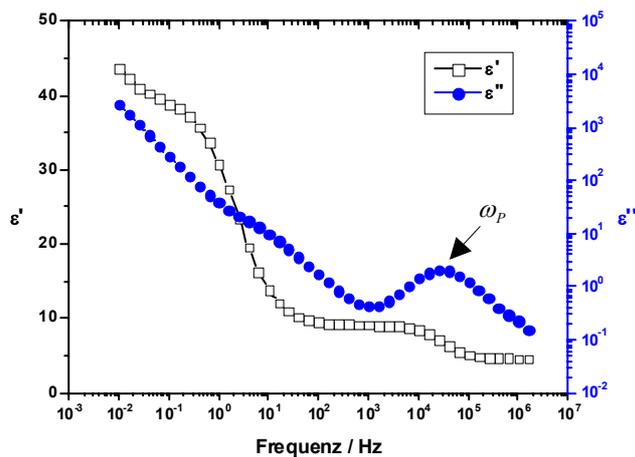


Abbildung 73: Frequenzabhängige Bestimmung einer Relaxation. Das Maximum befindet sich in der  $\epsilon''$ -Darstellung bei  $\omega_p$ , während im Kurvenverlauf von  $\epsilon'$  bei der selben Frequenz eine Stufe zu erkennen ist. Der Anstieg zu kleineren Frequenzen ist durch die Leitfähigkeit und die Elektrodenpolarisation gegeben (siehe Kapitel 4.2.2). (Die hier abgebildete Kurve stellt eine Messung von einer PUR - ERF mit 0.07 wt% LiCl dar)

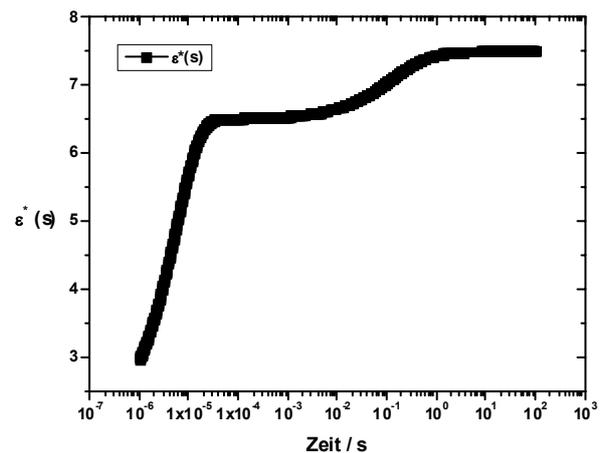


Abbildung 74: Bestimmung der Relaxation im Zeitbereich. Das Maximum aus der Frequenzmessung ( $\omega_p$ ) wird durch den Anstieg der Kurve auf den Wert  $1-1/e$  wiedergegeben [Kre03]. Die Kurve entspricht der transformierten Kurve aus Abbildung 73.

Die Gleichstellung von Zeit- und Frequenzbereich ermöglicht es, dass alle Aussagen, die in einem Bereich getroffen worden sind, uneingeschränkt auf den anderen übertragen werden können.

Neben der Messung ist es auch möglich, die Lage des Maximums – im Zeitbereich – rechnerisch zu ermitteln. Dazu sind Kenntnisse von der Leitfähigkeit der Probe und deren Permittivität notwendig. In einer Formel zusammengefasst ergibt sich das zu:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'}{\sigma}$$

Gl. 4-44: Bestimmung der Relaxationszeit  $\tau$  aus den materialspezifischen Kennwerten  $\sigma$  und  $\varepsilon'$  [Kre03]

Die Relaxationszeit  $\tau$  ist also umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit der Probe. Für das weitere Verständnis ist es wichtig, die Verknüpfung zwischen dem elektrischen Feld und  $\tau$  nachzuweisen.

Abgeleitet aus dem Ohmschen Gesetz lässt sich die Leitfähigkeit wie folgt beschreiben:

$$\sigma = \frac{j}{E}$$

Gl. 4-45: Die Leitfähigkeit, bestimmt aus dem Ohmschen Gesetz

Damit ist  $\tau(\varepsilon')$ :

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' E}{j}$$

Gl. 4-46: Der Zusammenhang zwischen  $\tau$ , dem elektrischen Feld  $E$  und der Stromdichte  $j$

Unter Verwendung der Kramers-Kronig-Relation lässt sich  $\varepsilon'$  durch  $\varepsilon''$  ersetzen und man erhält somit einen direkten Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  und der Stromdichte  $j$ .

$$j = \frac{\varepsilon_0 E \varepsilon''(\omega_0)}{\tau}$$

Gl. 4-47: Durch die Zuhilfenahme der Kramers-Kronig-Relation kann aus Gl. 4-46 die Stromdichte  $j$  aus den Größen  $\varepsilon''$  (dielektrischer Verlust),  $E$  (elektrischen Feld) und der Relaxationszeit  $\tau$  berechnet werden.

Nach Gl. 4-46 ist  $\tau$  mit der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Stromdichte  $j$  verknüpft. Für die Stromdichte hat dies folgende Bedeutung: Wenn  $\tau$  kleiner wird – d. h. die Frequenz der Lage des Relaxationsmaximums größer wird – erhöht sich die Stromdichte und umgekehrt. Messungen belegen diese Abhängigkeit [Ika98].

Für den ER-Effekt bedeutet dies, dass die Lage des Maximums der Salzrelaxation die Höhe der Stromdichte angibt. **Je geringer die Relaxationszeit, desto höher die Stromdichte.**

Ebenso ist der Relaxationszeitbereich, innerhalb dessen sich  $\tau$  befindet, für die Schubspannung der ERF wichtig. Block und Kelly [Blo90] untersuchten die Schubspannung einer Polymerpartikel-ERF in Abhängigkeit der Partikeleitfähigkeit  $\sigma$ . Dabei stellten sie fest, dass es ein Maximum in der Schubspannung bei  $\sigma = 10^{-5}$  S/cm gibt. Mithilfe der Permittivität' des Partikelmaterials lässt sich daraus die Relaxationszeit und schließlich ein Relaxationszeitbereich errechnen. Durch Qiu et. al. [Qiu99] konnten diese Ergebnisse bestätigt werden. Dieser berechnete aufgrund der Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation und den Erkenntnissen aus der Veröffentlichung von Block et. al. (maximale Schubspannung bei  $\sigma = 10^{-5}$  S/cm) den **Relaxationszeitbereich von  $10^{-3}$  s bis  $10^{-7}$  s.**

Neben der Lage des Relaxationsmaximums im Frequenzbereich hat auch die Stärke der Polarisation ( $\hat{=}$  relative Stärke  $\Delta\epsilon'$  oder der dielektrische Verlust  $\epsilon''$ ) einen großen Einfluss auf den ER-Effekt. Sie gibt an, wie stark die Polarisationsmechanismen innerhalb der Partikel sind und ist damit ein Maß für die Stärke/Schubspannung der ERF.

Für den Aufbau der ER-Strukturen, die zur Schubspannungsmessung beitragen, gibt es zwei Grenzen:

Die **untere** Grenze, d.h. der Bereich in dem sich gerade noch keine ER-Strukturen bilden können, wird bestimmt durch die Diffusion der Ionen aufgrund des Konzentrationsunterschiedes innerhalb des Partikels, der Coulomb'schen Anziehungskräfte der Ionen (Kationen und Anionen), der Dipol/Ionengleichverteilung aufgrund der Temperatur und der Dotiersalzstärke  $\Delta\epsilon'$  bzw.  $\epsilon''$ . Eine Übersicht über diese Prozesse ist in Abbildung 75 dargestellt.

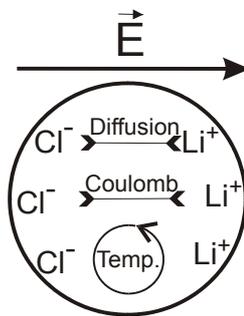


Abbildung 75: Kräfteverteilung innerhalb eines Partikels auf mikroskopischer Ebene. Das elektrische Feld  $\vec{E}$  verursacht eine Differenzierung der Kationen und der Anionen. Sowohl die Diffusion als auch die Coulomb'schen Anziehungskräfte wirken dieser Ladungstrennung (Differenzierung der Kationen und Anionen) entgegen. Die eingebrachte kinetische Energie durch die Temperatur bewirkt eine Gleichverteilung der Ionen (Boltzmann-Verteilung). Vernachlässigt werden die chemischen Bindungen, da diese in der Diffusionskonstanten und der resultierenden Coulombkraft enthalten sind.

Durch die Dissoziation der Salzionen entsteht innerhalb der Partikel ein Konzentrationsgefälle. Die Diffusion möchte dieses wieder ausgleichen und wirkt somit der Polarisation entgegen. Der Einfluss der Diffusion wird umso größer, je geringer die Polarisationsfähigkeit des Dotierstoffes und damit verbunden je geringer das angelegte äußere elektrische Feld ist.

Eine Beschreibung der Diffusion lässt das 1. Ficksche Gesetz zu:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \nabla n(x,t)$$

Gl. 4-48: Das 1. Ficksche Gesetz gibt die Diffusion aufgrund des Konzentrationsunterschiedes an.

Das Gleiche gilt für die Coulombwechselwirkung. Hierbei ist aber nicht das Konzentrationsgefälle von Bedeutung, sondern die Ladungstrennung. Bei der Trennung der Kationen und Anionen ist der Partikel nicht mehr elektrisch neutral. Die innere Potenzialdifferenz bewirkt einen Ionenstrom, der einem Ladungsausgleich anstrebt, jedoch durch das äußere E-Feld gehemmt wird.

Die Temperatur bewirkt über die Boltzmannverteilung eine Gleichverteilung der Ionen. Damit wirkt sie dem Polarisierungsprozess ebenfalls entgegen.

Die Dotierstärke wirkt zwar der Polarisation nicht entgegen, aber sie bestimmt maßgeblich durch die Anzahl der eingebrachten polarisierbaren Ionen in die Partikel die dielektrische Stärke  $\varepsilon''$ .

Diese Einflussfaktoren lassen sich wie folgt zu einer Formel für die Polarisation zusammenfügen:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 E \frac{\delta \sqrt{1 + j\omega\tau} - \tanh(\delta \sqrt{1 + j\omega\tau})}{j\omega\tau \delta \sqrt{1 + j\omega\tau} + \tanh(\delta \sqrt{1 + j\omega\tau})}$$

Gl. 4-49: Beschreibung der Polarisation  $P(\omega)$  mit den Einflüssen der Diffusion und Coulombwechselwirkung [Qiu 99].

woraus die Permittivität  $\varepsilon'$  zu

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{P(\omega)}{E}$$

Gl. 4-50: Bestimmung der Permittivität  $\varepsilon'$  aus der Polarisation  $P(\omega)$

berechnet wird.

Als Abkürzungen wurde dabei  $\delta = R/\lambda$  und  $\lambda = \sqrt{D\tau}$  verwendet. Dabei ist  $\tau$  = Relaxationszeit,  $D$  = Diffusionskonstante und  $R$  = Partikelradius.

Daraus resultiert für die untere Grenze der dielektrischen Verlust  $\varepsilon'' = 0.1$  [Hao99]

Im Gegensatz zur unteren Grenze wird die **obere** Grenze nur durch ein physikalisches Phänomen – den Maxwell'schen Verschiebungsstrom – bestimmt.

Um eine ERF einsetzen zu können, muss sie einem elektrischen Feld ausgesetzt werden. Dies geschieht dadurch, dass die ERF zwischen zwei Elektroden gegeben<sup>(23)</sup> und daran eine Spannung angelegt wird. Die Elektroden mit der ERF bilden dabei einen Kondensator mit der ERF als Dielektrikum. Wird ein Kondensator aufgeladen, so fließt zu Beginn ein hoher Strom, der nach einer e-Funktion abfällt, wohingegen die Spannung am Kondensator e-funktionsförmig ansteigt. Die Zeitkonstante, bei der die Spannung auf den Wert  $1-1/e$  gestiegen ist, wird dabei durch die Kapazität des Kondensators, gegeben durch das Dielektrikum, und dessen Widerstand definiert. Sie kann im Wertebereich von einigen ms bis hin zu  $\mu$ s liegen. Im Gegensatz dazu wird bei der Messung einer ERF ein Spannungssprung auf den Kondensator aus Elektroden und ERF gegeben. Die Stufenform der Spannung bewirkt dabei, dass der Strom die Form eines Pulses hat. Dieser Ladestrompuls setzt sich aus einem Ohmschen Anteil und einem Polarisationsanteil zusammen. Der Ohmsche Anteil hat seine Ursache in der Leitfähigkeit der

<sup>23</sup> Die Form der Elektroden spielt keine Rolle.

Partikel wie der des Öles. Dieser Anteil ist konstant. Dagegen kommt der Polarisationsanteil nur zum Tragen, wenn die Partikel polarisiert werden. Dies geschieht wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird, die Partikel aus einem Reservoir in das E-Feld gelangen (siehe Flowmode nächstes Kapitel) und/oder die Partikel rotieren (siehe Kapitel 4.4.4). Beschrieben wird diese „Polarisationsstromdichte“ durch den Maxwell'schen Verschiebungsstrom. Formal lautet dieser:

$$j = \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$$

und trägt zur Gesamtstromdichte über

$$j_{ERF} = j_P + \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + qD_0 \frac{\partial n}{\partial x}$$

Gl. 4-51: Der Maxwell'sche Verschiebungsstrom [Jac06]

Gl. 4-52: Die Gesamtstromdichte  $j_{ERF}$  setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Diese sind die Strukturstromdichte  $j_P$ , die Verschiebungsstromdichte und die Diffusionsstromdichte (siehe Kapitel 3).

bei.

Da in den Verschiebungsstrom die Permittivität einfließt, ist der Strompuls direkt mit dem dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  verbunden. Steigt der dielektrische Verlust  $\varepsilon''$  zu größeren Werten, so steigt der Ladestromimpuls bis es zum Durchschlag kommt. Aufgrund des Ladestromimpulses ist damit der dielektrische Verlust  $\varepsilon''$  für die Anwendung begrenzt.

In den Messungen hat sich heraus kristallisiert, dass sich ein gemeinsamer oberer Grenzwert für alle ERF nicht bestimmen lässt. Viel mehr ist dieser Grenzwert von dem jeweiligen Dotierstoff und Partikelmaterial abhängig. Für eine ERF mit 0.07 wt% LiCl wurde der maximale dielektrische Verlust von  $\varepsilon'' = 1.6$  festgestellt.

Bei einer ERF mit 0.07 wt% LiCl+CaCl als Dotiersalzmischung wurde ein maximaler dielektrischer Verlust von  $\varepsilon'' = 1.4$  ermittelt.

Die Werte ergeben sich aus dem Vergleich von Rheometermessungen, bei denen es zu einem elektrischen Durchschlag gekommen ist, mit den Messungen des dielektrischen Verlustes, beides bei der selben Temperatur.

Aus den Grenzwerten für den dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  und den Grenzen für die Relaxationszeit  $\tau$  lässt sich ein Funktionsschema für einen positiven ER-Effekt erstellen. Dieses ist in den nachfolgenden Graphiken dargestellt.

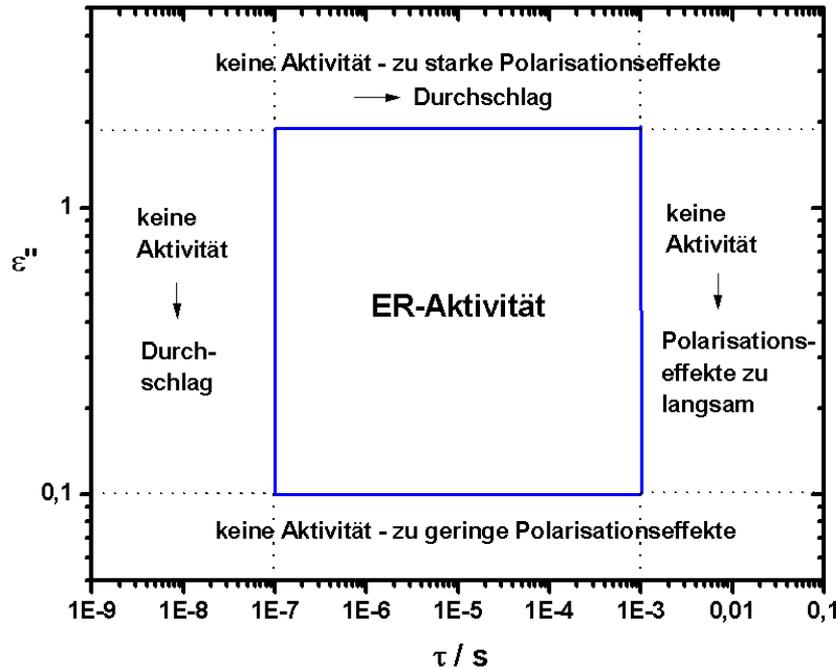


Abbildung 76: Das ERF-Schema mit Grenzbedingungen. Innerhalb des blauen Quadrates ist eine ER-Aktivität zu verzeichnen. Die Grenzen sind nicht als hart zu betrachten. Der Übergang ist eher fließend.

In den beiden Schemata (siehe Abbildung 76 und Abbildung 77) sind die oben diskutierten Grenzbedingungen für die Relaxationszeit  $\tau$  und den dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  eingetragen. Der blau umrahmte Bereich in der Mitte der Grafik ist das Gebiet, in dem ER-Aktivität vorherrscht. Die Übergänge vom Gebiet mit ER-Aktivität zu dem ohne Aktivität sind nicht so hart zu verstehen wie gezeichnet, sondern fließend. Das liegt vor allem daran, dass die meisten aufgezeigten Gegenprozesse temperaturabhängig sind. Die Temperaturabhängigkeit der Gegenprozesse ist in der Berechnung jedoch nicht berücksichtigt worden.

In Abbildung 77 sind die Verläufe der Schubspannung sowie der Stromdichte schematisch dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Relaxationszeit verläuft nach Gl. 4-46 hyperbolisch. Allerdings gibt es für die Schubspannung keine solche Formel. Daher wurde der Verlauf aus der Veröffentlichung von Block et. al. [Blo90] entnommen. Dieser untersuchte den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Relaxationszeit, nicht aber den damit verbundenen dielektrischen Verlust. Deshalb darf der Schubspannungsverlauf nur rein schematisch interpretiert werden.

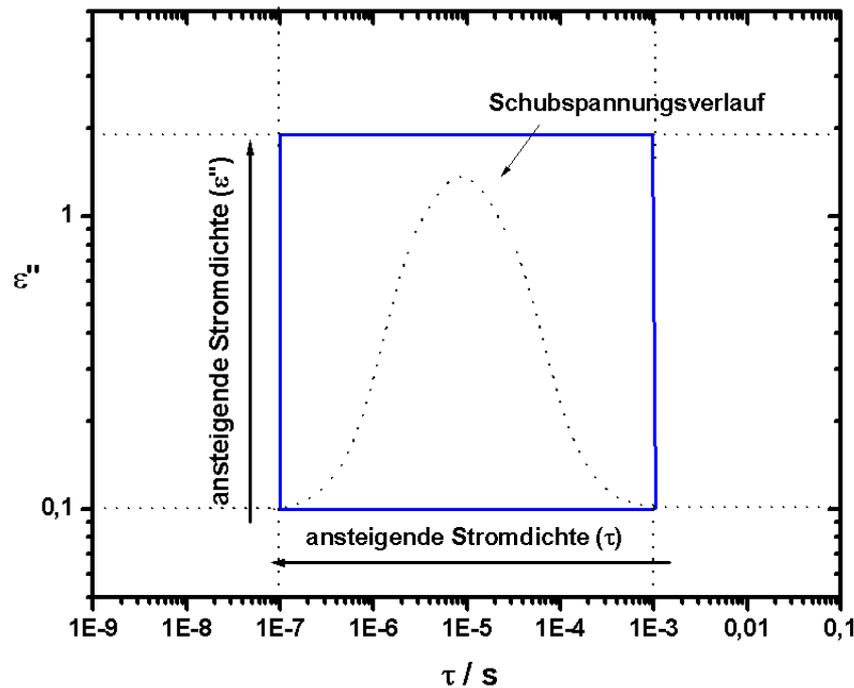


Abbildung 77: In diesem ERF-Schema sind die grundsätzlichen Verläufe der Schubspannung sowie der Stromdichte eingetragen

Zu Beginn dieses Kapitels wurde der Zusammenhang zwischen der Frequenz- und der Zeitmessung mittels der Fouriertransformation näher erläutert. Aufgrund der Tatsache, dass es möglich ist, zwischen diesen beiden Bereichen ohne Informationsverlust hin und her zu wechseln, kann die oben gezeigte Grafik sowohl für AC- wie auch für DC-Anwendungen verwendet werden.

Als Beispiel für die Anwendung des ERF-Schemas wurden zwei PUR-ERF verwendet. Für die erste Anwendung wurde eine ERF mit 0.07 wt% LiCl als Dotierstoff verwendet und für die Zweite eine ERF mit 0.07 wt% LiCl+CaCl. Das Trägeröl ist ein Silikonöl mit 5 cSt kinematischer Viskosität. Die Werte für die Schubspannung und Stromdichte wurden mit dem Rheometer bestimmt.

Für die ERF mit 0.07 wt% LiCl ergibt sich folgendes Ergebnis aus der Gegenüberstellung von dem ERF-Schema mit den Rheometermessungen:

In Abbildung 79 ist der Verlauf der Schubspannung dargestellt. Das Maximum über der Temperatur liegt bei 313 K – unter Einbeziehung des Schubspannungspeaks bei 4 kV/mm – bzw. 333 K – ohne den Schubspannungspeak bei 4 kV/mm. Danach ist ein Abfallen der Schubspannung zu beobachten. Trägt man denselben Sachverhalt in Form des Relaxationsmaximums und mit dem entsprechendem dielektrischen Verlust in das ERF-Funktionsschema ein (Abbildung 78) so erhält man, dass bei 313 K die max. Schubspannung noch nicht erreicht ist. Der Peak bei 4kV/mm ist somit ein Ausreißer. Bei 333 K erreicht der dielektrische Verlust seinen Maximalwert, bevor er die Grenze des erlaubten Bereiches (horizontale blaue Begrenzungslinie) bei 353 K erreicht. Bei 353 K wird sowohl die obere Grenze von  $\epsilon''$  erreicht als auch die Relaxationszeit  $\tau$  mit der höchsten Schubspannung von  $\tau = 10^{-5}$  s überschritten. Eine weitere Verschiebung des Relaxationsmaximums oder des dielektrischen Verlustes hat einen starken Rückgang der Schubspannung zur Folge. Dieses ist in den Rheometermessungen zu beobachten.

Das Verhalten der gemessenen Stromdichte (siehe Abbildung 80) entspricht exakt den Vorhersagen aus dem Funktionsschema aus Abbildung 78. Demnach steigt die Stromdichte bis zur Temperatur von 353K stark an. Danach bildet sich eine Horizontalbewegung aus, bei der sich der Wert der Stromdichte nicht wesentlich ändert.

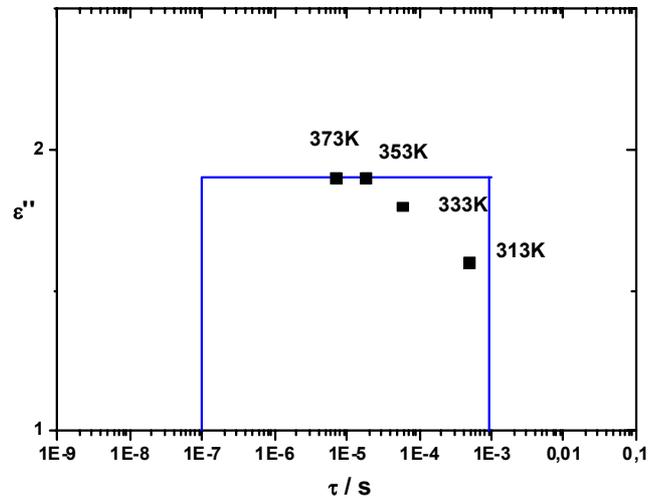


Abbildung 78: Verlauf des dielektrischen Verlustes über  $\tau$  mit den eingetragenen Werten aus der dielektrischen Messung für die PUR-ERF mit LiCl.

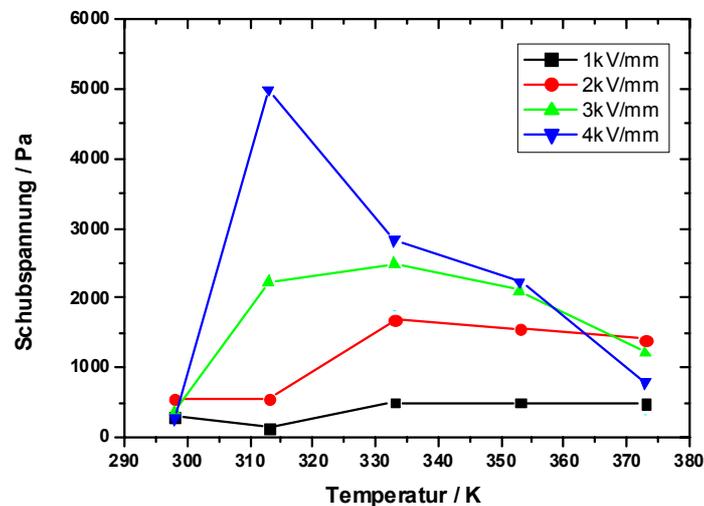


Abbildung 79: Gemessener Schubspannungsverlauf über Temperatur und E-Feld. Die ERF besteht aus PUR-Partikeln mit 0.07 wt% LiCl. Wird der Schubspannungspeak bei den 4kV/mm und 313K mit in betracht gezogen, so befindet sich das Schubspannungsmaximum bei 313K. Sieht man diesen Peak als Ausreißer an, befindet sich das Maximum bei 333K [EFA].

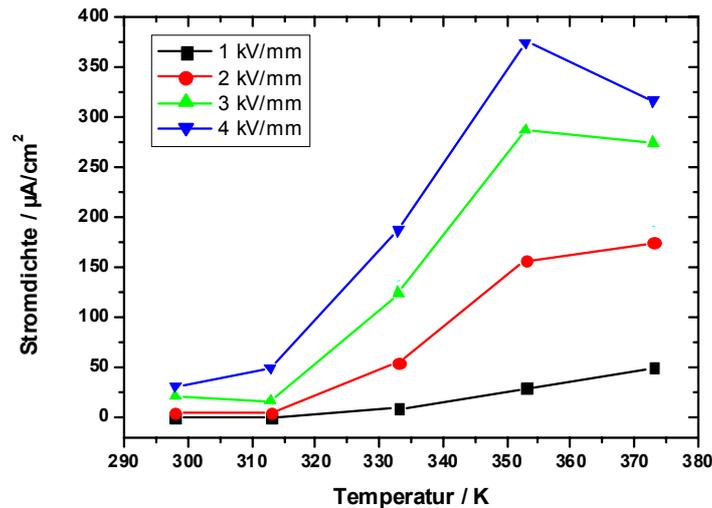


Abbildung 80: Der Verlauf der Stromdichte zu dem in Abbildung 79 dargestellten Schubspannungsverlauf einer LiCl-ERF. Die Übereinstimmung zwischen der Messung und dem in Abbildung 78 für diese ERF dargestellten Funktionsschema ist sehr gut. Abgebildet wird sowohl der Anstieg bis 353K als auch die Plateaubildung bis 373K [EFA].

Bei der Betrachtung der ERF mit 0.07 wt% LiCl und CaCl als Dotiersalzgemisch stellt sich eine ebenso gute Übereinstimmung zwischen dem ERF-Schema und den Rheometermessungen ein wie bei der gerade eben dargestellten LiCl-ERF. In diesem Falle wurde jedoch keine Betrachtung der ERF bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, sondern bei einer konstanten Temperatur von  $T = 25\text{ °C}$  wurden die Unterschiede von vier synthetisierten Proben mit unterschiedlichen Messergebnissen gegenübergestellt.

In Abbildung 81 ist das Funktionsschema mit den einzelnen Werten für den dielektrischen Verlust  $\varepsilon''$  und den entsprechenden Relaxationsmaxima aufgetragen. Die ERF ED55 und ED56 liegen hierbei näher beim Schubspannungsmaximum von  $\tau = 10^{-5}\text{ s}$  und gleichzeitig bei Werten des dielektrischen Verlustes  $\varepsilon''$ , die sich oberhalb des Grenzgebietes von  $\varepsilon'' = 1.4$  befinden. Daraus folgt, dass ED55 und ED56 sehr hohe Stromdichten aufweisen zusammen mit hohen Schubspannungen. Die dennoch geringe Schubspannung der Probe ED56 liegt daran, dass es während der Messung zu einem elektrischen Durchschlag kam. Dadurch kommt es zu einem Zusammenbruch der ER-Strukturen, wodurch die Schubspannung sinkt (näheres dazu in Kapitel 4.4). ED53 und ED54 weisen dazu im Vergleich geringere Stromdichten auf. Die Schubspannung von ED53 ist aufgrund der näheren Position zum Schubspannungsmaximum von  $\tau = 10^{-5}\text{ s}$  höher als bei ED54. Graphisch dargestellt sind die Messungen in Abbildung 82 und Abbildung 83.

Nach dem ERF-Funktionsschema müsste die Probe ED55 wesentlich höhere Schubspannung aufweisen, als die Probe ED53. Das Rheometer mit dem verwendeten Messsystem besitzt eine messtechnische Obergrenze von  $\tau_s = 7200\text{ Pa}$ . Daher konnte keine differenziertere Untersuchung oberhalb dieses Wertes durchgeführt werden.

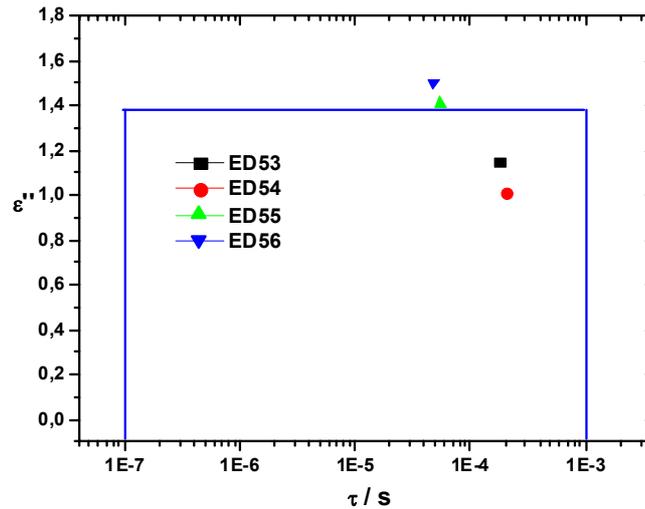


Abbildung 81: Auftragung der Stärke des Maximums des dielektrischen Verlustes  $\varepsilon''$  über der Lage seines Maximums im Zeitbereich für  $T = 25^\circ\text{C}$ . Hierbei liegen die ERF ED55 und ED56 näher beim Maximum von  $\tau = 10^{-5}\text{s}$  und gleichzeitig bei Werten des dielektrischen Verlustes  $\varepsilon''$ , die sich oberhalb des Grenzgebietes (blaue Begrenzungslinie) befinden. Daraus folgt, bei der Gültigkeit des Funktionsschemas, dass ED55 und ED56 sehr hohe Stromdichten aufweisen werden gepaart mit hohen Schubspannungen. Die Schubspannung kann jedoch aufgrund von zu hohen Strömen – Zusammenbrechen der MWS-Polarisation – einbrechen. ED53 und ED54 weisen im Vergleich dazu geringere Stromdichten auf. Die Schubspannung liegt bei ED 53 höher als bei ED 54. Die Rheometermessungen bestätigen genau dieses Verhalten wie in Abbildung 82 und Abbildung 83 dargestellt ist.

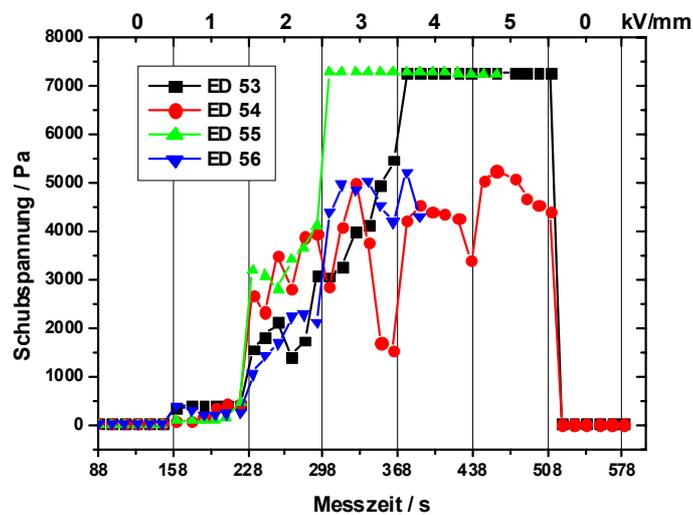


Abbildung 82: Bei den ERF ED53 bis ED56 wurden LiCl und CaCl als Dotiersalz eingesetzt. Die Gesamtdotiermenge beläuft sich dabei auf 0.07wt%. Die gemessene Schubspannung passt mit den Aussagen aus dem Funktionsschema sehr gut zusammen. Die Messung von ED55 und ED 56 musste aufgrund der hohen Ströme bzw. von Durchschlägen abgebrochen werden. Gemessen wurde bei  $T = 25^\circ\text{C}$  [EFA].

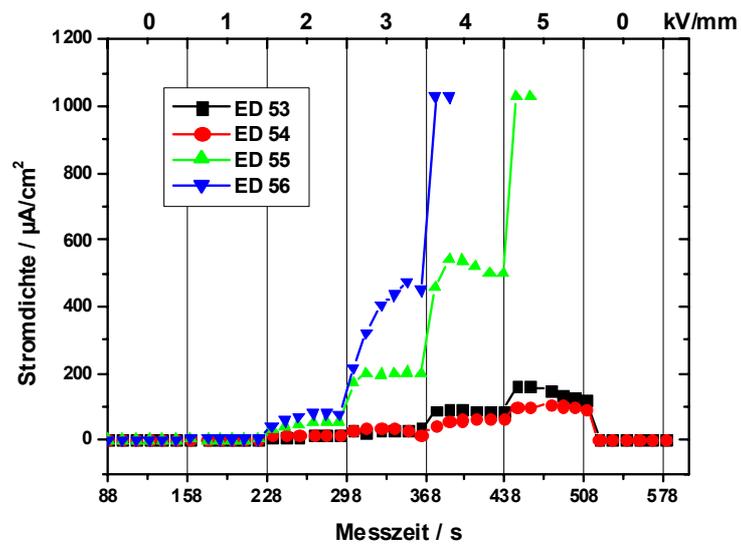


Abbildung 83: Zu den in Abbildung 82 dargestellten Schubspannungen sind die gemessenen Stromdichten ebenso in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus dem Funktionsschema. Die Messungen von ED 55 und ED56 wurden aufgrund der hohen Ströme (Durchschläge) abgebrochen.[EFA]

#### 4.4 Messmethoden und ihre Einflüsse auf das ER-Verhalten (qualitative Analyse)

Die zwei signifikantesten Kenngrößen einer ERF sind die Schubspannung und die Stromdichte. Die Schubspannung ist dabei ein Maß für die Stärke der Struktur zwischen den beiden Elektroden, während die Stromdichte den eingespeisten Strom je Elektrodenfläche repräsentiert und damit ein Maß für die umgesetzte elektrische Leistung ist.

Die Bestimmung der Stromdichte geschieht auf recht simple Art und Weise: Der gemessene Strom wird durch die effektive Elektrodenfläche dividiert. Bei zwei ebenen parallelen Elektroden entspricht dies exakt der Elektrodenfläche. Bei zwei axial ausgerichteten Zylindern mit einem Abstand  $r$  entspricht die effektive Elektrodenfläche der Zylinderoberfläche bei halben Abstand  $r/2$ . Damit wird genüge geleistet, dass noch nicht genauer untersucht wurde ob die Elektrode, die Elektronen injiziert oder die Elektrode, die die Elektronen absaugt einen größeren Einfluss auf die Stromdichte hat. Welchen Einfluss das Elektrodenmaterial und die Scherbelastung hat, ist ebenso noch zu untersuchen.

Bei der Ermittlung der Schubspannung ist eine solch einfache Rechnung nicht möglich. Es muss unterschieden werden, in welchem Messmodus die Messung stattgefunden hat: im Shearmode, d. h. das Fluid wird durch eine stehende und eine bewegende Oberfläche geschert (typischerweise im Rheometer), oder im Flowmode. Die Scherung wird hierbei durch einen Druckunterschied über den Elektrodenkanal erzeugt.

Diese Unterschiede in der Belastung, führt bei den Messungen desselben Fluids zu deutlich unterschiedlichen Messkurven, wie die zwei folgenden Abbildungen zeigen:

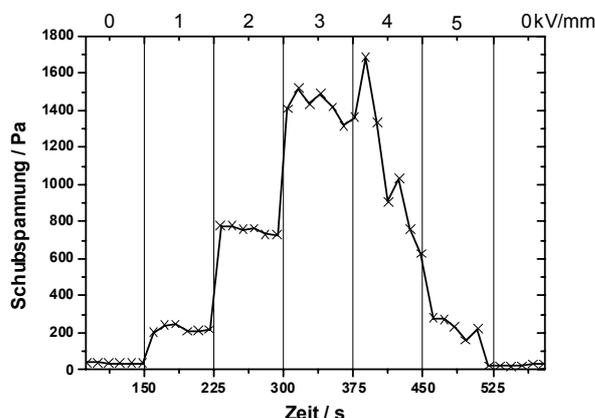


Abbildung 84: Messung im Shearmode. Die Schubspannung beginnt ab einem E-Feld von 4 kV/mm einzubrechen. Der maximale Wert beträgt bei 4 kV/mm ca. 1800 Pa. Die Scherrate beträgt

$$\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$$

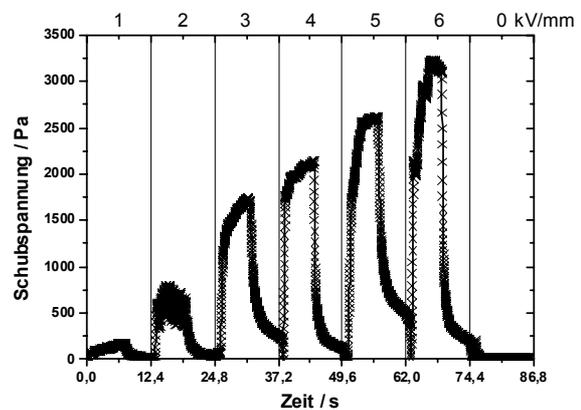


Abbildung 85: Messung im Flowmode. Die Schubspannung steigt stetig an. Es ist kein Abfall zu erkennen. Der maximale Wert bei 4 kV/mm ist ca. 2000 Pa. Die berechnete Scherrate (parabolischer Strömungsverlauf) beträgt  $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$

Welche Unterschiede zwischen den beiden Belastungsmodi im Bezug auf die Schubspannung und Scherrate auftreten und was diese für Konsequenzen (z. B. das Einbrechen der Schubspannung ab 4 kV/mm in der Messung zur Abbildung 84) beim ER-Verhalten hervorrufen, wird im nachfolgenden Kapitel behandelt. Bei den Betrachtungen werden zuerst die Einflüsse auf die ER-Suspension ohne elektrisches Feld analysiert. Falls Effekte für eine ER-Suspension zutreffend sind, so werden diese mit Einwirkung des elektrischen Felds nochmals betrachtet.

Anschließen wird das elektrische Feld selbst in Bezug auf die Messmodi betrachtet.

#### 4.4.1 Messaufbau

Für die Shearmode-Messungen wurde ein Rheometer des Typs MC100 der Firma Anton Paar verwendet. Als Messsystem kam ein zylindrischer Messkörper mit einem Radius von 0.7 cm und ein Messbecher mit Radius  $r = 0.759$  cm zum Einsatz, so dass sich ein Spalt von  $s = 0.059$  mm ergibt. Das Ende des Zylinders ist als ein Kegel mit einem Winkel von  $120^\circ$  (siehe hierzu auch Abbildung 86) geformt. Der Abstand zwischen der Messzylinderspitze und dem Messbecher beträgt 1,3 cm. Die Drehmomentmessung zur Schubspannungsbestimmung wird über die Stromaufnahme des Motors (er treibt den Messkörper an) realisiert.

Die Hochspannung wird im Bedarfsfall an den Messbecher angelegt und der Messkörper liegt auf Massepotential.

Die Flowmode-Messungen wurden am RheFlow 100 der Firma Fludicon durchgeführt. Hierbei wird das Fluid mittels zwei gekoppelter Kolben durch ein Flachspaltventil, das durch die Elektroden geformt wird, gepresst. Die Spaltmaße sind mit 1 mm Höhe, 25 mm Breite und 75 mm Länge gegeben. Für die Bestimmung der Schubspannung wird hier der Druckunterschied zu Beginn und Ende des Spaltes gemessen.

#### 4.4.2 Der Shearmode

Die gängigste Methode zur Bestimmung der Viskosität eines Fluids besteht in der Messung mit einem Rheometer. Hierbei wird beispielsweise die Probe zwischen zwei Zylindern geschert. Bewegt sich der Messbecher gegenüber dem Messzylinder, so spricht man von einem Couette-System im umgekehrten Falle von einem Searle-System [Mac94].

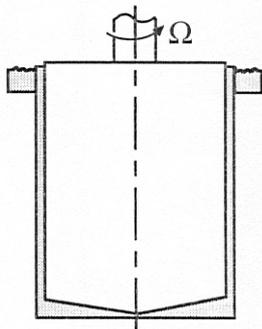


Abbildung 86: Aufbau eines Searle-Systems

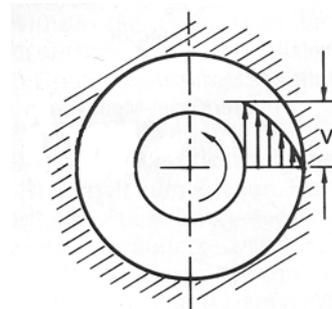


Abbildung 87: Das Strömungsprofil bei einem Searle-System

Das Strömungsprofil im Searle-System ist in Abbildung 87 dargestellt. Es zeigt eine nahezu lineare Abnahme vom bewegenden Zylinder hin zum stehenden. So entsteht ein Schergradient

senkrecht zur Rotationsachse. Die Scherrate berechnet sich nun aus der Drehzahl des Zylinders und den Spaltgeometrien zu:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega(R_0 + R_i)}{2(R_0 - R_i)}$$

Gl. 4-53: Berechnung der Scherrate im Shearmode

Um die Schubspannung zu erhalten, wird das Drehmoment, das benötigt wird, um den Messzylinder im Fluid mit konstanter Scherrate zu drehen, gemessen. Die entsprechende Formel hierzu lautet:

$$\tau = \frac{M_D}{2\pi R^2 L}$$

Gl. 4-54: Bestimmung der Schubspannung im Shearmode

Als Voraussetzung für diese Berechnungen ist eine laminare, isothermische Strömung nötig, die sich ausschließlich senkrecht zur Rotationsachse ausbildet.

Das Messverfahren beinhaltet einige potenzielle Fehlerquellen, die das Ergebnis verfälschen können. Ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes sind diese die Endeffekte des Messsystems, Wandgleiten des Fluids am Messzylinder, Sekundärströmungen in axialer Richtung des Messsystems und die Massenträgheit der Partikel. Für die ersten drei möglichen Fehlerquellen (Endeffekte, Wandgleiten und Sekundärströmung) konnten bei den Messungen keinerlei Indizien, wie z.B. Einbruch oder Erhöhung der gemessenen Viskosität über die log. gesteigerte Scherrate, gefunden werden. Auch brachte eine rechnerische Abschätzung [Max94] die Erkenntnis, dass im gewählten Messbereich von  $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$  bis  $\dot{\gamma} = 1000\text{s}^{-1}$  keiner dieser Einflüsse zum Tragen kommt.

Im Gegensatz dazu führt die Massenträgheit der Partikel zu einem Messfehler. Die Partikel erhalten durch den drehenden Messkörper einen Impuls, der in Richtung Außenwand / Messbecher zeigt. Aufgrund der Trägheit sammeln sich die Partikel dort an. Dies führt bei langen Messzeiten zu einer Verdünnung der Probe am Messkörper und damit zu einer geringeren gemessenen Viskosität (siehe Abbildung 88). Diesem Prozess steht die Temperatur entgegen. Sie strebt eine Gleichverteilung der Partikel über den ganzen Messspalt an. Zur Abschätzung, ob dieser Effekt zum Tragen kommt, wurde die dimensionslose Kennzahl K [Mac94] eingeführt. Sie beschreibt das Verhältnis von Massenträgheit zu thermischer Energie. Für das verwendete Searle-System beträgt der Grenzwert  $K < 0.1$ . Berechnet wird die Kennziffer wie folgt:

$$K = \frac{(\rho_P - \rho_F)(v_{\max})^2 R^4}{2sk_B T} < 0,1$$

Gl. 4-55: Berechnung der Kennziffer K. Sie steht für den Einfluss der Massenträgheit der Partikel auf das Messergebnis im Searle-Messmode.

Für das verwendete System, bestehend aus dem Messsystem mit dem Spalt  $s$  und einer ERF mit einer Partikeldichte  $\rho_P$  bzw. -radius  $R$  ( $R = 3\mu\text{m}$ ) bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 1000\text{s}^{-1}$ , errechnet sich  $K$  zu  $K \cong 11$ .

Bei einer Messung ohne elektrisches Feld bedeutet dieses Ergebnis, dass sich über eine längere Messdauer eine Entmischung der ERF und damit eine Verfälschung des Viskositätsergebnisses einstellen kann. Wie in der nebenstehenden Abbildung 88 zu erkennen, steigt die relative Partikelkonzentration  $\phi$  (im Bezug auf die homogene Partikelkonzentration der ERF  $\phi_m$ ) mit zunehmendem K-Wert an der Wand des Messbechers an. Am Messsystem fehlen damit die Partikel und die gemessene Viskosität fällt geringer aus, als sie tatsächlich ist. Nicht zu vernachlässigen ist bei diesem Prozess, dass die Partikel nicht monodispers sind sondern einer Größenverteilung unterliegen. Ein hier angegebener Partikeldurchmesser von  $d = 3\mu\text{m}$  stellt den Mittelwert einer Volumenverteilung da. So existieren Partikel im Gesamtspektrum von  $d = 0.9\mu\text{m}$  bis  $d = 20\mu\text{m}$ . Die kleinen Partikel unterliegen aufgrund ihrer geringeren Masse viel weniger den Fliehkräften – Ursache der Entmischung – als die Großen. Die Entmischung bezieht sich somit viel mehr auf die Aufteilung der Partikel. Die Großen werden sich eher an der Becherwand aufhalten wo hingegen die Kleineren eher am Messsystem sich befinden werden. Eine totale Entmischung, d. h. eine Separierung der Partikel und des Trägeröls wird, wenn überhaupt, nur direkt am rotierenden Messsystem auftreten. Denn dort sind die Fliehkräfte am Größten. Für eine ERF in der Anwendung muss in diesem Kontext auch auf die Auswirkungen des elektrischen Feldes eingegangen werden.

Bevor der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Kenngröße K betrachtet werden kann, muss dieses genauer im Aufbau zwischen zwei axial ausgerichteten Zylindern betrachtet werden.

Formell lässt sich das elektrische Feld zwischen zwei axial ausgerichteten Zylindern wie folgt beschreiben:

$$E(r) = \frac{U}{r \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$$

Gl. 4-56: E-Feldverteilung zwischen zwei koaxialen Zylindern

Das E-Feld bildet sich demnach nicht konstant über den Spalt aus, sondern fällt über den Abstand zum Messsystem hin ab. Dieses wird in der Formel durch den Zusammenhang  $1/r$  ausgedrückt.  $r$  stellt den Radius da, an dem das E-Feld berechnet wird und läuft von  $R_2$  (Innere Elektrode) zu  $R_1$  (Äußere Elektrode). Die Spannung geht direkt proportional zum elektrischen Feld ein. Obgleich die Spannung auf der äußeren Elektrode oder auf der inneren Elektrode anliegt, zeigt der E-Feldgradient aufgrund des eben geschilderten Zusammenhangs von Spannung, Radius und elektrischem Feld immer von der inneren Elektrode zur Äußeren. Graphisch ist das E-Feld in Abbildung 89 dargestellt.

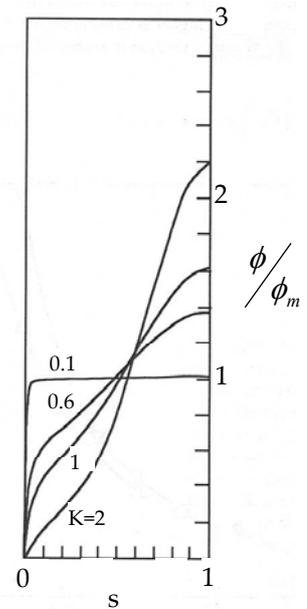


Abbildung 88: Verdünnung der Probe am Messzylinder (linke Achse) aufgrund der Massenträgheit der Partikel. Der Spalt  $s$  ist auf 1 normiert. Die Ordinate gibt die relative Partikelkonzentration  $\phi$  zur homogenen Konzentration an

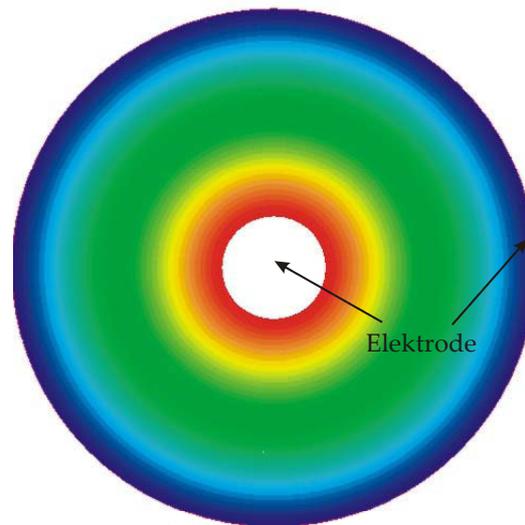


Abbildung 89: Zwischen den zwei Elektroden im Shearmode (weißer Kreis in der Mitte und weiße Umrandung) bildet sich ein E-Feldgradient aus (In der Falschfarbendarstellung bedeutet Rot hohe Feldstärke und Blau niedrige). An der Innenelektrode ist das E-Feld aufgrund des kleineren Radius wesentlich höher als bei der Außenelektrode. Dieser E-Feldgradient bewirkt, dass sich die ER-Strukturen inhomogen über die Spaltgeometrien aufbauen.

Bei der Verknüpfung der Bedeutung des K-Faktors – d.h. die Entmischung der ERF – mit der elektrischen Feldverteilung im Messspalt des Rheometers ist es offensichtlich, dass es sich um kein homogenes System handelt, welches einen linearen Zusammenhang aufweist. Die Entmischung sorgt dafür, dass sich die größeren Partikel am Messbecher ansammeln, während die kleineren sich in der Nähe des Messsystem befinden. Das inhomogene elektrische Feld sorgt gleichzeitig dafür, dass ER-Strukturen ausgebildet werden. Mit festen Strukturen bei hohen Feldstärken – also nahe dem Messsystem- und entsprechend lockereren Strukturen bei niederen Feldstärken – nahe dem Messbecher. Was demnach mit einem Rheometer gemessen wird ist ein mittlerer ER-Effekt. Dieser umfasst die größeren Partikel mit lockeren Strukturen in dem Gebiet nahe dem Messbecher und die kleineren Partikel, mit festeren Strukturen am Messsystem. Bei den Überlegungen ist die Scherrate nicht zu vernachlässigen. Wie die Auswirkungen der Scherrate auf die Partikel im besonderen und letztendlich auf die ERF-Struktur sind, wird in den Unterkapiteln 4.4.4 und 4.4.5 genauer betrachtet.

#### 4.4.3 Der Flowmode

Im Gegensatz zum Shearmode fließt die Probe beim Flowmode durch einen Flachspalt. Für die Berechnung der Schubspannung wird hierbei der Druckunterschied über dem Spalt gemessen.

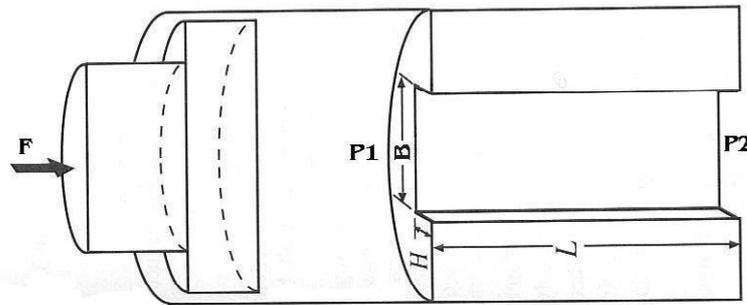


Abbildung 90: Messaufbau des Flowmodes als Funktionsschema. Der Kolben (links) drückt das Fluid durch den Spalt. Die Druckdifferenz ( $\Delta p = p_1 - p_2$ ) vor und hinter dem Spalt dient zur Berechnung der Schubspannung. Über den Volumenstrom kann auf die Scherrate geschlossen werden.

Das Strömungsprofil im Flowmode folgt einem parabolischen Verlauf (Abbildung 91). Mit dem Anbringen eines elektrischen Felds und dem damit verbundenen Versteifen der ERF wandelt sich das Strömungsprofil zu einer Pfropfenströmung (Abbildung 92) [Abu95].

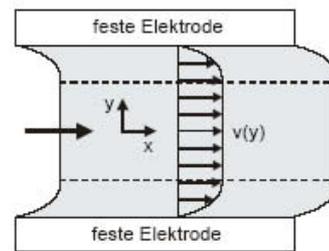
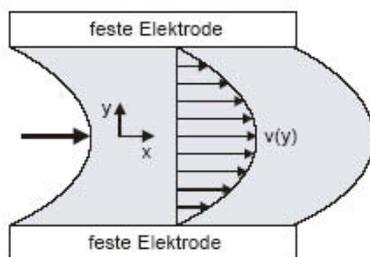


Abbildung 91: Parabolischer Strömungsverlauf der ERF ohne elektrisches Feld [Zau04]      Abbildung 92: Pfropfenströmung der ERF mit elektrischem Feld [Zau04]

Die Scherrate lässt sich nur beim parabolischen Verlauf eindeutig bestimmen. Bei der Pfropfenströmung muss zur Berechnung die Ausweitung des Pfropfen bekannt sein. Ansonsten wird eine zu geringe Scherrate errechnet. Zur Berechnung der Scherrate ist neben der Spaltgeometrie auch die Kenntnis des Volumenstroms notwendig.

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{BH^2}$$

Gl. 4-57: Berechnung des Wandschergewinnes im Flowmode (parabolischer Strömungsverlauf)

Für die Schubspannungsberechnung benötigt man den Druckunterschied vor und nach dem Spalt.

$$\tau = \frac{H}{2L} \Delta p$$

Gl. 4-58: Aus dem Druckunterschied errechnete Schubspannung im Flowmode

Ein kontinuierlicher, isothermischer und laminarer Fluss ist Voraussetzung für die eben geschilderten Berechnungen. Auch muss das Fluid inkompressibel sein und es darf kein Wandgleiten auftreten. Als mögliche Fehlerquellen für diesen Messmodus kommen somit das Wandgleiten, der Gegendruck und die Fluidkompressibilität in Frage. Ebenso muss die Partikelträchtigkeit wie im Shearmode näher betrachtet werden.

Die Erläuterungen zu den möglichen Fehlerquellen werden, wie oben erläutert, zuerst ohne elektrisches Feld durchgeführt. Falls sich ein Einfluss herausstellen sollte, wird dieser anschließend unter der Berücksichtigung des E-Feldeinflusses betrachtet.

Ob Wandgleiten auftritt oder nicht, konnte nicht genauer untersucht werden <sup>(24)</sup>. Aufgrund von anderen Veröffentlichungen [Sch07], muss dieses in Zukunft für den Anwendungsfall genauer in Augenschein genommen werden.

Der Gegendruck, der sich im zweiten Kolbenraum aufbaut, kann vernachlässigt werden. Die beide Kolben sind gegengekoppelt, d. h. das verdrängte Volumen des Kolbens auf der Druckseite wird ad hoc durch den Kolben auf der Entspannungsseite freigegeben. Damit ist es nicht möglich, dass sich ein Gegendruck aufbaut.

Die Frage der Fluidkompressibilität lässt sich mit Hilfe des Kompressionsmoduls  $\kappa$  beantworten. Mit einem Wert von  $\kappa = 102 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  für das Silikonöl ist die ERF zwar nicht ein hundertprozentig inkompressibles Medium, jedoch kann sie in guter Näherung als ein solches betrachtet werden.

---

<sup>24</sup> Der Motor des Messaufbaus kann nur eine Hubgeschwindigkeit und somit nur eine Scherrate realisieren. Für die Untersuchung des Wandgleitens ist eine Variation der Scherrate notwendig.

In den Grundsätzen geschieht im Flowmode das Gleiche mit den Partikeln wie im Shearmode. Durch den parabolischen Strömungsverlauf trennen sich die kleineren von den größeren Partikeln. Die größeren verlagern sich durch ihre höhere Masse an den Rand, während sich die kleineren in der Strömungsmitte befinden. Als Beurteilungsgrundlage dient wiederum die Kennziffer  $K$ . Die Berechnung geschieht auf die gleiche Weise wie beim Shearmode erklärt (Gl. 4-55). Für den Flowmode erhält man den Wert  $K \cong 14^{(25)}$ . Somit ist auch in diesem Messmodus mit einer Verdünnung der ERF (ohne elektrischem Feld) an den Wandungen des Messsystems zu rechnen [Fri91].

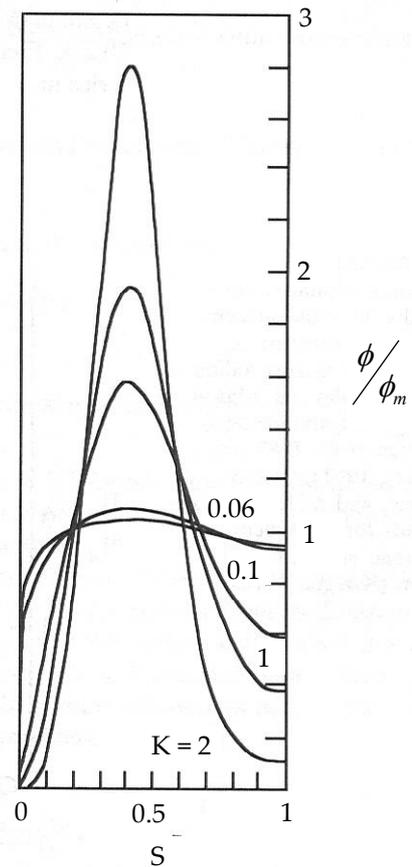


Abbildung 93: Partikelverteilung in einem Spalt mit parabolischem Strömungsverlauf. Die Konzentration nimmt zur Mitte hin stark zu.

Wie beim Shearsystem muss auch bei dieser Betrachtung ein zweiter Schritt mit angelegtem elektrischem Feld erfolgen.

Dafür muss zu aller erst die Verteilung des elektrischen Feldes in einem planparallelen Spalt betrachtet werden.

Die Berechnung des elektrischen Feldes erfolgt in diesem Falle zu:

$$E = U/d$$

Gl. 4-59: Bei einem Flachspalt ist das elektrische Feld  $E$  umgekehrt proportional zum Abstand  $d$  der zwei Elektroden. Die Spannung  $U$  geht linear ein.

Im Gegensatz zum Zylinderspalt (Shearmode) entsteht im Flachspalt (Flowmode) kein E-Feldgradient<sup>(26)</sup>. Am Ein- bzw. Auslauf entstehen aufgrund der endlichen Länge der Elektroden E-Feldgradienten die schnell auslaufen (siehe Abbildung 94).

<sup>25</sup> Für die Berechnung von  $v_{\max}$  wurde das Gesetz von Hagen-Poiseuille verwendet. Als Scherrate wurde die berechnete Wandscherrate von  $\dot{\gamma} = 800\text{s}^{-1}$  eingesetzt. Die übrigen Daten sind identisch mit denen aus der Berechnung des  $K$ -Wertes im Shearmode.

<sup>26</sup> Diese Aussage trifft nicht an den Randbereichen, dort wo die Elektroden enden, zu, sondern nur in der Mitte der Elektroden.

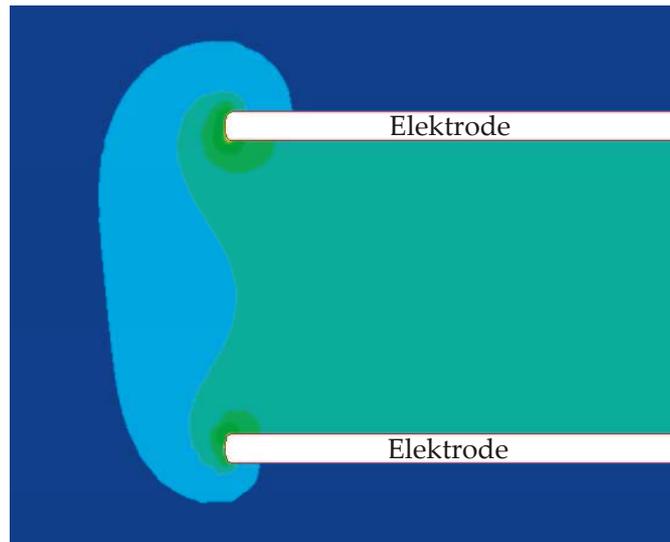


Abbildung 94: Das elektrische Feld im Flowmode bildet sich homogen zwischen den zwei äquidistanten Plattenelektroden aus. Ein E-Feldgradient tritt nur am Übergang von der ER-aktiven Zone ( $E\text{-Feld} > 0$ ) zum Fluidreservoir ( $E\text{-Feld} < 0$ ) und umgekehrt auf. Somit herrschen in der ER-aktiven Zone homogene Bedingungen für den Ausbau der ER-Strukturen.

Im Gegensatz zum Shearmode ist es bei der Verknüpfung der Bedeutung des K-Faktors – d.h. die Entmischung der ERF – mit der elektrischen Feldverteilung im Messspalt beim Flowmode augenscheinlich, dass es sich um ein homogenes System handelt, welches einen linearen Zusammenhang aufweist.

Die Entmischung sorgt dafür, dass sich die größeren Partikel an den Elektroden ansammeln, während die kleineren sich in der Messspaltmitte befinden. Das homogene elektrische Feld sorgt gleichzeitig dafür, dass ER-Strukturen ausgebildet werden. Die Strukturen bilden in der Mitte des Spaltes mit steigendem E-Feld einen Pfropfen aus [Abu95]. Dieser Pfropfen wird aufgrund der Kolbenbewegung und dem damit verbundenen Volumenstrom durch den Messspalt geschoben. Die Struktur des Pfropfens wird als Kettenstruktur angenommen, da die Partikel in sich ruhen und nur das Gesamtgebilde (der Pfropfen) bewegt wird. Am Rand des Pfropfens befinden sich die größeren Partikel. Da im Spalt zwischen den Messelektroden und dem Pfropfen die nicht versteifte ERF durchströmen muss, stellt sich dort ein sehr hohes Wandschergefälle ein. Welche Auswirkung dieses Schergefälle auf die Partikel und damit auf die ERF hat, wird in den nachstehenden Kapiteln 4.4.4 und 4.4.5 genauer untersucht bzw. dargestellt.

#### 4.4.4 Rotierende Partikel

Der Hauptunterschied zwischen dem Shear- und Flowmode liegt in dem sich ausbildendem Strömungsprofil. Wie sich dieses auf die Schubspannung und die Stromdichte auswirkt, wird im Folgenden genauer betrachtet.

Ein wichtiger Punkt wurde in den obigen Betrachtungen noch nicht beäugt. Auf die Partikel wirkt ein Kraftgradient. Eine Scherrate bedeutet nichts anderes, als dass sich das Fluid an zwei Stellen in einem Spalt mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit bewegt. Sie stellt also einen Geschwindigkeitsgradient dar. Das bedeutet, dass jedes Fluidteilchen (nicht die Partikel) senkrecht zur Fließrichtung einen anderen Impuls besitzt. Für die Partikel, die sich in diesem Fluid befinden, hat das zur Konsequenz, dass sie über ihre Ausdehnung eine unterschiedliche Krafteinwirkung erfahren. Daraus folgt: Sie beginnen zu rotieren (Abbildung 95).

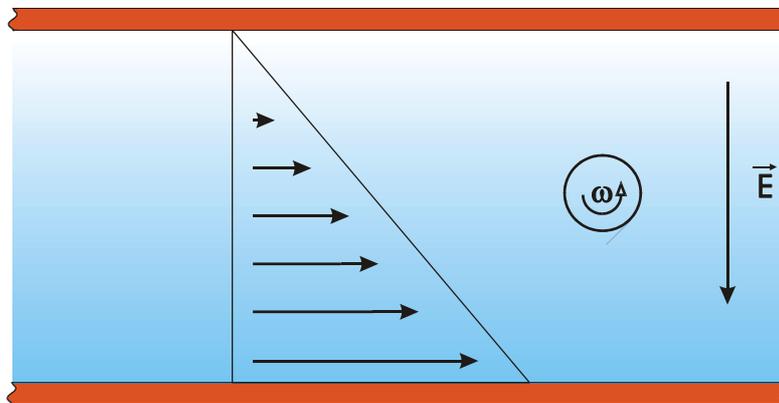


Abbildung 95: Aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten (= Scherrate) erhält der Partikel einen Drehimpuls senkrecht zur Fließrichtung

Diese Rotation hat einen grundlegenden Einfluss auf das Verhalten der Polarisation und letztendlich auch auf die Wechselwirkungskräfte.

Ruht ein Partikel, so folgt die Polarisation der Ausrichtung des angelegten elektrischen Feldes. Versetzt man ihn in Rotation, so dreht sich die Polarisationsachse gegenüber der E-Feldachse (dargestellt in Abbildung 96 und Abbildung 97).

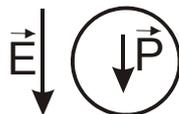


Abbildung 96: Die Ausrichtung der Polarisation innerhalb eines Partikels zeigt in dieselbe Richtung wie das äußere E-Feld (hier vertikal ausgerichtet)



Abbildung 97: Durch die Rotation wird die Polarisationsachse gegenüber dem E-Feld verschoben

Die Partikelrotationsfrequenz  $\Omega$  beträgt dabei  $\Omega = \dot{\gamma}/2$  [Hem91] [Jef22].

Durch die Verschiebung der Polarisationsachse gegenüber dem elektrischen Feld entsteht im Partikelinneren ein elektrisches Drehmoment der Stärke [Tur87]:

$$\vec{T}_e = \vec{p} \times \vec{E}$$

Gl. 4-60: Das elektrische Drehmoment auf einen Dipol  $\vec{p}$ , hervorgerufen durch die mechanische Rotation der Partikel (Verschiebung der Polarisationsachse)

Befindet sich ein Partikel dotiert mit Salzionen in einem statischen, gradientenfreien elektrischem Feld, so werden die Ionen aufgrund der elektrostatischen Anziehungskräfte ausgelenkt. Die Auslenkung ist dabei proportional und parallel mit dem angelegten Feld ( $\hat{=}$  Polarisation). Beginnt eine Oszillation des E-Feldes, so folgen die Ionen dem elektrischen Feld bis zu der sog. Resonanzfrequenz. D.h. die Auslenkung der Ionen im oszillierenden E-Feld ist aufgrund ihrer Bindung in der Polymermatrix maximal.

Rotieren die Partikel durch die Scherbelastung in einem Fluid, so wird die Polarisationsachse in Richtung der Rotation (hier im Uhrzeigersinn) verschoben. Nach Gl. 4-60 wirkt demnach ein zusätzliches Drehmoment auf die Ionen. Da sich Kräfte und Drehmomente überlagern, wirken auf die Ionen nun eine translatorische und eine rotatorische Kraftkomponente. Somit kann bei dem gleichen oszillierenden elektrischen Feld eine höhere Resonanzfrequenz erreicht werden. Die Lage der neuen Resonanzfrequenz ist durch den Zusammenhang

$$f_p = \dot{\gamma} / 4\pi$$

Gl. 4-61: Die dielektrische Resonanzfrequenz aufgrund der Partikelrotation

gegeben [Neg04] [Blo90]. Daraus folgt: Je höher die Scherrate ist, desto höher liegt auch die Resonanzfrequenz der Salzrelaxation.

Nach Kapitel 4.3 hat die Lage des Relaxationsmaximums einen entscheidenden Einfluss auf die Stromdichte und die Schubspannung der ERF. Darüber hinaus verändert sich die Struktur der ERF (mit Feld) durch die Rotation. Im ruhenden System kann ein Partikel als Dipol grob angenähert werden. Die Kräfte zwischen zwei Dipolen sind bis zu einem Winkel von  $54^\circ$  anziehend<sup>27</sup>. Rotieren nun die Partikel, so vergrößert sich – durch die Auslenkung der Polarisationsachse – dieser Winkel bis auf ca.  $70^\circ$  [Cao06], d. h. für die ERF, dass sich Strukturen viel flacher ausbilden können, als wenn die Partikel ruhen [Tao04]. Da sich die Partikel nicht berühren, rotieren sie auch in den ausgebildeten Strukturen im elektrischen Feld. Einen Einfluss auf die Anziehungskräfte konnte auch nachgewiesen werden. Je höher die Rotationsfrequenz, desto geringer die Wechselwirkung der Partikel [Tia06] [Tia07] [Cao05].

<sup>27</sup>  $54^\circ$  von der senkrechten Verbindungsachse der Mittelpunkte

#### 4.4.5 Auswirkung der rotierenden Partikel auf die Messmodi

In den vorherigen Abschnitten wurde aufgezeigt, wie unterschiedlich die Strömungsprofile im Shear- und Flowmode sind. Ebenso hat die Rotation der Partikel einen großen Einfluss auf die Struktur der ERF und die Lage des Relaxationsmaximums des Dotiersalzes. Die entscheidende Frage ist: Wie wirkt sich die Rotation der Partikel in den einzelnen Messmodi auf den Verlauf der Schubspannung bzw. Stromdichte aus?

##### Stromdichte

Für die Betrachtung der Auswirkungen auf die Stromdichte ist einzig die Lage des Relaxationsmaximums entscheidend. Wie im Kapitel 4.3 dargestellt, wird die Stromdichte größer, je höher die Frequenz des Relaxationsmaximums ist. Eine Verschiebung des Maximums durch die Rotation der Partikel zu höheren Frequenzen (entsprechend einer kürzeren Relaxationszeit  $\tau$ ) erzeugt demnach auch eine höhere Stromdichte.

Durch den direkten Zusammenhang der Scherrate – mit dem Strömungsprofil und somit – mit der Partikelrotation im *Shearmode*, wird die Stromdichte mit zunehmender Scherrate zunehmen. Dies wird durch eine Messung<sup>28</sup>, dargestellt in Abbildung 98, bestätigt.

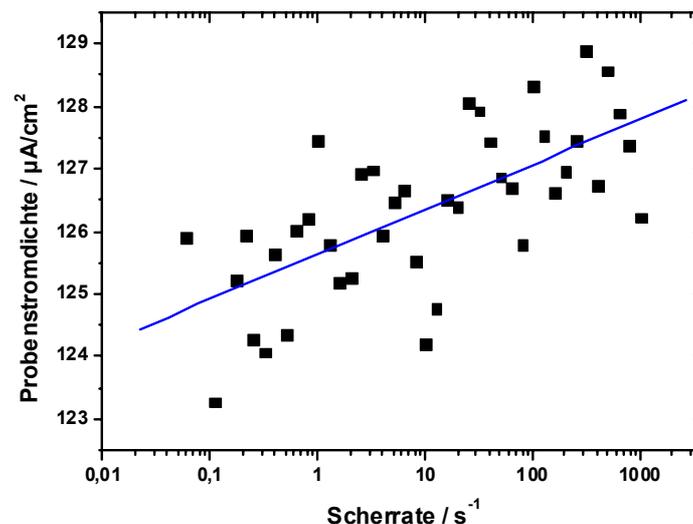


Abbildung 98: Darstellung der Probenstromdichte über die Scherrate. Mit steigender Scherrate steigt aufgrund der Partikelrotation auch die Stromdichte an. Um diesen Zusammenhang zu messen, ist aufgrund des linear ansteigenden Anteils der Ohmschen Verluste eine geringe Feldstärke zu wählen. In diesem Fall beläuft sich diese, für Zinkchlorid dotierte PUR-Partikel, auf 2kV/mm. Die blaue Linie dient nur zur optischen Orientierung.

Im Gegensatz dazu, muss beim *Flowmode* das Strömungsprofil genauer in die Betrachtung mit einfließen. Bei einer niedrigen Schubspannung bildet sich ein parabolisches Strömungsprofil aus. Die Partikel werden über den gesamten Spaltquerschnitt in Rotation versetzt. D. h. mit

<sup>28</sup> Für die Messung muss sichergestellt werden, dass der Anteil der Stromdichte aufgrund der Partikelrotation groß genug gegenüber der DC- bzw. dielektrischen Stromdichte ist. Um dies zu gewährleisten, wurde das elektrische Feld für die Messung bei 2kV/mm gesetzt.

steigender Scherrate erfolgt – ebenfalls wie im Shearmode – eine Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 98). Steigt mit der Erhöhung des elektrischen Feldes die Schubspannung an, so geht das Strömungsprofil von der parabolischen Strömungsform in eine Pfropfenströmung über. In dieser Strömungsart rotieren die Partikel nur am Randbereich des Pfropfens. Der Rest des Pfropfens erfährt keine Scherung [Zau04], sondern wird aufgrund des Druckunterschiedes zwischen den beiden Reservoirs durch den Spalt „gedrückt“. Der resultierende Einfluss der Scherrate auf die Stromdichte ist demnach gering.

### Schubspannung

Um den Kurvenverlauf der Schubspannung aus Abbildung 84 und Abbildung 85 zu erklären, ist in die Betrachtung der Schubspannung die Rolle der rotierenden Partikel – und als Ursache davon der Strömungsverlauf / Scherrate – mit einzubinden und die Konsequenzen daraus näher in Augenschein zu nehmen.

Die entscheidende Rolle für die Stärke der Schubspannung spielt das Strömungsprofil. Wenn im Shearmode aufgrund von Elektrophorese und/oder der Partikelentmischung (siehe Parameter K in den obigen Kapiteln 4.4.2 bzw. 4.4.3) Partikel an einer der Elektroden angelagert werden, verändert sich der Strömungsverlauf nicht. Nur die Scherrate ändert sich, sie wird erhöht. Im Flowmode hingegen wechselt die Strömung von einer parabolischen zu einer Pfropfenströmung mit steigender Schubspannung.

Als weitere Komponente zur Beschreibung des Kurvenlaufs muss auf die in Kapitel 4.2.1 dargestellte Langevin-Funktion verwiesen werden (die Langevin-Funktion beschreibt, dass bei hohen Feldstärken [Materialabhängig; Bereich hier: einige 100V/mm] eine Sättigung der Polarisation auftritt), genauer obwohl das elektrische Feld größer wird steigt  $\epsilon'$  (und damit der dielektrische Verlust  $\epsilon''$ ) nicht weiter an – siehe dazu Abbildung 99. Andererseits ist das Phänomen des Wandgleitens genauer im Bezug zum Messmodus zu setzen.

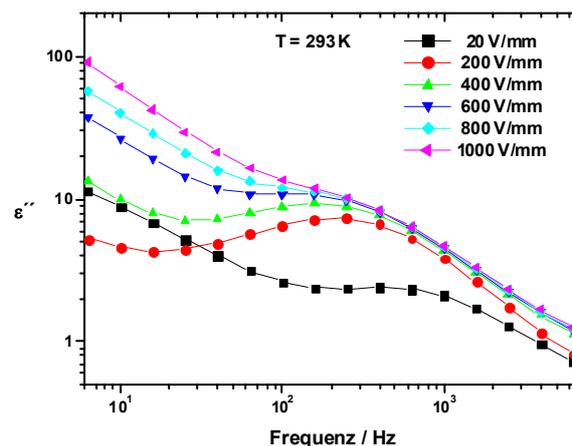


Abbildung 99: Anstieg des dielektrischen Verlustes über den angelegtem E-Feld. Ab einer Feldstärke von ca. 600 V/mm tritt eine Sättigung ein. Das Signal von  $\epsilon''$  wird oberhalb der Sättigungsfeldstärke durch den Leitfähigkeitsanteil dominiert.

Die oben erwähnten Mechanismen können nun einen Aufschluss über den Kurvenverlauf der Rheometermessung geben. Dafür wird zuerst die Einflussnahme der Sättigungspolarisation und danach die des Wandgleitens betrachtet. Die Bewertung der Effekte erfolgt dann im Anschluss.

Tritt im Shearmode eine Sättigung der Polarisierung der Salzionen ein, so bleibt mit ansteigendem elektrischem Feld der dielektrische Verlust – welcher nach Kapitel 3 in direktem Zusammenhang mit der Schubspannung steht – annähernd gleich (eine Erhöhung erfolgt lediglich aufgrund der Leitfähigkeit). Bei einem Überschreiten der Sättigungsfeldstärke (in der Messung von Abbildung 99 liegt diese bei ca. 0.4 kV/mm) ist davon auszugehen, dass die injizierten Elektronen (Ohmsches Gesetz) nicht mehr vollständig über die Grenzflächenpolarisation absorbiert werden und sich statistisch über den Partikel verteilen. Aufgrund der Coulombschen Abstoßungskräfte der Elektronen und der hohen überschüssigen Elektronenkonzentration je Partikel, werden die ER-Strukturen geschwächt und der messbare ER-Effekt, die Schubspannung, bricht ein.

Ebenso möglich ist es, dass für das Einbrechen der Schubspannung ab 4 kV/mm das Wandgleiten verantwortlich ist. Der Aufbau der Strukturen basiert, verallgemeinert ausgedrückt, auf ein Zusammenspiel von Kohäsions- (ER-Strukturen) und Adhäsionskräften (Wechselwirkungen zwischen Partikel und Elektroden). Werden die Adhäsionskräfte verringert, so gleiten die Strukturen von dem Messzylinder ab, die Schubspannung bricht ein. Als Erklärung für die Verringerung der Adhäsionskräfte dient die obige Ausführung über die Auswirkung der Sättigungspolarisation. Wird die Sättigungspolarisationsfeldstärke überschritten, so genügt es die Grenzschicht zwischen Elektrode und ER-Fluid zu schwächen, damit die Adhäsionskräfte verringert werden und die Strukturen abgleiten. Aufgrund von Erholungsprozessen – die Strukturen formen sich neu bzw. die Elektronen werden an andere Partikel und letztendlich an die Gegenelektrode abgegeben – bricht der ER-Effekt nicht völlig zusammen, sondern weist einen unregelmäßigen Verlauf auf. Dies entspricht dem Verhalten der Messung dargestellt in Abbildung 84.

Die Rotation der Partikel entscheidet dabei – nach dem Funktionsschema der ER-Aktivität aus Kapitel 4.3 – aufgrund der Lage des ER-Relaxationsmaximums (Maximum der MWS-Polarisation der Salzionen) über die Sättigungsfeldstärke und die maximale Schubspannung.

Im *Flowmode* ist der Sachverhalt etwas komplizierter. Die grundsätzlichen Überlegungen sind identisch wie bei der Betrachtung im Shearmode. Jedoch verändert sich das Strömungsprofil grundlegend. Ohne Feld ist das Strömungsprofil parabolisch, wie in Abbildung 91 dargestellt. Mit steigendem E-Feld wandelt es sich immer mehr zu einer Pfropfenströmung (Abbildung 92) [Abu95]. Während in einem parabolischen Strömungsverlauf noch alle Partikel eine Scherung und damit eine Rotation erfahren, so ist bei einer Pfropfenströmung ein Grossteil der Partikel in Ruhe. Nur die Randbereiche erfahren eine Scherung und Rotation der Partikel. Dies hat zur Folge, dass die ERF in einem größeren Feldstärkenbereich stabil ist. Ausschließlich im Randbereich bricht der ER-Effekt ein. Allerdings hat das nur einen geringen Einfluss auf die Messung, da im Flowmode der Druckunterschied gemessen wird und dieser ausschließlich vom Fließwiderstand im Spalt abhängig ist. Der Fließwiderstand wiederum wird durch die Spaltgeometrie und dem „ER-Pfropfen“ definiert. Die Spaltgeometrie ist dabei ein fixer Parameter und der „ER-Pfropfen“ in sich stabil. Somit bleibt die Schubspannungskurve beständig.

## 5 Zusammenfassung

Die elektrorheologischen Flüssigkeiten stellen zusammen mit den magnetorheologischen Flüssigkeiten die Gruppe der „Smart Fluids“ dar. Beide Flüssigkeiten zeichnen sich durch die Möglichkeit der aktiven Regulierung der Viskosität aus. Bestehend aus dotierten Polymerpartikeln und einem nichtleitenden Trägeröl gehören die ERF zu der Gruppe der Suspensionen. Die Viskositätsänderung geschieht bei den ERF durch ein angelegtes elektrisches Feld und die daraus resultierenden Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Theorien zur Beschreibung der ERF bzw. des dielektrischen Spektrums beschrieben. Eine genaue Betrachtung der Theorien für die Beschreibung des dielektrischen Spektrums brachte zum Vorschein, dass diese an die ERF-Problematik angepasst werden mussten. Z. B. änderte sich die Bedeutung der Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_v$  zu einer Temperaturabhängigkeit des ER-Prozesses. Außerdem definiert der kalorimetrische Glaspunkt  $T_g$  die minimale Temperatur für einen ER-Effekt.

Im nachfolgenden Schritt (Kapitel 4.2.5) wurden dann an einem dielektrischen ERF-Spektrum alle auftretenden Relaxationen auf ihre Ursache hin erforscht und identifiziert. Ein Überblick darüber gibt die nachstehende Abbildung 100.

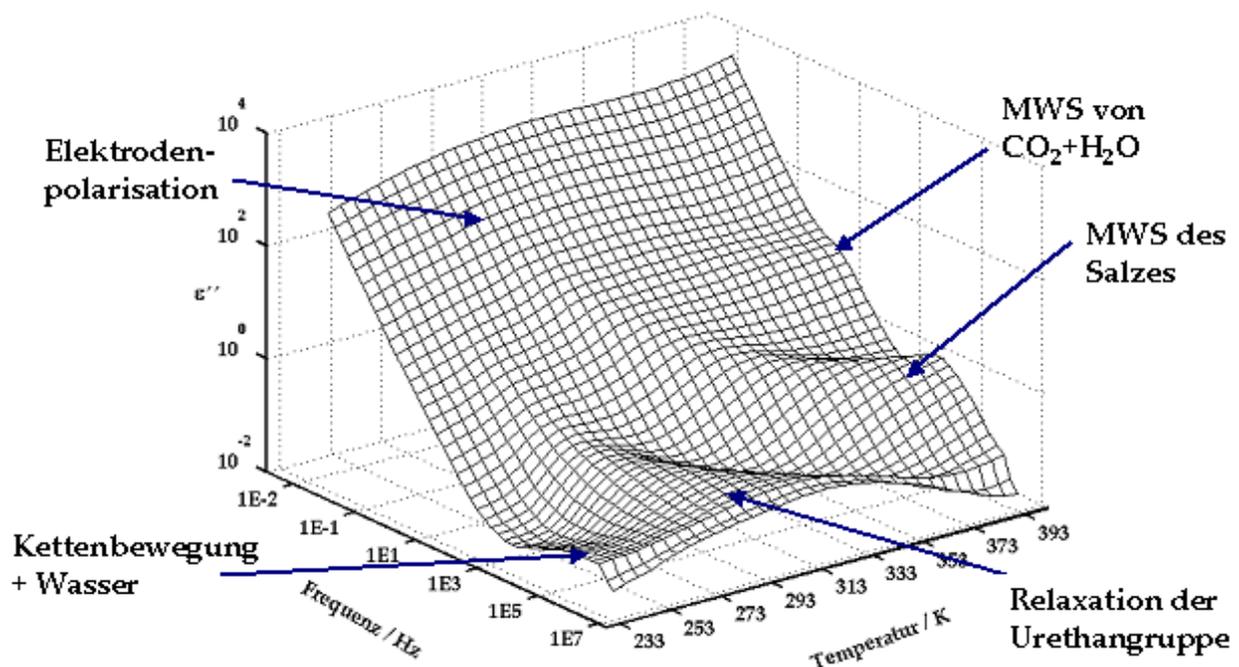


Abbildung 100: Das gemessene Spektrum des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$  mit den identifizierten Relaxationen und den dazugehörigen physikalischen Prozessen.

So konnte neben dem Messeffekt der Elektrodenpolarisation auch die Relaxationen der Kettenbewegungen im Polyurethangerüst und die Bewegung der Urethangruppe bestimmt werden. Für den ER-Effekt entscheidend ist die Grenzflächen- oder Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation (MWS) des Dotiersalzes. Diese konnte mittels einer Simulation bestimmt, nachgebildet und auf ihre physikalischen Ursachen hin genauer betrachtet werden. Mittels der glei-

chen Simulation konnte erstmals nachgewiesen werden, dass sich aufgrund des Herstellungsprozesses in den Partikeln sowohl Wasser- als auch CO<sub>2</sub>-Blasen befinden.

Für ein besseres Verständnis der ERF wurden anschließend die Einflüsse der Partikelkonzentration, der Salzart, der Dotiermenge und der Polyurethanmatrix genauer untersucht.

Bei der Variation der Partikelkonzentration konnte der Zusammenhang aufgezeigt werden, dass eine steigende Partikelkonzentration eine steigende Schubspannung mit sich bringt. Gleichzeitig steigt auch die Basisviskosität an. Somit muss abgewogen werden, ob in der späteren Anwendung bei einer hohen Schubspannung auch eine hohe Basisviskosität akzeptiert werden kann. Das Temperaturverhalten der ERF verändert sich durch die Änderung der Partikelkonzentration nicht.

Das Resümee für die Modifikation der Salzart ist, dass als Alternative für eine ERF mit Lithiumchlorid bei nahezu gleichen Temperatur- und leicht geringeren Schubspannungseigenschaften Magnesiumchlorid eingesetzt werden kann. Wird eine höhere Einsatztemperatur als die 40°C des Lithiumchlorids gewünscht, so muss auf Zinkchlorid umgestiegen werden. Im direkten Vergleich zum Lithiumchlorid weist eine solche ERF in den Messungen eine wesentlich geringere Schubspannung auf. Jedoch ist der Grund für diese Differenz in den unterschiedlichen molaren Dotierstärken zu finden. Das Maximum der Schubspannung liegt bei Zinkchlorid bei 80°C. Kupfer-, Eisen- und Chromchlorid sind aufgrund ihrer schwachen Polarisierungseigenschaft nicht geeignet.

In der Betrachtung der Dotiersalzmenge hat sich herausgestellt, dass die Polarisierung innerhalb eines Partikels von einem vorwiegend diaelektrischem Verhalten (induzierte Polarisierung) zu einem vorwiegend paraelektrischem Verhalten (permanente Dipole) wechseln kann. Die Grundlage dafür, welches Verhalten dominiert, ist die Anzahl der besetzten Komplektierungsstellen in den Partikeln. Je geringer der Anteil an freien Komplektierungsstellen, desto größer der Anteil an paraelektrischem Verhalten. In Verbindung mit dem Schubspannungsverlauf und der Stromdichte, ist ein diaelektrisches Verhalten zu bevorzugen. Dieses weist bei der gleichen Schubspannung wesentlich geringere Stromdichten auf.

Für die Modifikation der Polyurethanmatrix wurde zum einen 1,5-Pentandiol eingesetzt um die Ionenleitfähigkeit zu kontrollieren. Zum anderen wurde die Vernetzungsdichte mittels Glycerin erhöht, verbunden mit einer Versteifung des Netzwerkes.

Eine ERF-Synthese mit 1,5-Pentandiol bringt keinen Vorteil gegenüber der Synthese mit reinem Polyether. Einerseits wird die Stromdichte wie gewünscht erniedrigt, jedoch wird andererseits auch die Schubspannung verringert. Somit bleibt als Gesamtergebnis kein Vorteil übrig.

Aus den Ergebnissen der PUR-Modifikation mit Glycerin kann geschlossen werden, dass bei einer Veränderung des Vernetzungsgrades der Glasübergangspunkt für die Einsatztemperatur der ERF von entscheidender Bedeutung ist. Während der Entwicklung einer neuen ERF muss dieser ständig kontrolliert werden. Durch einen Anteil von ca. 1% Glycerin steigt der Glasübergangspunkt von  $T_{gPUR} = -20\text{ °C}$  auf  $T_{gGly} = +50\text{ °C}$ . Somit kann ein Aufbau der Schubspannung erst bei Temperaturen  $T > T_{gGly}$  erfolgen.

Als ein sehr wichtiger Punkt konnte in Kapitel 4.3 ein ER-Funktionsschema entwickelt werden, mit dem es möglich ist die ER-Eigenschaften Schubspannung und Stromdichte aus einer die-

lektrischen Messung zu gewinnen. Somit ist es nun erstmals möglich, eine Qualitätskontrolle der ER-Synthese durchzuführen, ohne dass dafür rheologische Messungen nötig sind.

Im letzten Kapitel wurden die beiden Messmodi Shearmode und Flowmode gegenüber gestellt und auf ihre Eigenarten im Bezug auf die Belastung der ERF hin untersucht. Die signifikantesten Unterschiede sind das Strömungsprofil im Messspalt und die damit eng verbundene Scherrate. Während im Shearmode die Strömung nahezu linear vom rotierenden Messkörper abnimmt und damit die Scherrate nahezu konstant ist, kommt es im Flowmode mit wachsender Schubspannung (wiederum direkt abhängig von der elektrischen Feldstärke) zu einer Pfropfenströmung. Dadurch bildet sich in der Mitte des Messspaltes ein ER-Pfropfen ohne Schereinfluss und am Rand ein Bereich mit sehr hoher Scherrate aus. Weiter konnte aufgezeigt werden, dass die durch die Scherung hervorgerufene Rotation der Partikel einen wesentlichen Einfluss auf die gemessenen ER-Eigenschaften hat. Aufgrund des Vergleichs der beiden Messmodi konnte zu dem Schluss gelangt werden, dass die jeweiligen Messergebnisse (Schubspannung und Stromdichte) von dem Messmode abhängig sind und auch nicht mittels eines Faktors umgerechnet werden können. Um sichere Aussagen über die Kennwerte einer ERF treffen zu können, muss diese in dem Messmodus vermessen werden, in dem sie später auch eingesetzt wird.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit wird die Komplexität der Einflussfaktoren auf die ER-Eigenschaften deutlich. Nicht allein die Materialeigenschaften der Partikel und des Trägeröls bestimmen die gemessenen Werte für Schubspannung und Stromdichte, sondern auch die Art und Weise, wie sie gemessen worden sind. Diese Wechselbeziehungen sind in den nachstehenden Graphiken sowohl für die Schubspannung als auch für die Stromdichte im Überblick dargestellt.

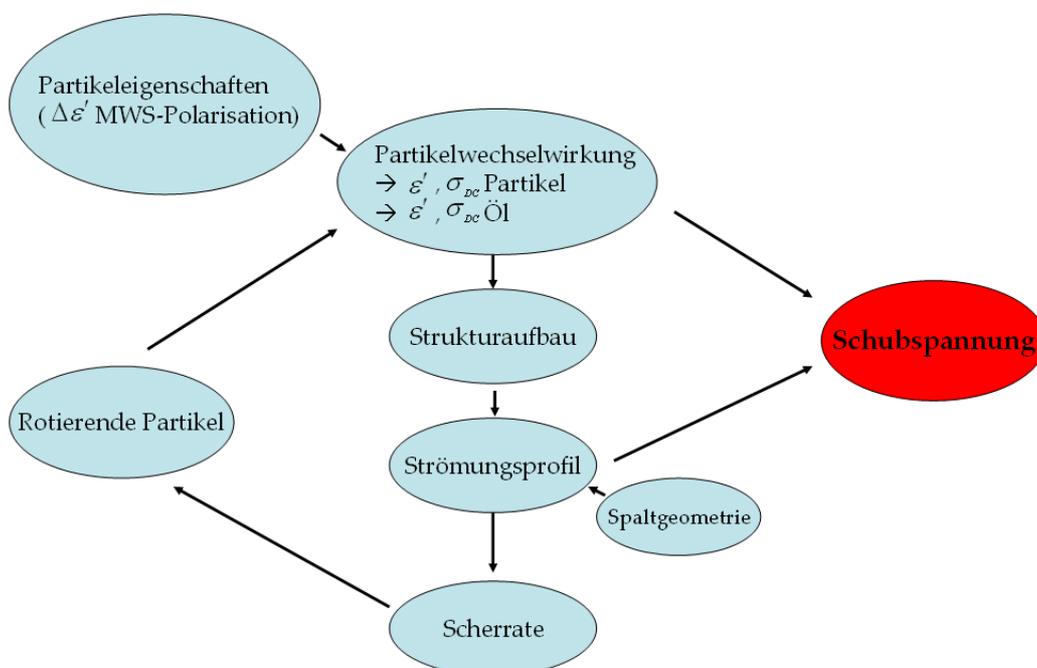


Abbildung 101: Überblick über die Wechselbeziehungen zwischen den Materialeigenschaften und dem Aufbau von ER-aktiven Strukturen, die schlussendlich zu einer gemessenen Schubspannung führen.

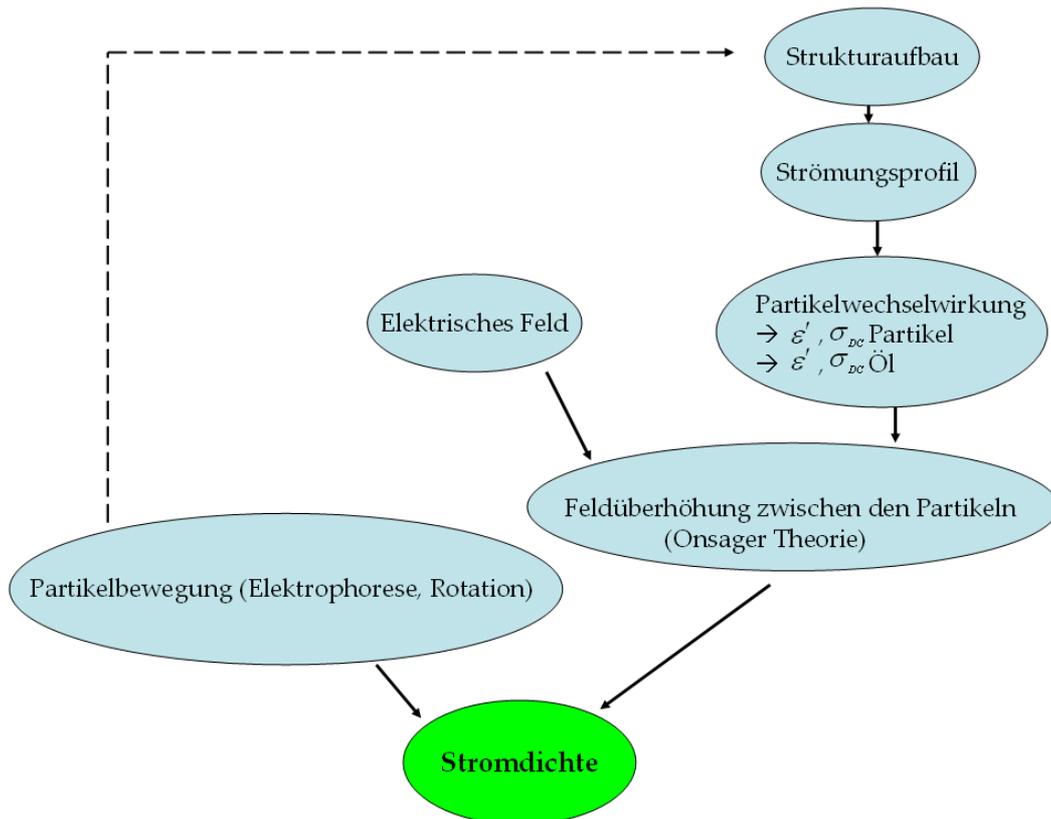


Abbildung 102: Für die Stromdichte ist neben den Partikelwechselwirkungen auch die Partikelbewegung von grundlegender Bedeutung. Diese Übersicht gibt einen Einblick, wie die Materialeigenschaften der ERF und die Art der Belastung auf die gemessene Stromdichte einwirken.

## Anhang

### Berechnung der Komplexierungsdichte

Für die Berechnung der Anzahl der Komplexierungsstellen sind folgende materialspezifischen Angaben notwendig:

Molgewicht Polyether  $m_{\text{Pol}} = 1056,2 \text{ g/mol}$

Molgewicht TDI  $m_{\text{TDI}} = 174,16 \text{ g/mol}$

$D(v,50) = 3 \mu\text{m}$

$\rho_{\text{PUR}} = 1,2 \text{ g/ml}$

Gesamtmasse des Polyurethan in einer ERF = 50g

$2 \cdot \text{Polyether} + 3 \cdot \text{TDI} = 1 \cdot \text{Polyurethan}$

Das Volumen eines Partikels errechnet sich zu  $V_{\text{part}} = 1,414 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3$

Über die Dichte bestimmt sich dann die Masse eines Partikels zu  $m_{\text{part}} = 1,67 \cdot 10^{-14} \text{ kg}$

Das Molgewicht des Polyurethans errechnet sich nach dem obigen Zusammenhang aus Polyether und TDI zu  $m_{\text{PUR}} = 2634,88 \text{ g/mol}$ .

Das entspricht dann einer Molmasse je Partikel von  $m_{\text{molpart}} = 6,44 \cdot 10^{-15} \text{ mol/Partikel}$

Multipliziert man dieses Ergebnis nun mit der Avogadrokonstanten, so erhält man die Anzahl der PUR-Einheiten je Partikel zu  $w = 3,878 \cdot 10^9 \text{ PUR-Einheiten/Partikel}$ .

Pro PUR-Einheit sind 18 Sauerstoffatome vorhanden, die zur Komplexierung beitragen. Damit ist die Gesamtzahl der Sauerstoffatome O für einen Partikel gleich  $z = 7 \cdot 10^{10} \text{ O/Partikel}$ . Für eine Komplexierung wiederum bedarf es 4 Sauerstoffatome. Damit ergibt sich die Anzahl der Komplexierungsstellen je Partikel zu:

**$I = 1,74 \cdot 10^{10} \text{ Komplexierungsstellen/Partikel}$**

Um der Frage nachzugehen, wie viele Komplexierungsstellen durch  $\text{Li}^+$ -Ionen besetzt sind, muss noch die Anzahl der  $\text{LiCl}$ -Moleküle je Partikel berechnet werden.

Zu allererst ist dabei die Anzahl der Partikel in einer ERF wichtig. Sie erhält man aus dem Quotienten von eingesetztem Polyurethan in der ERF und dem Gewicht eines Partikels. Die Anzahl der Partikel ist dann:  $n_{\text{part}} = 3 \cdot 10^{12} \text{ Partikel}$

Das Molgewicht von LiCl beträgt  $m_{\text{LiCl}} = 42,468 \text{ g/mol}$

Mit einem Anteil von z.B. 1,75 wt% LiCl ergibt dass

**$u = 8,5 \cdot 10^9 \text{ LiCl-Moleküle/Partikel}$ .**

Da pro Lithiumchlorid ein Lithiumatom gebunden ist, entspricht die Anzahl an LiCl-Molekülen deren der Li<sup>+</sup>-Ionen.

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung / Symbol	Beschreibung
$\vec{B}$	Magnetische Flussdichte (Vektor)
$\vec{D}$	Dielektrische Verschiebung (Vektor)
$\vec{E}$	Elektrisches Feld (Vektor)
$\nabla$	Nablaoperator
$\rho$	Ladung
$\vec{H}$	Magnetische Feldstärke (Vektor)
$\vec{j}$	Stromdichte (Vektor)
$\varepsilon_0$	VakuumPermittivität
$\varepsilon^*, \varepsilon^*(\omega)$	Komplexe Permittivität
$\varepsilon_\infty$	Permittivität bei $f \rightarrow \infty$
$\Delta\varepsilon$	Relative Stärke, gibt die Stärke der Polarisation an; enthält dieselbe Information wie der dielektrische Verlust
$\varepsilon_{pol}''$	Dielektrischer Verlust aufgrund der Polarisation
$\varepsilon_f$	Realteil Permittivität „Filler“ (entspricht Partikel)
$\varepsilon_m$	Realteil Permittivität „Matrix“ (entspricht Silikonöl)
$\vec{P}$	Polarisation (Vektor)
$\alpha_i$	Polarisierbarkeit
$\beta_i$	Hyperpolarisierbarkeit
$E^{i+1}$	E-Feld in Abhängigkeit vom Hyperpolarisierungsgrad i
$p, p_i, \vec{p}$	Einzeldipol(e), (Vektor)
$\vec{E}_{loc}$	Lokales elektrisches Feld aufgrund der Polarisation und des äußeren E-Feldes (Vektor)
$\omega$	(Kreis)Frequenz
$\omega_p$	(Kreis)Frequenzlage des Maximums des dielektrischen Verlustes
$\tau_{HN}$	Lage des angefitteten dielektrischen Verlustmaximums nach Havriliak-Negami
$\tau_0$	Relaxationsfrequenz für $T \rightarrow \infty$
$\tau_s$	Schubspannung
$\tau$	Relaxationszeit
$\tau_D$	Lage des angefitteten dielektrischen Verlustmaximums nach Debye
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\sigma^*$	Komplexe Leitfähigkeit

$\sigma'$	Realteil der Leitfähigkeit, entspricht der Polarisationsleitfähigkeit + DC-Leitfähigkeit
$\sigma_{DC}$	DC-Leitfähigkeit eines Stoffes
$\sigma_m$	DC-Leitfähigkeit „Matrix“ (entspricht Silikonöl oder PUR)
$\sigma_f$	DC-Leitfähigkeit „Filler“ (entspricht Partikel oder Gasblase)
$\varphi_f$	Volumenanteil der Partikel
$\rho_P$	Dichte der Partikel
$v_{\max}$	Maximale Geschwindigkeit des Fluids
$\Delta p$	Druckunterschied (vor und nach dem Spalt)
$f_P$	Dielektrische Resonanzfrequenz durch die rotierenden Partikel
$\chi^*$	Dielektrische Suszeptibilität
$\rho_{PUR}$	Dichte des Polyurethans
$\Omega$	Winkelgeschwindigkeit
$\varepsilon', \varepsilon'(\omega)$	Realteil Permittivität, „Dielektrizitätskonstante“
$\varepsilon'', \varepsilon''(\omega)$	Imaginärteil Permittivität, dielektrischer Verlust
$A_{\text{Spacer}}$	Fläche, die der Abstandshalter der Elektroden einnimmt
B	Breite des Messspaltes (Flowmode)
c	Konzentration an Dotiersalz
$C_0$	Leerkapazität der Standardmesszelle
$C_P$	Gemessene Kapazität (mit Probe)
D	Durchmesser Kondensatorelektrode
$D_0$	Diffusionskonstante
$E_a$	Aktivierungsenergie
H	Höhe des Messspaltes (Flowmode)
h	Abstand der beiden Elektroden
I	Anzahl der Komplexierungsstellen/Partikel
$k_B$	Boltzmann-Konstante
L	Länge des Messspaltes (Flowmode)
M	Molmasse
$M_D$	Mechanisches Drehmoment
$m_{\text{molpart}}$	Molmasse je Partikel
$m_{\text{Part}}$	Masse eines Partikels
$m_{\text{PUR}}$	Molmasse einer Polyurethaneinheit
n	Formfaktor
N	Anzahl der Dipole

$N_A$	Avogadro-Konstante
$n_{\text{Part}}$	Anzahl der Partikel
$Q$	Volumenstrom
$R$	Radius des Messzylinders
$R_0$	Radius des Messbechers
$R_i$	Radius des Messsystems
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_e$	Elektrisches Drehmoment auf die Partikel aufgrund der Verschiebung der Polarisation gegenüber dem elektrischen Feld
$T_g$	Kalorimetrischer Glaspunkt
$T_V$	Vogel-Fulcher- oder idealisierte Glastemperatur
$u$	Anzahl der LiCl-Moleküle/Partikel
$V$	Volumen
$V_{\text{part}}$	Volumen eines Partikels
$w$	Anzahl der Polyurethaneinheiten/Partikel
$Z$	Anzahl der Sauerstoffatome je Partikel

## Literaturverzeichnis

- [Abu95] Abu-Jdayil B., Brunn P.O., *J. Rheol.* 39 (6), 1327, 1995
- [And94] Anderson R. A., *Langmuir* (10), 2917, 1994
- [Att94] Atten P., Foulc J.-N., Felice N., *Int. J. Mod. Phys. B*, (8), 2731, 1994
- [Blo85] Block H., Kelly J.P., *Proc. IEE Collq.* (14), 1, 1985
- [Blo90] Block H., Kelly J.P., Qin A., Watson T., *Langmuir*, 6, 6, 1990
- [Boe98] Boerseman A, van Turnhout J, Wübbenhorst M, *Macromolecules*, 31, 7453, 1998
- [Bon91] Bonnecaze R.T., Brady J. F., *J. Chem. Phys.* (96), 2183, 1991
- [Bru35] Bruggeman DAG, *Ann. Phys.*, 24, 665, Leipzig, 1935
- [Cao05] Cao J.G., Wang J., Zhou L. W., *Chem. Phys. Lett.* (419), 149, 2005
- [Cao06] Cao J.G., Wang J., Zhou L.W., *Chemical Physics Letters*, 419, 149-153, 2006
- [Cao06] Cao. J. G., Haung J.P., Zhou L. W., *J. Phys. Chem. B.* (110), 11635, 2006
- [Col41] Cole KS, Cole RH, *J. Chem. Phys.*, 9, 341, 1941
- [Das97] Das-Gupta D.K; *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, 2 (4), 140 – 156, 1997
- [Dav50] Davidson DW, Cole RH, *J. Chem. Phys.*, 18, 1417, 1950
- [Dav51] Davidson DW, Cole RH, *J. Chem. Phys.*, 19, 1484, 1951
- [Dav92] Davis L.C., *J. Appl. Phys.* (72), 1334, 1992
- [Dav93] Davis L.C., *J. Appl. Phys.* (73), 680, 1993
- [Dei84] Deinega Yu. F., Vinogradov G. V., *Rheol. Acta* (23), 636, 1984
- [Di06] Di K., Zhu Y., Yang X. Li C., *J. Col. Inter. Scie.* (294), 499, 2006
- [Dia00] Diaz-Calleja R, *Macromolecules*, 33, 8924, 2000
- [EFA] Die Messungen sind im Zusammenhang mit dem BMBF Projekt „EFA“ entstanden und teilweise veröffentlicht worden.
- [Fil90] Filisko F. E., Radzilowski L. H., *J. Rheol.* (34), 539, 1990
- [Fou94] Foulc J.-N., Atten P., Felice N., *J. Electrostatics* (33), 103, 1994
- [Fri91] Fritsching U., Bauckhage K., *Chem.-Ing.-Tech.* (63), 1260, 1991
- [Ful23] Fulcher GS, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8, 339, 1923
- [Gar92] Garino T., Adolf D., Hance B., *Proc. Int. Conf. ER Fluids*, R. Tao, ed. World Scientific, Singapore, 167, 1992
- [Gon00] Gonon P., Foulc J.-N., *J. App. Phys.* (87), 3563, 2000

- [Hak03] Haken, Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie, Springer-Verlag, 25fff, Berlin, 2003
- [Han61] Hanai T, Bull. Inst. Electr. Eng. Kyoto Univ., 39, 341, 1961
- [Hao99] Hao T., Kawai A., Ikazaki F., Langmuir (15), 918-021, 1999
- [Hav66] Havriliak S, Negami S, J. Polym. Sci. C, 16, 99, 1966
- [Hav67] Havriliak S, Negami S, Polymer, 8, 161, 1967
- [Hed77] Hedvig P., Dielectric Spectroscopy of Polymers, Adam Hilger LTD, 246ff, Bristol, 1977
- [Hem91] Hemp J., Proc. R. Soc., Ser. A, 434, 297-315, London, 1991
- [Hua04] Huang J.P., Yu K. W., Phys. Rev. E (70), 061401-1, 2004
- [Hua06] Huang X., Wen W., Yang S., Sheng P., Solid State Communications 139, 581-588, 2006
- [Ika98] Ikazaki F. et. Al., J. Phys. D : Appl. Phys., 31, 336-347, 1998
- [Jac06] Jackson J. D. , Klassische Elektrodynamik, 4. Auflage, 278, 2006
- [Jef22] Jeffrey G.B., Proc. R. Soc. Ser. A, 102, 161-179, London, 1922
- [Kla67] Klass D.L., Martinek T.W., J. Appl. Phys. (38), 67, 1967
- [Kre03] Kremer F., Schönhals A., Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag, 495, Berlin, 2003
- [Küc05] Küchler A, Hochspannungstechnik, Springer-Verlag, 237, Berlin, 2005
- [Loo65] Looyenga H, Physica, 31, 401-406, 1965
- [Lu06] Lu K. et al., Chinese Physics (11), 15 , 1009 – 1963, 2006
- [Mac94] Macosko CW, Rheology: principles, measurements and applications, 188, New York, 1994
- [Max92] Maxwell JC, Treatise on electricity and magnetism, Vol 1. Dover (reprint), 1892
- [Neg04] Negita K., et. Al., Proceedings of the Ninth International Conference Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, 208-214, 2004
- [Qiu99] Qui Z.Y., Zhang H., Tang Y., Zhou L.W., Int. J. of. Mod. Phys. B, 13, 1837-1844, 1999
- [Rej04] Refon L., Garcia L., Proceedings of the eight International Conference Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, 661, 2004
- [Sch07] Schneider S., Methoden zur Charakterisierung elektrorheologischer Suspensionen unter besonderer Berücksichtigung des Temperatureinflusses, Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität Hamburg, 2007
- [See99] See H., K-A Rheo. J. (11), 169-195, 1999

- [She04] Shen M., et al., Proceedings of the Ninth International Conference Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions , 156, 2004
- [She06] Shen M. et al., Chem. Phys. Lett. (423), 165-169, 2006
- [She99] Sheng P., Tam W.Y., et al., Int. J. Mod. Phys. B (13), 1750-1757, 1999
- [Sil37] Sillars RW, J. Inst. Electr. Eng., 80, 378-394, 1937
- [Sta83] Stangroom J.E., Phys. Techn. (14), 290, 1983
- [Ste97] Steeman PAM, van Turnhout J, Colloid Polym. Sci., 275, 106-115, 1997
- [Tam26] Tammann G, Hesse W, Z. Anorg. Allg. Chem., 156, 245, 1926
- [Tam97] Tam W. Y., Sheng P., et al., Phys. Rev. Lett. 15 (78), 2987, 1997
- [Tao04] Tao R., Lan Y. C., Proceedings of the Ninth International Conference Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, 201-207, 2004
- [Tia06] Tian W. J., Huang J.P., Yu K. W., Phys. Rev. E (73), 031408-1, 2006
- [Tia07] Tian W.J., Liu M. K., Huang J. P., Phys. Rev. E (75), 021401, 2007
- [Tur87] Turcu I., J.Phys. A. Math. Gen., 20, 3301-3307, 1987
- [Vog21] Vogel H, Phys. Z, 22, 645, 1921
- [Wag14] Wagner KW, Arch. Elektrotech., 2, 371-387, 1914
- [Wen03] Wen W., Huang X., Yang S.H. et al., Nat. Mater. 2 (11), 727-730, 2003
- [Wen04] Wen W., Huang X., Sheng P., Appl. Phys. Lett. 2 (85), 299, 2004
- [Wie07] Wie C., et al. , Mat. Science and Engie. B. (137), 213-216, 2007
- [Wu96] Wu C.W., Conrad H., J. Phys. D: Appl. Phys., (29), 3147, 1996
- [Wu97] Wu C.W., Conrad H., Phys. Rev. E, (56), 5789, 1997
- [Wu97] Wu C.W., Conrad H., J. Appl. Phys. (81), 8057, 1997
- [Wu98] Wu C.W., Conrad H., J. Phys.D : Appl. Phys. (31), 3312-3315, 1998
- [Zau04] Zaun M., Berechnung des Schergefälles und der (dynamischen) ER-Fließspannung, Aachen, 2004