

**Modifizierung von Silikonelastomeren
mit organischen Dipolen für
Dielektrische Elastomer Aktuatoren**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Björn Kussmaul

Betreuung: Dr.-habil. Silvia Janietz

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen
Bedingungen 3.0 Deutschland

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6512/>
URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-65121>
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-65121>

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Teile, die wörtlich oder sinngemäß einer Veröffentlichung entstammen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde noch nicht veröffentlicht oder einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Potsdam, den

Björn Kussmaul

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand aus meinen Arbeiten für verschiedene BMBF-geförderten Projekte (PowerAct, Intersoft, DIELASTAR), die ich am Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung in Potsdam in der Abteilung „Polymere und Elektronik“ bearbeitete. Zuerst möchte ich mich bei Dr. Silvia Janietz für die Möglichkeit bedanken, in ihrer Abteilung meine Promotionsarbeit durchführen zu können und dafür, dass sie sich bereit erklärt hat, als Erstgutachterin dieser Arbeit zu fungieren. In Folge dessen danke ich Prof. Dr. Reimund Gerhard, Prof. Dr. Wilhelm Oppermann und Prof. Dr. Stefan Hecht für die Bereitschaft, weitere Gutachten zu schreiben.

Ich möchte meine besondere Dankbarkeit Dr. Hartmut Krüger aussprechen, der mich während meiner Doktorandenzeit exzellent betreute und dessen Tür immer offen stand, wenn ich über Fragen, Ideen und Vorschläge diskutieren wollte. Ebenso dankbar bin ich für seine zahlreichen nützlichen Ratschläge und Verbesserungsvorschläge hinsichtlich dieser Doktorarbeit.

Ich möchte die intensive Zusammenarbeit mit Sebastian Risse, Institut für Physik und Astronomie, Universität Potsdam in den letzten drei Jahren herausstellen. Zusätzlich zur physikalischen Materialcharakterisierung wurden gemeinsam zahlreiche Ideen entwickelt und fachliches Wissen ausgetauscht. Der interdisziplinäre Dialog führte zum schnellen Zuwachs der Kenntnisse über die Materialien, die in dieser Arbeit erforscht wurden.

Weiterhin danke ich Dr. Michael Wegener für die Charakterisierung einiger Silikonfolien, für viele hilfreiche fachliche Diskussionen und für seine Korrekturvorschläge für meine Dissertation. Ich möchte Ricardo Krause, Franziska Wieland und Diana Mang sowie den Praktikanten Felix Schwarz und André Knack für die Durchführung einiger Dipolsynthesen und für die Herstellung von Silikonfilmen danken. Dr. Dominik Kröner und Sophia Heiden, Institut für Chemie, Universität Potsdam danke ich für die Bereitstellung der durch Computersimulationen bestimmten Dipolmomente.

Ich danke meinen anderen Kollegen für die gute Arbeitsatmosphäre, insbesondere meinen Doktoranden-Mitstreitern Dorian Grothe, Taybet Bilkay, Beatrice Salert und (seit kurzem dabei) Martin Blümke für die angenehme Zeit im Büro sowie viele fachliche wie auch nicht-fachliche Diskussionen, die den Alltag des Schreibens nie langweilig machten.

Letztendlich möchte ich meiner Familie für ihre Unterstützung danken, insbesondere meiner Frau, die mich stets motivierte einen Schritt weiterzugehen, als ich auf der Stelle trat.

Allgemeine Zusammenfassung

Ein Dielektrischer Elastomer Aktuator (DEA) ist ein dehnbarer Kondensator, der aus einem Elastomerfilm besteht, der sich zwischen zwei flexiblen Elektroden befindet. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung, ziehen sich die Elektroden aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen an, wodurch das Elastomer in z-Richtung zusammengepresst wird und sich dementsprechend in der x,y-Ebene ausdehnt. Hierdurch werden Aktuationsbewegungen erreicht, welche sehr präzise über die Spannung gesteuert werden können. Zusätzlich sind DEAs kostengünstig, leicht und aktuierten geräuschlos. DEAs können beispielsweise für Produkte im medizinischen Bereich oder für optischer Komponenten genutzt werden. Ebenso kann aus diesen Bauteilen Strom erzeugt werden. Das größte Hindernis für eine weite Implementierung dieser Materialien liegt in den erforderlichen hohen Spannungen zum Erzeugen der Aktuationsbewegung, welche sich tendenziell im Kilovolt-Bereich befinden. Dies macht die Elektronik teuer und die Bauteile unsicher für Anwender. Um geringere Betriebsspannungen für die DEAs zu erreichen, sind signifikante Materialverbesserungen - insbesondere des verwendeten Elastomers - erforderlich. Um dies zu erreichen, können die dielektrischen Eigenschaften (Permittivität) der Elastomere gesteigert und/oder deren Steifigkeit (Young-Modul) gesenkt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte die Aktuationsleistung von Silikonfilmen durch die Addition organischer Dipole erheblich verbessert werden. Hierfür wurde ein Verfahren etabliert, um funktionalisierte Dipole kovalent an das Polymernetzwerk zu binden. Dieser als „One-Step-Verfahren“ bezeichnete Ansatz ist einfach durchzuführen und es werden homogene Filme erhalten. Die Dipoladdition wurde anhand verschiedener Silikone erprobt, die sich hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften unterschieden. Bei maximalem Dipolgehalt verdoppelte sich die Permittivität aller untersuchten Silikone und die Filme wurden deutlich weicher. Hierbei war festzustellen, dass die Netzwerkstruktur der verwendeten Silikone einen erheblichen Einfluss auf die erreichte Aktuationsdehnung hat. Abhängig vom Netzwerk erfolgte eine enorme Steigerung der Aktuationsleistung im Bereich von 100 % bis zu 4000 %. Dadurch können die Betriebsspannungen in DEAs deutlich abgesenkt werden, so dass sie tendenziell bei Spannungen unterhalb von einem Kilovolt betrieben werden können.

Abstract

Dielectric elastomer actuators (DEAs) are compliant capacitors consisting of an elastomer film between two flexible electrodes. When a voltage is applied the electrostatic attraction of the electrodes leads to a contraction of the polymer in the z-direction and to a corresponding expansion in the x,y-plane. DEAs show high actuation strains, which are very accurate and adjustable by the applied voltage. In addition these devices are low-cost, low-weight and the actuation is noise-free. DEAs can be used for medical applications, optical components or for energy harvesting. The main obstacle for a broad implementation of this technology is the high driving voltage, which tends to be several thousand volts. For this reason the devices are unsafe for users and the needed electronic components are expensive. A significant improvement of the materials - especially of the used elastomer - is necessary to lower the actuation voltages. This can be achieved by improving the dielectric properties (permittivity) of the elastomer and/or by lowering its stiffness (Young's modulus).

In this work the actuation performance of silicone films was improved significantly by the addition of organic dipoles. A simple procedure was developed, in which functionalized dipoles were bound to the polymer matrix, leading to homogenous and transparent films. This so-called „one-step-film-formation“ was tested on various silicones with different mechanical properties.

For the highest dipole content the permittivity of all tested silicones was doubled and the modified films showed a substantially lower stiffness. It was proven that the structure of the macromolecular network has a clear impact on the achievable actuation properties. For the highest dipole contents the actuation performance increased remarkably by 100 % up to 4000 % in respect to the investigated network. The addition of organic dipoles to the elastomer enables a significant reduction of the needed driving voltage for DEAs below one kilovolt.

Inhaltsverzeichnis

Selbstständigkeitserklärung	II
Danksagung	III
Allgemeine Zusammenfassung	IV
Abstract	V
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XIV
1. Einleitung	1
2. Theorie	6
2.1. Materie in elektrischen Feldern	6
2.1.1. Elektrische Eigenschaften organischer Dipole	6
2.1.2. Makroskopische Betrachtung von Kondensatoren	8
2.1.3. Polarisationsarten	10
2.1.4. Kondensator im elektrischen Wechselfeld	14
2.1.5. Elektrischer Durchbruch	16
2.2. Elastomere	18
2.2.1. Mechanische Eigenschaften von Elastomeren	18
2.2.2. Polymernetzwerke	19
2.2.3. Viskoelastische Eigenschaften von Polymernetzwerken	23
2.2.4. Silikonelastomere	24
2.3. Dielektrische Elastomer Aktuatoren	28
2.3.1. Alternative Aktuationskonzepte gegenüber DEAs	28
2.3.2. Theoretische Betrachtung von DEAs	30
2.3.3. Bauteilherstellung	33
2.3.4. Elastomere für DEA-Anwendungen	34
2.3.5. Konzepte zur Permittivitätserhöhung von DEA-Materialien	36
3. Aufgabenstellung	39

4. Ergebnisse	41
4.1. Materialauswahl und Verfahrensentwicklung zum Einbau organischer Dipole	42
4.1.1. Materialauswahl Silikone	42
4.1.2. Vorteile und Konzept zum Einbau organischer Dipole	43
4.1.3. Auswahl und Funktionalisierung organischer Dipole	45
4.1.4. Dipolmodifizierte Additive	48
4.1.5. One-Step-Verfahren	50
4.2. Variation der Netzwerkstruktur und deren Einfluss auf DEA-Eigenschaften	55
4.2.1. Einleitung	55
4.2.2. Filmbildung	55
4.2.3. FTIR-Messungen	57
4.2.4. Festkörper- ¹³ C-NMR	58
4.2.5. DSC-Messungen	59
4.2.6. Dielektrische Spektroskopie	61
4.2.7. Mechanische Eigenschaften	63
4.2.8. Quellungsversuche	66
4.2.9. GPC-Messungen	67
4.2.10. Elektrischer Durchbruch	68
4.2.11. Aktuationsmessungen	69
4.2.12. Zusammenfassung	71
4.3. Untersuchungen zum Einfluss der extrahierbaren Phase anhand DMS-V25	72
4.3.1. Einleitung	72
4.3.2. Filmbildung	72
4.3.3. DSC-Messungen	72
4.3.4. Dielektrische Spektroskopie	73
4.3.5. Mechanische Eigenschaften	74
4.3.6. Elektrischer Durchbruch	75
4.3.7. Aktuationsmessungen	76
4.3.8. Zusammenfassung	77
4.4. Adaption auf kommerzielle Systeme Elastosil [®] RT625 und Sylgard [®] 184 .	78
4.4.1. Einleitung	78
4.4.2. Filmbildung	78
4.4.3. FTIR-Messungen	79
4.4.4. Festkörper- ¹³ C-NMR	80
4.4.5. DSC-Messungen	82
4.4.6. Dielektrische Spektroskopie	83
4.4.7. Mechanische Eigenschaften	84
4.4.8. Elektrischer Durchbruch	85
4.4.9. Aktuationsmessungen	86
4.4.10. Zusammenfassung	86
4.5. Verwendung hochmolekularer HMS-Netzketten zur Dipolanbindung am Beispiel HMS-064	88
4.5.1. Einleitung	88
4.5.2. Filmbildung	88

4.5.3.	Festkörper- ¹³ C-NMR	89
4.5.4.	Dielektrische Eigenschaften	90
4.5.5.	Mechanische Eigenschaften	91
4.5.6.	Quellungsversuche	92
4.5.7.	Elektrischer Durchbruch	93
4.5.8.	Aktuationsmessungen	93
4.5.9.	Zusammenfassung	94
4.6.	Dipolmodifiziertes Siloxan 993-CNATS in DMS-V41-Matrix	96
4.6.1.	Einleitung	96
4.6.2.	Probenpräparation	96
4.6.3.	DSC-Messungen	98
4.6.4.	Dielektrische Spektroskopie	100
4.6.5.	Mechanische Eigenschaften	100
4.6.6.	Elektrischer Durchbruch	102
4.6.7.	Aktuationsmessungen	103
4.6.8.	Kompatibilität zu anderen PDMS-Matrices	103
4.6.9.	Zusammenfassung	105
5.	Zusammenfassung und Ausblick	106
A.	Experimenteller Teil	112
A.1.	Silikonkomponenten	112
A.2.	Dipolsynthesen	113
A.2.1.	N-Allyl-N-methylanilin (Dip 1)	114
A.2.2.	N-Allyl-N-methyl-4-(tricyanovinyl)anilin (Dip 2)	114
A.2.3.	N-Allyl-N-methyl-4-nitroanilin (Dip 3)	115
A.2.4.	4-(Allylmethylamino)-4'-nitroazobenzol (Dip 4)	116
A.2.5.	N-Methyl-4-(trifluormethyl)anilin (Dip 5)	116
A.2.6.	N-Allyl-N-methyl-4-(trifluormethyl)anilin (Dip 6)	118
A.2.7.	Vinylsilatran (Dip 7)	119
A.2.8.	((4-Nitrophenyl)methylaminopropyl)methylsiloxan-dimethylsiloxan-copolymer (x _F -301-3)	119
A.2.9.	(Bis(trimethylsiloxy)methylsilylpropyl)-(4-nitrophenyl)-methylamin (3HMTS)	120
A.2.10.	4-((Bis(trimethylsiloxy)methylsilylpropyl)methylamino)-4'-nitroazobenzol (4HMTS)	120
A.2.11.	((4-Nitrophenyl)methylaminopropyl)methylsiloxan-(trimethylsilylpropyl)methylsiloxan-methylhydrosiloxan-copolymer (x _P -991-3)	121
A.2.12.	(Cyanopropyl)methylsiloxan-methylhydrosiloxan-(trimethylsilylpropyl)methylsiloxan-copolymer (993-CNATS)	122
A.2.13.	(Cyanopropyl)methylsiloxan-methylhydrosiloxan-(trimethylsilylpropyl)methylsiloxan-methylsilylpropyl-(4-nitrophenyl)-methylamin-copolymer (993-CNATS-D)	123

Inhaltsverzeichnis

A.3. Messmethoden und Probenverarbeitung	124
A.3.1. Allgemeine Informationen zur Filmbildung	124
A.3.2. Fourier-Transform-Infrarot(FTIR)-Messungen	128
A.3.3. Festkörper- ¹³ C-NMR	130
A.3.4. Quellungsversuche	133
A.3.5. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	135
A.3.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	135
A.3.7. Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)	136
A.3.8. Zugversuche	136
A.3.9. Elektrischer Durchbruch	137
A.3.10. Herstellung und Messung der Test-DEAs	137
Literaturverzeichnis	138
Publikationsliste	148
Lebenslauf	150

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schema der Aktuationsbewegung eines DEAs.	1
1.2.	Justierbarer Strahlteiler, der auf Basis von zwei DEAs aufgebaut ist.	3
2.1.	Strukturen und Dipolmomente von verschiedenen substituierten Nitroderivaten.	7
2.2.	Allgemeine Struktur von push-pull Dipolen und Darstellung des Hyperpolarisierbarkeits-Effektes.	8
2.3.	Gängige Polarisationsarten von Materie im elektrischen Feld.	11
2.4.	Polarisation der Elektroden bei niedrigen Frequenzen durch Ionen im Material.	15
2.5.	Schematische Darstellung des Realteils der Permittivität in Abhängigkeit zur Frequenz des elektrischen Feldes.	16
2.6.	Wahres Spannungs-Dehnungs-Diagramm des in der Arbeit verwendeten Silikonelastomers DMS-V41	19
2.7.	Schematischer Ausschnitt eines idealen und eines realen Netzwerkes.	20
2.8.	Kelvin-Voigt-Modell zur Darstellung eines viskoelastischen Körpers.	23
2.9.	Hystereseexperiment, gezeigt an einer in der Arbeit verwendeten, dipolmodifizierten DMS-V25-Probe.	24
2.10.	Struktur des Karstedt-Katalysators mit einer schematischen Darstellung des Katalysezyklus.	25
2.11.	Nebenreaktionen von MeHSiO-Einheiten mit Wasser und Sauerstoff.	26
2.12.	Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion von PDMS-Netzwerken.	26
2.13.	Beispiele für LC-Elastomere mit mesogenen Gruppen in der Haupt- und Seitenkette.	27
2.14.	Reaktion eines HMS mit einen divinylterminierten PDMS und mesogenen Gruppen.	27
2.15.	Eine Übersicht über die wichtigsten Elektroaktiven Polymere.	28
2.16.	Schematische Darstellung eines Aktuators ohne Einfluss eines elektrischen Feldes und unter Spannung.	30
2.17.	Typische Herstellungsverfahren von Dielektrischen Elastomer Aktuatoren durch vorgestreckte Filme oder Stapel.	34
4.1.	Strukturformeln der Dipole Dip 2, 3, 4, 6 und 7.	45
4.2.	Reaktionsschema der Palladium-katalysierten Allylierung mit Allylkohol.	46
4.3.	Darstellung eines monomethylierten Anilinderivats.	46
4.4.	Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen an Dip 1.	47
4.5.	Verschiedene Siloxane zur Integration in Silikonfilme.	48

4.6. Fotografien von DMS-V31-Filmen mit unterschiedlichen Anteilen des Produktes x _F -301-3.	49
4.7. Schematische Darstellung des Netzwerks, wenn verschiedene Volumenteile der Lösung C addiert werden.	51
4.8. Fotografien von DMS-V31-Filmen ohne und mit Dipolmodifizierung.	56
4.9. FTIR-Messungen von DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen.	57
4.10. Festkörper- ¹³ C-NMR-Spektren von unmodifizierten und dipolhaltigen Proben (DMS-V25, DMS-V31, DMS-V41).	59
4.11. DSC-Kurven des reinen Dipols und der DMS-V25-Reihe mit verschiedenen Dipolgehalten.	60
4.12. Real- und Imaginärteil der Permittivität für die Matrices DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41.	62
4.13. Young-Moduli der PDMS-Matrices DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41.	63
4.14. Relative mechanische Verluste der Messreihen von DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41.	65
4.15. Gelgehalt der drei Matrices DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41 in Abhängigkeit vom Dipolgehalt.	66
4.16. GPC-Analyse der Extrakte von DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41 Filmen mit Darstellung der Referenzproben.	67
4.17. Elektrischer Durchbruch aller Proben der DMS-V-Reihe.	68
4.18. Aktuationskurven und Sensitivitäten der DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Reihe sowie des VHB™ 4905.	70
4.19. DSC-Messkurven extrahierter und nicht-extrahierter DMS-V25-Filme.	73
4.20. Dielektrische Eigenschaften extrahierter DMS-V25-Filme.	74
4.21. Young-Moduli der solhaltigen und solfreien DMS-V25-Filme.	74
4.22. Mechanische Verluste der extrahierten DMS-V25-Reihe.	75
4.23. Elektrischer Durchbruch extrahierter und nicht-extrahierter DMS-V25-Proben.	76
4.24. Aktuationskurven der extrahierten DMS-V25-Filme mit den experimentell bestimmten Sensitivitäten.	77
4.25. Ergebnisse der FTIR-Messungen von Sylgard® 184 und Elastosil® RT625.	79
4.26. Festkörper- ¹³ C-NMR-Spektren von Elastosil® RT625- und Sylgard® 184-Filmen.	81
4.27. DSC-Messungen des reinen Dip 3 sowie der Elastosil® RT625- und Sylgard® 184-Proben.	82
4.28. Dielektrische Eigenschaften von Elastosil® RT 625 und Sylgard® 184.	83
4.29. Young-Moduli der Sylgard® 184- und Elastosil® RT625-Reihe.	84
4.30. Durchbruchfeldstärke der Silikone Sylgard® 184 und Elastosil® RT625 in Abhängigkeit vom Dipolgehalt.	85
4.31. Aktuationskurven von Sylgard® 184- und Elastosil® RT625-Filmen.	86
4.32. Festkörper- ¹³ C-NMR-Spektren der HMS-064-Reihe.	90
4.33. Dielektrische Untersuchungen von Filmen der HMS-064-Reihe.	91
4.34. Relative mechanische Verluste der Filme der HMS-064-Reihe.	92
4.35. Messkurven der Aktuationsdehnung der HMS-064-Reihe.	94

Abbildungsverzeichnis

4.36. Synthese des Produktes 993-CNATS.	96
4.37. DSC-Messungen verschiedener DMS-V41-Filme mit variablen Anteilen von 993-CNATS.	99
4.38. Dielektrische Eigenschaften von DMS-V41-Filmen mit variablen Anteilen des 993-CNATS.	100
4.39. Young-Moduli der DMS-V41-Reihe in Abhängigkeit vom 993-CNATS-Anteil.	102
4.40. Durchbruchfeldstärke verschiedener DMS-V41-Proben in Abhängigkeit vom Anteil des 993-CNATS.	102
4.41. Aktuationskurven verschiedener DMS-V41-Proben mit unterschiedlichem 993-CNATS-Anteil.	103
4.42. Fotografien und Mikroskopaufnahmen des Farbstoff-markierten Additivs in den Elastomeren Sylgard [®] 184, Elastosil [®] RT625 und DMS-V41. . . .	104
A.1. TGA-Analyse des Propionsäure-modifizierten Zeoliths.	117
A.2. Foto eines mangelhaften Sylgard [®] 184-Films.	127
A.3. IR-Absorptionsspektren, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Filmbildung einer DMS-V25-Probe aufgezeichnet wurden.	129
A.4. Darstellung der verknüpften Teilstrukturen in DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen.	130
A.5. Darstellung der verknüpften Teilstrukturen in Sylgard [®] 184- und Elastosil [®] RT625-Filmen.	131
A.6. Darstellung der verknüpften Teilstrukturen in HMS-064-Filmen.	132

Tabellenverzeichnis

2.1.	Literaturbekannte Dipolmomente verschiedener Gruppen.	7
2.2.	Größenordnung der Permittivitäten unterschiedlicher Materialien.	10
2.3.	Relative Permittivitäten und Young-Moduli verschiedener Elastomere, die bereits für DEA-Anwendungen getestet wurden.	35
2.4.	Exemplarische Ergebnisse verschiedener Ansätze zur Materialverbesserung.	37
4.1.	In der Arbeit verwendete Silikone.	43
4.2.	Dipolmomente der funktionalisierten Dipolmoleküle aus Computersimulationen.	47
4.3.	Werte für das stöchiometrische Verhältnis und die Zahl der PDMS-Ketten pro Vernetzermolekül in Abhängigkeit von der Menge an Lösung C.	53
4.4.	Prozentuale Zusammensetzungen und Mischungsverhältnisse der Gelest-Lösungen A, B und C zur Herstellung von DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41-Filmen.	56
4.5.	Prozentuale Zusammensetzung der Lösungen A, B und C für Sylgard®184 und Elastosil®RT625.	78
4.6.	Prozentuale Zusammensetzung der unterschiedlichen A-Komponenten für HMS-064-Filme.	89
4.7.	Young-Moduli verschiedener Filme der HMS-064-Reihe.	91
4.8.	Gelgehalt der Filme der HMS-064-Reihe.	93
4.9.	Elektrische Durchbruchfeldstärken der Filme der HMS-064-Reihe.	93
4.10.	Prozentuale Zusammensetzung der Lösungen A, B und C für DMS-V41-993-CNATS-Filme.	98
A.1.	Einwaagen und Mischungsverhältnisse der Elastomerlösungen zur Herstellung von DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen.	125
A.2.	Einwaagen der Elastosil®RT625- und Sylgard®184-Lösungen.	126
A.3.	Einwaagen der HMS-064-Masterbatches und Ergebnisse der ¹ H-NMR-Analyse.	127
A.4.	Einwaagen der Lösungen A und Lösung B für HMS-064-Filme.	128
A.5.	Einwaagen aus den Quellungsversuchen von DMS-V25-Filmen.	134
A.6.	Einwaagen aus den Quellungsversuchen von DMS-V31-Filmen.	134
A.7.	Einwaagen aus den Quellungsversuchen von DMS-V41-Filmen.	135
A.8.	Einwaagen aus den Quellungsversuchen von HMS-064-Filmen.	135

Abkürzungsverzeichnis

A.U.:	Willkürliche Einheit (arbitrary unit)
ACN:	Acrylnitril
AllCN:	Allylcyanid
Alox:	Aluminiumoxid
Anal. ber.:	Analyse berechnet
ATS:	Allyltrimethylsilan
CB:	Carbon Black
CNT:	Carbon Nanotube
CPO:	Kupferphthalocyanin
Cu:	Kupfer
DEA:	Dielektrischer Elastomer Aktuator
DP:	Polymerisationsgrad (degree of polymerization)
DRS:	Dielektrische Relaxationsspektroskopie
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
EAP:	Elektroaktive Polymere
EE:	Essigester
EtOH:	Ethanol
FPDMS:	Fluorsilikone
FTIR:	Fourier-Transformations-Infrarot
GPC:	Gel-Permeations-Chromatographie
Hex:	Hexan
HMS:	(Dimethylsiloxan-)Methylhydrosiloxan-(Co)Polymer

Abkürzungsverzeichnis

HMTS:	1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan
IPMC:	Ionische Polymer-Metallkomposite
Kat:	Katalysator
LC:	Flüssigkristall (liquid crystal)
Lit:	Literatur(-stelle)
MeHSiO:	Methylhydrosiloxan-Einheit
MeOH:	Methanol
NBR:	Nitril-Butadien-Kautschuk
NMR:	Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
P3HT:	Poly(3-hexylthiophen)
PAC:	Polyacrylat
PANI:	Polyanilin
PDMS:	Polydimethylsiloxan
PE:	Petrolether
PET:	Polyethylenterephthalat
PMMA:	Polymethylmethacrylat
PMN-PT:	Bleimagnesiumniobat-Bleititanat
Pt:	Platin
PUR:	Polyurethan
PVDF:	Polyvinylidenfluorid
SEBS:	Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol Triblockcopolymer
TBDMAS:	Tert.-Butyldimethylallyloxysilan
TCNE:	Tetracyanoethylen
TGA:	Thermogravimetrische Analyse
THF:	Tetrahydrofuran
TPU:	Thermoplastisches Polyurethan

1. Einleitung

Wirken elektrostatische Kräfte auf ein Elastomer, so führt dies zu Aktuation.

Diese Erkenntnis gewann bereits Wilhelm Conrad Röntgen in einem Experiment, welches er 1876 durchführte und 1880 in einer Publikation darstellte [1]. Er lud ein mit Gewichten behangenes Kautschukband elektrisch auf und konnte in Folge der Aufladung beobachten, dass sich das Band ausdehnte. Dies wird allgemein als der erste Dielektrische Elastomeraktuator (DEA) angesehen. Im einfachsten Aufbau ist der DEA ein dehnbarer Plattenkondensator. Er besteht aus einem Elastomer, welches sich zwischen zwei flexiblen Elektroden befindet. Wird der Kondensator geladen, ziehen sich die Ladungen auf den Elektroden elektrostatisch an. Hierdurch wird der Kondensator in z-Richtung zusammengedrückt und dehnt sich wegen der Inkompressibilität des Materials, dementsprechend in der x-,y-Ebene aus. Die mechanische Spannung, welche durch die geladenen Elektroden auf den Elastomer wirkt, wird Maxwell-Spannung genannt. Eine schematische Darstellung der Aktuationsbewegung ist in Abbildung 1.1 gegeben.

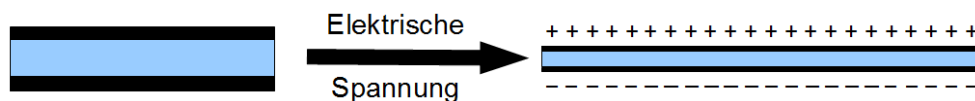


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Aktuationsbewegung eines Dielektrischen Elastomer Aktuators.

Trotz dieses simplen Aufbaus wurde die DEA-Technologie erst in den 1990er Jahren etabliert (vgl. [2]). Schon Jahre vorher wurden elektroaktive Polymere entwickelt, deren Aktuation vorwiegend durch piezoelektrische oder elektrostriktive¹ Effekte hervorgerufen wird. Bei manchen dieser Polymere wurden Bewegungen durch die Maxwell-Spannung beobachtet, die allerdings als Nebeneffekt aufgefasst wurden. Als erkannt wurde, dass sich nahezu alle isolierenden Elastomere durch Maxwell-Spannung verformen lassen, vergrößerte sich das Interesse an DEAs erheblich. Nach einigen Vorarbeiten, führten vor

¹Elektrostriktion beschreibt die Bewegung von Molekülgruppen innerhalb eines Polymers, die durch das Anlegen einer Spannung verursacht wird. Konkretere Beschreibungen verschiedener Materialien werden in Kapitel 2.3.1 gegeben.

1. Einleitung

allein die Arbeiten der Forschungsgruppe um Ronald Pelrine zu beeindruckenden Ergebnissen. Die Autoren konnten in mehreren Veröffentlichungen zeigen, dass mit einfachen, kommerziell erhältlichen Elastomeren enorme Aktuationsdehnungen von mehr als 100 %, bis zu einem Maximum von 380 % erreichbar sind [3, 4].

DEAs werden häufig als künstliche Muskeln bezeichnet, die allerdings aus heutiger Sicht, um Irrtümer zu vermeiden, für die Robotertechnik und nicht für die Implantation in menschliche Organismen vorgesehen sind. Vergleicht man verschiedene Eigenschaften von DEAs und natürlichen Muskeln, können jedoch viele gemeinsame Eigenschaften festgestellt werden [5]. So sind DEAs in der Lage vergleichbare Aktuationsdehnungen und ähnliche Aktuationsgeschwindigkeiten zu erreichen. Außerdem haben die Polymere die Elastizität von Muskeln und können entsprechende Kräfte übertragen. Somit sind DEAs die Materialklasse, welche am ehesten das Potential hat, natürliche Muskeln zu imitieren.

Auf der Suche nach technologischen Anwendungen, wurden bereits eine Vielzahl Demonstratoren für ganz unterschiedliche Bereiche entwickelt. So haben verschiedene Arbeitsgruppen Bauteile entworfen, die mit Hilfe von DEAs biomimetrische Bewegungen vollziehen können. Es wurden beispielsweise Bewegungen von Insektenbeinen bei kleinen Robotern [6], von einer Fischflosse bei einem Luftschiff [7] oder von einem Regenwurm [8] kopiert. Verschiedene menschliche Muskeln konnten ebenfalls imitiert werden [9], was letztendlich zum Bau eines Roboters führte, der in der Lage ist, mit dem menschlichen Muskel im Armdrücken zu konkurrieren [10]. Beispiele für DEAs in medizinischen Anwendungen sind steuerbare Endoskope [11], künstliche Harnröhrenverschlüsse [12], oder bewegliche Katheter [13].

DEAs werden für haptische Anwendungen, wie Blindendisplays [14] oder vibrotaktile Displays [15] verwendet. Einige kommerzielle Produkte im Bereich der Spielindustrie existieren, wie beispielsweise die Vivitouch-Technologie von Bayer für Mobiltelefone. Hier werden durch DEAs passende Vibrationen für die jeweilige Applikation verursacht, die für ein realistischeres Spielgefühl sorgen sollen [16].

Einige optische Komponenten auf DEA-Basis wurden hergestellt, wie Justiereinheiten für optische Fasern [17] oder einen Laser mit variabler Wellenlänge [18]. Die Firma Optotune bietet ein Bauteil zur Reduktion von Speckles als kommerzielles Produkt an [19]. In Abbildung 1.2 ist ein vom Fraunhofer IZM² entwickelter Demonstrator eines justierbaren Strahlteilers auf DEA-Basis zu sehen. Die DEAs hierfür basieren auf den Silikonelastomeren, die in der vorliegenden Arbeit entwickelt wurden.

²Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration

1. Einleitung

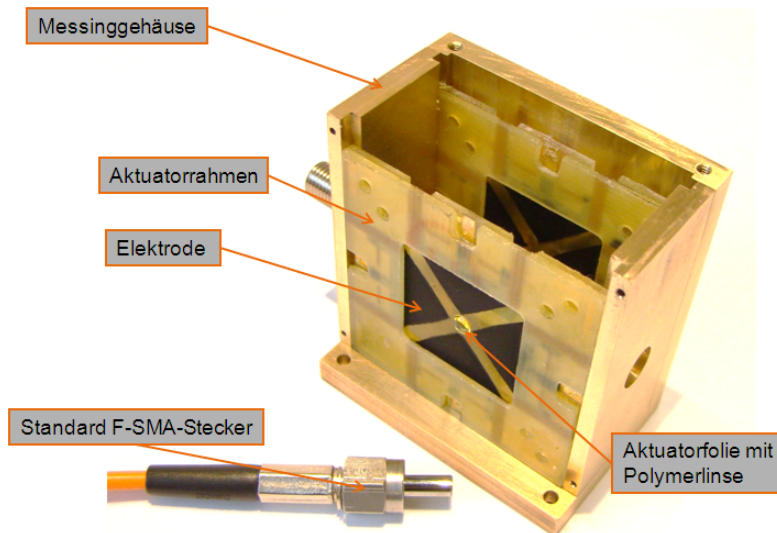


Abbildung 1.2.: Justierbarer Strahlteiler, der auf Basis von zwei DEAs aufgebaut ist³. Die DEAs sind jeweils mit einer bikonvexen Linse versehen und können bei Anlegen einer Spannung sub-mikrometergenau positioniert werden. Mit der ersten Linse kann ein einfallender Laserstrahl passend auf einen Strahlteiler gelenkt werden, der sich zwischen den zwei DEAs befindet. Hierdurch können unterschiedliche Teilungsverhältnisse des Strahls eingestellt werden. Durch den zweiten DEA ist eine optimale Auskopplung des Teilstrahls gegeben, welcher den Teiler passiert.

Andere Entwicklungen, welche die Vielseitigkeit dieser Technologie zeigen, zielen darauf ab, Energie aus DEAs zu gewinnen. Um einen DEA dementsprechend zu nutzen, wird ein ungeladener Kondensator mechanisch komprimiert und in diesem Zustand geladen. Löst man den Druck von dem Kondensator, relaxiert er und die elektrische Spannung erhöht sich. Im momentanen Fokus steht besonders die Energiegewinnung aus Wellenbewegungen. Die Firma SRI International stellte eine Boje vor, welche durch die Verwendung von DEAs Strom erzeugen kann [20]. Die Möglichkeit ganze Kraftwerke zu bauen, stellte die Firma „SBM Offshore“ vor. Sie entwickelten flexible Ringgeneratoren auf DEA-Basis, die an einem langen Schlauch befestigt sind. Der Schlauch überträgt die Wellenbewegungen auf die Ringe, die hierdurch elektrische Energie erzeugen [21]. Für den menschlichen Anwender können die Materialien in Schuhe integriert werden, so dass durch Laufbewegungen Strom erzeugt wird [22]. Durch die enorme Bandbreite der neuen Technologie interessieren sich zunehmend auch große Elektronikkonzerne für Anwendungen der DEAs, z.B. zur Steuerung von Ventilen oder für elektrische Schalter und Relais⁴.

³Foto freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch das Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, Marcus Heimann.

⁴Entwicklung im Projekt DIELASTAR: www.dielastar.de

1. Einleitung

DEAs sind in vieler Hinsicht vorteilhaft gegenüber anderen Aktuationskonzepten, zu denen beispielsweise kleine Elektromotoren zählen. DEAs sind sehr einfach aufgebaut und können aus preiswerten Komponenten gefertigt werden. Sie haben keine beweglichen Einzelteile, die verschleifen können und sind vergleichsweise unempfindlich gegen mechanische Belastungen. Zusätzlich haben sie sehr geringes Gewicht und aktuieren geräuschlos. Man kann die Deformation mikrometergenau über die Spannung steuern, was ein sehr präzises Bauteil zur Folge hat. Wenn ein DEA aktuiert wurde, ist der Energieverbrauch minimal, um den Aktuator in Position zu halten. So geht die elektrische Energie des Kondensators hauptsächlich durch Leckströme verloren.

Den größten Nachteil der DEAs stellt die hohe Betriebsspannung dar, welche typischerweise im Kilovolt-Bereich liegt. Dies hat mehrere Konsequenzen, die für eine weite Implementierung der Technologie hinderlich sind. So ist die Handhabung entsprechender Geräte für Endanwender unsicher und die benötigte Elektronik zur Zeit teuer. Zusätzlich können die hohen Spannungen zur Zerstörung des verwendeten Materials führen. Aus diesen Gründen ist eine Verminderung der Betriebsspannung U zwingend erforderlich. Um die Parameter abzuschätzen, mit denen eine Spannungsreduzierung zu realisieren ist, kann die elementare Gleichung zur Bestimmung der Aktuationsdehnung s_z verwendet werden (Kapitel 2.3.2).

$$s_z = \frac{\varepsilon}{Y} \left(\frac{U}{z} \right)^2 \quad (1.1)$$

Aus diesem Zusammenhang können drei Größen entnommen werden: die Permittivität ε , der Young-Modul Y und die Schichtdicke z . Im Fall von DEAs führt eine Steigerung der dielektrischen Eigenschaften, zu denen die Permittivität zählt und eine Senkung der Steifigkeit, die durch den Young-Modul gegeben ist, zu einer Verminderung der elektrischen Spannung, mit der die gewünschte Dehnung s_z erreicht wird. Die Größen ε und Y werden über die verwendeten Elastomermaterialien definiert, während die Schichtdicke hauptsächlich von der Prozessierung abhängig ist. Um Betriebsspannungen zu senken, wurden bisher vor allem anorganische Partikel in das Polymer eingebracht. Dieser Prozess ist oft mit sehr aufwendigen Mischvorgängen und inhomogenen Verteilungen der Füllstoffe im Material verbunden. Zusätzlich tritt häufig eine Versteifung des Elastomers auf.

1. Einleitung

Es ist daher Anliegen dieser Arbeit zu zeigen, dass es möglich ist, die Betriebsspannung der DEAs deutlich abzusenken, indem Elastomere auf molekularer Ebene chemisch modifiziert werden. Hierzu werden organische Dipole kovalent in die Elastomerstruktur eingebaut, so dass ihre Permittivität deutlich erhöht werden kann.

Hierfür wird der bisherige theoretische Kenntnisstand zu DEAs unter besonderer Berücksichtigung der eingesetzten Elastomermaterialien zusammengefasst. Im Ergebnisteil werden verschiedene Konzepte entwickelt, um entsprechende Dipole in Elastomere zu integrieren. Diese Verfahren werden anhand verschiedener Silikone getestet, dessen mechanische und elektrische Eigenschaften genau charakterisiert werden. Zusätzlich werden aus den hergestellten Materialien Aktuatoren gefertigt und die Aktuationsleistung entsprechender Bauteile validiert. Schließlich werden die verschiedenen Silikone, unter denen sich auch technische Silikonprodukte befinden, miteinander verglichen.

2. Theorie

2.1. Materie in elektrischen Feldern

In diesem Kapitel wird das Verhalten von Molekülen und Atomen in einem elektrischen Feld betrachtet, um darauf aufbauend die elektrischen Eigenschaften der DEAs abzuleiten. Hierzu sind grundlegende Aspekte zu Kondensatoren unter Gleich- und Wechselspannung notwendig, inklusive einer Betrachtung von Fehlmechanismen der Bauteile.

2.1.1. Elektrische Eigenschaften organischer Dipole

Mit dem Ziel einer Materialverbesserung für DEA-Anwendungen werden in dieser Arbeit organische Dipole in Polymernetzwerke eingebaut. Ein elektrischer Dipol bezeichnet eine Verbindung, bei der zwei entgegengesetzte elektrische Ladungsschwerpunkte ($+q$, $-q$) in einem bestimmten Abstand l voneinander vorliegen. Der Vektor zwischen den beiden Ladungen wird als Dipolmoment $\vec{\mu}$ bezeichnet und gibt die Stärke des Dipols wieder ($\mu = q \cdot l$), die meistens in Debye¹ angegeben wird. Polare Moleküle haben ein permanentes Dipolmoment, wobei die einzelnen Ladungen über kovalente Bindungen starr voneinander getrennt sind und der Schwerpunkt der entsprechenden Ladungen nicht zusammenfällt. Aus Tabellenwerken können sowohl Bindungs- als auch Gruppendifolmomente entnommen werden [23, 24, 25]. Beispiele für Gruppendifolmomente μ_{Gr} in aromatischen Systemen sind in Tabelle 2.1 gegeben. Eine Möglichkeit zur Abschätzung des Gesamtdipolmoments substituierter Aromaten besteht darin, die tabellarischen Gruppendifolmomente vektoriell entsprechend der chemischen Struktur zu addieren. Für ein zweifach substituiertes Benzol ist die Vektorsumme in Gleichung 2.1 gegeben. Der Winkel θ zwischen zwei Gruppendifolmomenten μ_1, μ_2 entspricht hierbei $\theta = 60^\circ, 120^\circ$ oder 180° , im Fall einer *ortho*, *meta* oder *para*-Substitution. Die gezeigten Gruppendifolmomente wurden experimentell bestimmt und haben eine festgelegte Richtung. Ein positives Vorzeichen bedeutet, dass der Vektor in Richtung des Rings gerichtet ist.

¹Debye [D]: $3,336 \cdot 10^{-30}$ C·m

2. Theorie

Tabelle 2.1.: Literaturbekannte Dipolmomente μ_{Gr} verschiedener Gruppen.

Gruppe	μ_{Gr} [D]	Gruppe	μ_{Gr} [D]
Ar-NO ₂	-4,13	Ar-H	0,00
Ar-CN	-4,08	Ar-Me	+0,40
Ar-CF ₃	-2,61	Ar-NH ₂	+1,53
Ar-Cl	-1,59	Ar-NMe ₂	+1,61

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta \quad (2.1)$$

Die Richtung und Stärke der Dipolmomente werden vor allem durch mesomere Effekte beeinflusst [26], die in delokalisierten π -Elektronensystemen auftreten. Bestimmte funktionelle Gruppen haben die Möglichkeit, freie Elektronenpaare an ein π -konjugiertes Elektronensystem abzugeben. Sie haben einen positiven mesomeren Effekt und sind Donor-Gruppen (z.B. -NH₂, -OH), deren Dipolvektor ein positives Vorzeichen besitzt. Im Gegensatz hierzu können Akzeptor-Gruppen (z.B. -NO₂, -CN) freie Elektronenpaare aus dem π -System aufnehmen und haben demnach einen negativen mesomeren Effekt sowie ein entsprechendes Dipolmoment mit negativen Vorzeichen. Zusätzlich sind induktive Effekte zu berücksichtigen, welche die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten in σ -Bindungen durch Elektronegativitätsdifferenzen der Bindungsatome beschreiben. Bei stark elektronegativen Atomen, wie Halogenen, hat das Dipolmoment trotz des mesomeren Effektes ein negatives Vorzeichen. Befinden sich zwei Substituenten mit gleicher Richtung in *para*-Stellung zueinander, sinkt das Gesamtdipolmoment, während es in *ortho*-Position steigt. In Abbildung 2.1 sind die Strukturen von 2- und 4-Chlornitrobenzol, sowie 2- und 4-Nitroanilin gezeigt. Zusätzlich werden die nach Gleichung 2.1 berechneten Dipolmomente mit Werten aus der Literatur [27] verglichen.

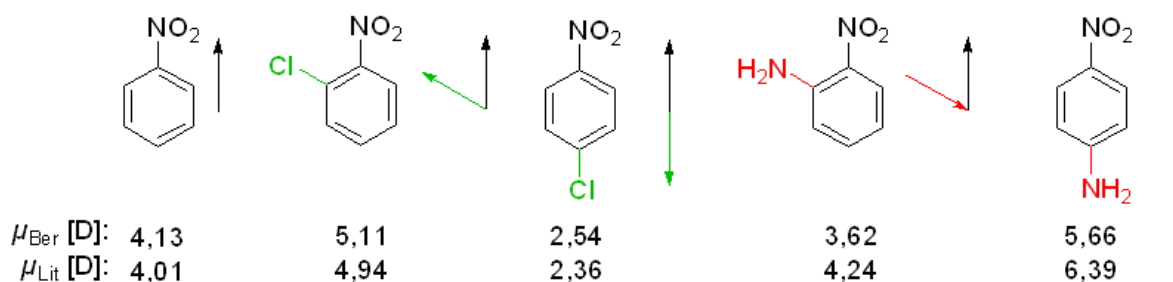


Abbildung 2.1.: Strukturen von verschiedenen substituierten Nitroderivaten in *ortho*- und *para*-Stellung. Die Vektoren der einzelnen Gruppen sind rechts daneben gezeigt. Es ist jeweils ein Beispiel für eine Gruppe gezeigt, dessen Dipolmomentvektor das selbe Vorzeichen (grün) oder das entgegengesetzte Vorzeichen (rot) des Vektors der Nitrogruppe hat. Zusätzlich befinden sich die berechneten Dipolmomente μ_{Ber} sowie literaturbekannte Dipolmomente μ_{Lit} [27] unterhalb der Struktur.

2. Theorie

Die berechneten Werte der Chlornitrobenzole stimmen gut mit den Literaturangaben überein. Zwischen den berechneten Werten und Literaturangaben der Nitroaniline werden Abweichungen festgestellt. Trotz dieser Unterschiede ist diese Methode gut geeignet, um die Stärke von Donor- bzw. Akzeptorgruppen sowie deren Anordnung im Ring (*ortho*- oder *para*-Stellung) zueinander abzuschätzen. Werden genaue Werte benötigt, können Dipolmomente mit Computersimulationen berechnet werden.

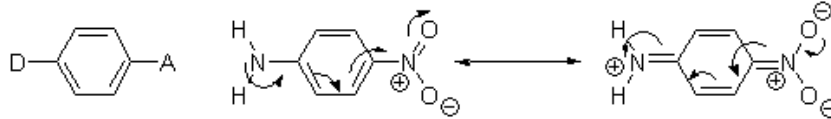


Abbildung 2.2.: Die allgemeine Struktur von push-pull Dipolen (links) und Darstellung des Hyperpolarisierbarkeits-Effektes (rechts) für 4-Nitroanilin.

Es ist festzustellen, dass Aromaten besonders polar sind, wenn eine Donor- und Akzeptorgruppe in *para*-Stellung zueinander stehen. In solchen Verbindungen kann es dazu kommen, dass freie Elektronenpaare des Donors über das Ringsystem zum Akzeptor geschoben werden. In Abbildung 2.2 ist zu sehen, wie durch diese Verschiebung eine mesomere Grenzstruktur entsteht, die tendenziell ein besonders hohes Dipolmoment aufweist. Die Dipole werden push-pull Dipole genannt und weisen eine hohe Polarisierbarkeit auf. Der push-pull-Effekt wird als Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet und entsprechende Chromophore finden vor allem in der nicht-linearen Optik Anwendung [28, 29].

2.1.2. Makroskopische Betrachtung von Kondensatoren

Der DEA ist in der einfachsten Form ein dehnbare Plattenkondensator, dessen elektrische Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden. Er besteht aus zwei leitfähigen Elektroden, zwischen denen sich ein isolierender Stoff, das Dielektrikum, befindet. Wird eine Gleichspannung an einen Plattenkondensator angelegt, so laden sich dessen zwei Platten der Fläche A mit entgegengesetzten Ladungen Q auf. Die Platten haben die Flächenladungsdichte σ .

$$\sigma = \frac{Q}{A} \quad (2.2)$$

Die Dicke des Kondensators ist weitaus kleiner als dessen Fläche, so dass ein homogenes elektrisches Feld zwischen den Platten erzeugt wird. Der Betrag der elektrischen Feldstärke E entspricht hierbei dem Koeffizienten aus anliegender Spannung U und Schichtdicke z .

2. Theorie

$$E = \frac{U}{z} \quad (2.3)$$

Die elektrische Feldstärke \vec{E} ist eine vektorielle Größe, die in z-Richtung gerichtet ist. Je mehr Spannung anliegt, desto höher wird die Flächenladungsdichte der Kondensatorplatten und desto stärker wird das elektrische Feld. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Ladung ist die Kapazität C . Kapazität und Spannung bestimmen die Menge an elektrischer Energie W_{EL} , die in einem Kondensator gespeichert wird.

$$Q = C \cdot U \quad (2.4)$$

$$W_{EL} = \frac{1}{2}CU^2 \quad (2.5)$$

Die Kapazität eines Plattenkondensators wird unter anderem über dessen Geometrie (Fläche A , Schichtdicke z) und dessen Permittivität ε gegeben, die das Produkt aus elektrischer Feldkonstante² ε_0 und relativer Permittivität ε_r ist.

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{z} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \frac{A}{z} \quad (2.6)$$

Die relative Permittivität, oder Dielektrizitätskonstante, ist eine Materialkonstante des Dielektrikums. Befindet sich zwischen den Kondensatorplatten ein Vakuum, so ist sie per Definition eins. Ersetzt man nun den luftleeren Raum durch Materie, so steigt die Kapazität des Kondensators um den Wert ε_r . Bei konstanter Ladung des Kondensators sinkt hierdurch die Spannung zwischen den Platten. Alternativ werden bei einer konstanten äußeren Spannung mehr Ladungen auf die Kondensatorplatten gebracht, um das Feld aufrecht zu erhalten. Unterschiedliche Materialien haben ganz verschiedene Permittivitäten, wie in Tabelle 2.2 gezeigt wird.

Die Permittivität hängt eng mit der elektrischen Polarisierung \vec{P} des Materials zusammen.

$$\vec{P} = (1 - \varepsilon_r) \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (2.7)$$

Die elektrische Polarisierung bezeichnet eine Ladungsverschiebung in einem Dielektrikum, die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufen wird. Sie ist entgegen den elektrischen Feldlinien gerichtet und schwächt das äußere Feld.

²Elektrische Feldkonstante $\varepsilon_0 = 8,856 \cdot 10^{-30} \text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$

Tabelle 2.2.: Größenordnung der Permittivitäten unterschiedlicher Materialien. Die Werte dienen als Orientierung und gelten für eine Vielzahl Materialien aus der jeweiligen Kategorie. Hierbei sind Ausnahmen möglich.

Materialien	Größenordnung von ϵ_r
Gase	≈ 1
Polymere	1 – 10
unpolare bis mittelpolare Moleküle	1 – 10
mittelpolare bis polare Moleküle	10 – 100
Salze	3 – 40
Metalloxide	10 – 100
Hochpermittive Keramiken	200 – 20000

\vec{P} ist eine makroskopische Größe, welche die Polarisierungseffekte zusammenfasst, die auf mikroskopischer Ebene stattfinden. Die Polarisierung kann berechnet werden, wenn die Dipoldichte N_i , also die Zahl an Dipolmolekülen in einem spezifischen Volumen, und die entsprechenden Dipolmomente p_i , die durch das elektrische Feld hervorgerufen werden, bekannt sind.

$$\vec{P} = \sum N_i \cdot \vec{p}_i \quad (2.8)$$

Dipolmomente werden induziert, indem sich permanente Dipole entlang der elektrischen Feldlinien orientieren und in der Materie Elektronen und Kationen relativ zueinander verschoben werden. Die Effekte werden detailliert im folgenden Abschnitt erklärt.

2.1.3. Polarisationsarten

Befindet sich Materie innerhalb von elektrischen Feldern, kommt es zu Wechselwirkungen mit den elektrischen Ladungen des Stoffes. Das Feld führt zu einer Verschiebung von Ladungen, wobei negativ geladene Elemente (Elektronen, Anionen, Gruppen mit negativer Teilladung) in Richtung des positiven Ladungsträgers verschoben werden und positiv geladene Elemente (Atomkerne, Kationen, Gruppen mit positiver Teilladung) zum negativ geladenen Ladungsträger. Hierdurch baut sich in der Materie ein elektrisches Feld auf, das dem äußeren Feld entgegengesetzt ist, es also schwächt. Diese Ladungsverschiebung nennt man Polarisierung und es finden verschiedene Mechanismen statt, die in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt sind und von der Struktur des jeweiligen Materials abhängig sind. Für jede Polarisationsart wird ein bestimmtes Dipolmoment \vec{p}_i induziert, das proportional zur lokalen elektrischen Feldstärke \vec{E}_{Loc} ist.

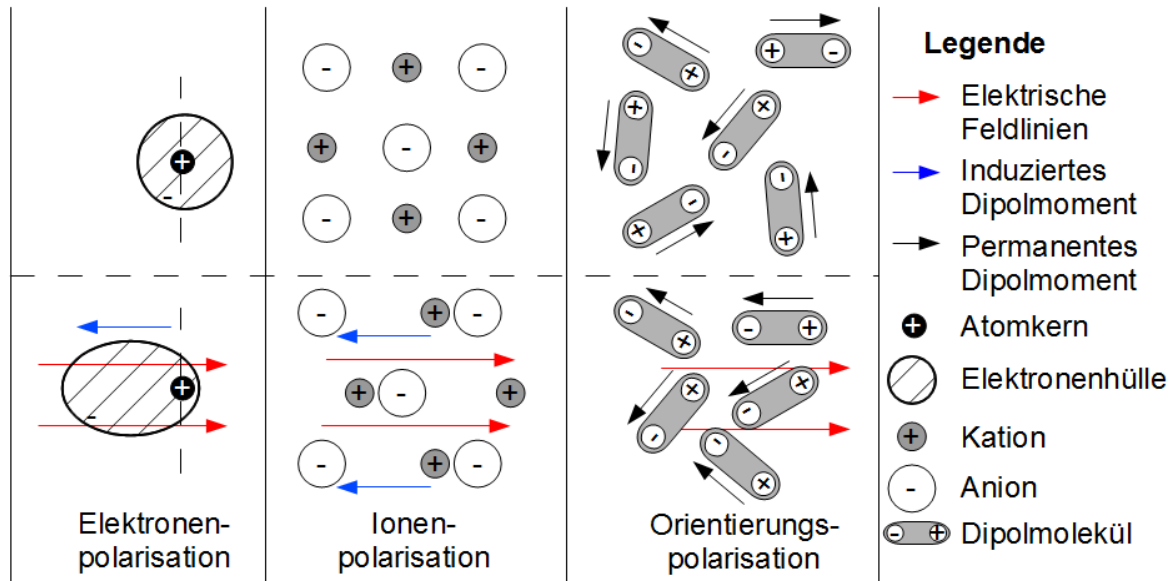


Abbildung 2.3.: Gängige Polarisationsarten von Materie im elektrischen Feld.

Dieses Feld wirkt real auf die Teilchen und entspricht in kondensierter Materie nicht der äußeren Feldstärke.

$$\vec{p}_i = \alpha_i \cdot \vec{E}_{Loc} \quad (2.9)$$

Der Proportionalitätsfaktor α_i wird Polarisierbarkeit genannt und ist ein Maß dafür, wie einfach die verschiedenen Polarisationsprozesse ablaufen. Üblicherweise werden die Polarisierbarkeiten nicht direkt angegeben. Vielmehr werden Permittivitäten, oder im Fall organischer Moleküle, Dipolmomente genutzt. Eine Näherung, um Polarisierbarkeiten und Permittivitäten ineinander umzurechnen, wird über die Debye-Gleichung gegeben.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3 \cdot \epsilon_0} \frac{N_A \cdot \rho}{M} (\alpha') \quad (2.10)$$

Hierbei ist α' die Summe aus den Polarisierbarkeiten aller Mechanismen ($\alpha' = \sum \alpha_i$). Der Koeffizient aus Avogadro-Zahl N_A , der Dichte ρ des Materials und dessen Molmasse M gibt die Teilchen- bzw. Dipoldichte wieder.

Verschiebungspolarisation

Bei der Verschiebungspolarisation werden Elektronen relativ zum Atomkern zueinander in Richtung der jeweils gegenteilig geladenen Elektrode verschoben. Man unterscheidet zwischen der Elektronenpolarisation, die sich lediglich auf Elektronen bezieht und der

2. Theorie

Ionenpolarisation, bei der Atomkerne bzw. Kationen und Anionen verschoben werden. Die Kraft, mit der das Feld die Ladungen verschiebt, steht im Gleichgewicht mit der anziehenden Kraft zwischen Kern und Elektronen bzw. der bindenden Kraft zwischen Anionen und Kationen. Ein solches System kann durch eine Feder modelliert werden, die durch die Kraft des externen Feldes ausgelenkt wird. Diese modellierte Feder hat ebenfalls eine bestimmte Rückstellkraft, die gegen die Auslenkung wirkt. Durch das Gleichsetzen der Kräfte kann zunächst die Verschiebung berechnet werden, woraus das induzierte Dipolmoment und die Polarisierbarkeit abgeleitet werden.

Bei der Elektronenpolarisation werden Elektronenwolken relativ zum Atomkern verschoben. Alle Stoffe lassen sich auf diese Weise polarisieren, wobei der Effekt je nach Material unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Für Atome mit sphärischer Struktur kann die Polarisierbarkeit über den Atomradius R mit der elektrischen Feldkonstante ε_0 bestimmt werden.

$$\alpha = 4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot R^3 \quad (2.11)$$

Liegen Moleküle mit delokalisiertem π -Elektronensystem vor, können enorme Polarisierbarkeiten erreicht werden. Besonders in konjugierten Polymeren können Elektronen einfach über eine große Distanz verschoben werden. Aufgrund der weiten Delokalisierbarkeit in solchen Strukturen wurde der Begriff „nomadische Polarisation“ geprägt und die resultierenden Dielektrizitätskonstanten können bis zu $\varepsilon_r = 10^6$ betragen [30]. Bei Metallen spricht man nicht von Polarisierbarkeit, sondern von Influenz. Die frei beweglichen Elektronen des Metalls werden in Richtung des positiven Ladungsträgers verschoben, während die relativ schweren Atomkerne stationär bleiben. Hierdurch entsteht im Inneren des Metalls ein Feld, das genauso stark ist wie das äußere Feld. Beide Felder kompensieren sich, wodurch das Innere des Metalls feldfrei wird.

Die zweite Art der Verschiebungspolarisation wird Ionenpolarisation genannt. In allen Materialien werden Atomkerne in Richtung des negativen externen Ladungsträgers verschoben, allerdings ist diese Form der Polarisierbarkeit im Vergleich zur Elektronenverschiebung in nicht-ionischen Stoffen vernachlässigbar klein. In ionischen Materialien hingegen werden durch diesen Mechanismus hohe Polarisationswerte erreicht. So sind die Vektoren zwischen Kationen und Anionen in Kristallen gleich groß, wenn kein Feld anliegt. Alle Dipolmomente sind zunächst gleich groß und heben sich auf. Bei Anlegen ei-

2. Theorie

nes Feldes werden die Kationen und Anionen jeweils gegeneinander verschoben, wodurch sich die Dipolvektoren ebenfalls ändern. Die Polarisierbarkeit wird über die Ionenladung q , den Ion-Ion-Abstand im Gleichgewicht d_0 und die Härte des Materials, parametrisiert über den Young-Modul Y , abgeschätzt.

$$\alpha = \frac{q^2}{d_0 \cdot Y} \quad (2.12)$$

Vergleicht man die Permittivitäten unterschiedlicher Metalloxide und Salze erhält man für die meisten Stoffe Werte im Bereich von $\epsilon_r = 5 - 50$. Einer der höchsten Permittivitätswerte für diese Polarisationsart wird in Titandioxid gemessen ($\epsilon_r = 86$ [31]). Es wird ersichtlich, dass durch ionische Polarisierung hohe Permittivitäten erreicht werden können.

Orientierungspolarisation

Dipole sind in kondensierter Materie zufällig angeordnet. Würde man die Dipolmomente aller Moleküle addieren, so wäre das Ergebnis null. Befinden sich die Dipole allerdings in einem elektrischen Feld, orientieren sie sich in Richtung der Feldlinien. Hierbei ist es für ein Dipolmolekül energetisch am günstigsten, wenn er sich parallel zum Feld ausrichten könnte. Dies geschieht nur eingeschränkt, da die Brownsche Molekularbewegung der Dipolorientierung entgegenwirkt. Durch die Wärmebewegung kollidieren Teilchen, wodurch die Orientierung des Dipols gestört wird. Die Polarisierbarkeit ist von dem Dipolmoment des Moleküls und dessen thermischer Energie abhängig, welche aus der Boltzmann-Konstanten k_B und der Temperatur T zusammengesetzt ist.

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3k_B T} \quad (2.13)$$

Zusätzlich hat das Medium, in welchem sich der Dipol befindet, einen Einfluss auf die Polarisierung. Nur in der Gasphase oder in Flüssigkeiten kann ein Dipol relativ frei rotieren [32]. In Polymeren ist die Orientierung von Dipolen von mehreren Faktoren abhängig. Neben der Temperatur hat die Kristallinität bzw. Viskosität des Polymers einen hohen Einfluss. In kristallinen oder glasartig erstarrten Polymeren kommt die Dipolbewegung zum Erliegen und es findet keine Dipolorientierung mehr statt. Zusätzlich spielt das Volumen des Dipolmoleküls und die Anbindung (Haupt- oder Seitenkette) eine Rolle [33]. Allgemein kann festgestellt werden, dass je höher die Freiheitsgrade der Bewegung eines Dipolmoleküls sind, desto höher ist die entsprechende Polarisierung durch äußere Felder.

2.1.4. Kondensator im elektrischen Wechselfeld

Die bisherigen Betrachtungen des Kondensators galten generell für statische elektrische Felder. Wird an den Kondensator ein elektrisches Wechselfeld mit der Frequenz f bzw. Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ angelegt, so hat dies Auswirkungen auf die Permittivität. In alternierenden Feldern wird die Permittivität ε_r eine komplexe Größe mit dem Realteil $\varepsilon'(\omega)$ und Imaginärteil $i\varepsilon''(\omega)$.

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

Die Gleichung wird komplexe dielektrische Funktion genannt. Der Realteil ist ein Wert für die gespeicherte Energie im System und der bisher verwendeten Permittivität gleich, während der Imaginärteil den dielektrischen Verlust wiedergibt, der sich unter anderem in Wärmeverlusten bemerkbar macht. Bei idealen Kondensatoren im Wechselfeld sind Spannung U und Strom I um einen Winkel $\phi = 90^\circ$ phasenverschoben. Durch die Verluste kommt es zu einer Abweichung des idealen Verhaltens und der Phasenwinkel ändert sich mit dem Verlustwinkel δ zu $\phi = 90^\circ - \delta$. Meistens wird der Tangens des Winkels δ ($\tan\delta$) angegeben, der sich aus Real- und Imaginärteil der Permittivität zusammensetzt. Tendiert δ gegen null, liegen hohe kapazitive Anteile im Bauteil vor, wohingegen bei hohen Verlustwinkeln, die gegen 90° streben, hohe Leitfähigkeiten im Bauteil zu verzeichnen sind.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (2.15)$$

Die Polarisationsprozesse in Dielektrika sind allgemein frequenzabhängig. In einem Wechselfeld kommt es zu Oszillationen der Elektronen bzw. Ionen, für die ein Resonanzfall bei Frequenzen von $10^{14} - 10^{15}$ Hz für Elektronen bzw. $10^{12} - 10^{13}$ Hz für Ionen auftritt. Bei höheren Frequenzen sind entsprechende Elementarteilchen nicht mehr befähigt dem Feld zu folgen und der Beitrag der Verschiebungspolarisation fällt weg. Dipole in einem Material sind träge, weswegen deren Orientierung verzögert stattfindet. Der typische Frequenzbereich für die Dipolorientierung liegt bei $10^4 - 10^6$ Hz.

Betrachtet man heterogene Dielektrika kann es zu einem enormen Anstieg der gemessenen Permittivität unterhalb von 10^3 Hz kommen. Der Grund hierfür ist in der Diffusion von freibeweglichen Ionen zu sehen, die durch Verunreinigungen, absorbiertes Wasser, Defekte usw. in das Material gelangen können. Die Ionen sammeln sich zunächst an der Grenzfläche zwischen entsprechender Fehlstelle und Matrix, woraufhin die Ionen zu der

2. Theorie

entsprechenden Elektrode diffundieren. Der Prozess wird als Leitfähigkeit bzw. Strom wahrgenommen und stellt eine extrinsische Messgröße dar. Das entsprechende Verhalten wird in der Literatur unter den Begriffen „low-frequency dispersion“ [34], „Maxwell-Wagner-Polarisation“ [35] und „Elektrodenpolarisation“ [36] thematisiert. Die so gemessenen Permittivitäten geben zwar hohe Messergebnisse bei niedrigen Frequenzen, führen aber zu irreführenden Ergebnissen [37]. Durch die Ansammlung von Ionen an den Elektroden bildet sich eine Raumladungszone zwischen Elektrode und Probe aus. Diese Zone hat eine Breite von unter $1 \mu\text{m}$, ist also vernachlässigbar gegenüber der Schichtdicke des Kondensators. Die Ionen bleiben elektrochemisch unverändert, so dass die Raumladungszone das Feld, das auf die Probe wirkt, schwächt. Außerdem werden die Kationen durch zusätzliche Elektronen auf der Elektrode kompensiert, wodurch es zu einem Kapazitätsanstieg, also zu einer Permittivitätserhöhung kommt. Eine schematische Darstellung des Vorgangs ist in Abbildung 2.4 gegeben.

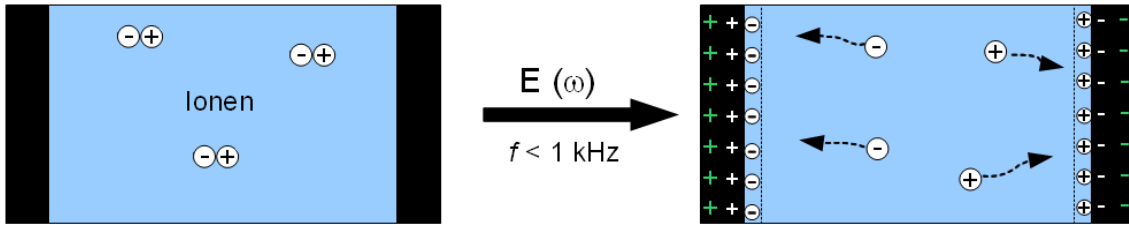


Abbildung 2.4.: Polarisation der Elektroden bei niedrigen Frequenzen durch Ionen im Material. Hierbei diffundieren Kationen und Anionen zu der jeweilig gegenteilig geladenen Elektrode. Hierdurch werden zusätzliche Ladungen (weiss) auf den Kondensatorplatten erzeugt, welche die Ionen kompensieren. Die Ladungen, die effektiv auf das Dielektrikum wirken (grün), ändern sich durch die Ionenwanderung nicht.

Eine Methode die komplexe Permittivität zu messen, stellt die dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) dar [38]. Eine Probe wird einem zeitabhängigen elektrischen Feld ausgesetzt, dessen Frequenz weite Bereiche (mHz bis GHz) umfassen kann. Die dielektrische Funktion wird aus der komplexen Kapazität $C(\omega)$ bei bekannter Leerkapazität C_0 des Kondensators erhalten.

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (2.16)$$

Die entsprechende Kapazität wird dann durch die Admittanz $Y(\omega)$ bzw. Impedanz $Z(\omega)$ erhalten, die aus der Messung des Stromes $I(\omega)$ mit einem entsprechenden Analysator erfasst werden kann.

$$I(\omega) = Y(\omega)U(\omega) \quad (2.17)$$

$$Y(\omega) = i\omega C(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2.18)$$

Der Vorteil der DRS-Messung besteht darin, dass gleichzeitig die Phase, als auch die Intensität des Stroms in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten Feldes erfasst werden können. Hieraus lassen sich Real- und Imaginärteil bei allen Messfrequenzen ableiten. Ein schematisches Messspektrum des Realteils der Permittivität in Abhängigkeit der Messfrequenz ist in Abbildung 2.5 zu finden.

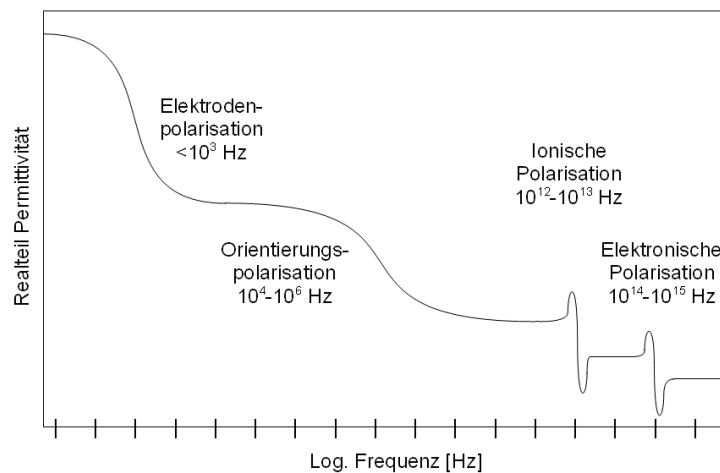


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Realteils der Permittivität in Abhängigkeit zur Frequenz des elektrischen Feldes. Durch die steigende Frequenz fallen nach und nach Polarisationsmechanismen aus.

2.1.5. Elektrischer Durchbruch

Der elektrische Durchbruch (oder Durchschlag) ist ein Fehlmechanismus eines Kondensators und hat im Fall von Festkörpern die Zerstörung des Bauteils zu Folge. Jedes Material hat eine bestimmte Zahl freier Elektronen, die bei starken elektrischen Feldern zur Leitfähigkeit der eigentlich isolierenden Schicht führen. Es kommt dadurch zu einer plötzlichen Entladung, die durch das Dielektrikum führt. Die elektrische Durchbruchfeldstärke E_{BD} gibt die Feldstärke an, bei der das Material versagt.

Man unterscheidet beim Durchschlag in Polymeren zwischen primären und sekundären Effekten [39]. Primäre Effekte sind von den physikalischen Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung des Dielektrikums abhängig. Im Gegensatz hierzu besitzen reale Bau-

2. Theorie

teile immer eine nicht-perfekte Struktur, also inhomogene Schichten, die zu sekundären Durchschlagseffekten führen. Beispiele für Inhomogenitäten sind eingeschlossene Verunreinigungen (z.B. Staub), absorbiertes Wasser oder Fehlstellen im Material.

Jedes feste Dielektrikum wird durch einen elektronischen Durchschlag zerstört. Bei hohen elektrischen Feldstärken werden die freien Elektronen, die im Material vorhanden sind, beschleunigt und kollidieren mit anderen Molekülen oder Atomen. Hat ein Elektron eine höhere Energie als die Ionisierungsenergie des Dielektrikums, werden zusätzliche Elektronen freigesetzt. Der Vorgang wiederholt sich, wodurch eine Elektronenlawine entsteht, die durch das komplette Dielektrikum führt und einen leitfähigen Pfad ausbildet.

Die meisten Bauteile in Hochspannungsanwendungen versagen aufgrund eines thermischen Durchschlags. Eine Probe wird aufgrund dielektrischer Verluste erwärmt und die Temperatur steigt lokal. Ist das Material nicht befähigt genügend Wärme abzuführen, erhöht sich diese Temperatur stetig. Hierdurch steigt die Leitfähigkeit und wird irgendwann so hoch, dass der Durchschlag stattfinden kann.

Ein wichtiger Mechanismus bei der Erforschung von DEAs ist der Durchschlag aufgrund der elektromechanischen Instabilität, der von verschiedenen Autoren untersucht und modelliert wurde [40, 41, 42]. Vor allem weiche Dielektrika werden auf diese Weise zerstört. Im Fall der DEAs kommt es aufgrund des elektrischen Feldes zu einer Deformation und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen elektrostatischem Druck und mechanischer Rückstellkraft des Elastomers ein. Dieses Gleichgewicht kann bis zu einer bestimmten Punkt aufrecht erhalten werden, bis die Feldstärke so hoch ist, dass der Druck der Kondensatorplatten gegenüber der Rückstellkraft überwiegt. Die Probe wird immer dünner, bis der Elektrodenabstand so gering ist, dass ein Durchschlag stattfindet. Eines der ersten Modelle dieses Mechanismus wurde von Stark und Garton aufgestellt [40], bei dem die Durchbruchfeldstärke proportional zur Wurzel des Quotienten aus Young-Modul und Permittivität ist. Hierbei ist k ein Proportionalitätsfaktor.

$$E_{BD} = k \cdot \sqrt{\frac{Y}{\epsilon_r}} \quad (2.19)$$

Wird ein Material durch Additive oder chemische Veränderungen weicher gemacht oder dessen Permittivität erhöht, so hat dies einen direkten Einfluss auf den Durchschlag und das Bauteil versagt bei geringeren Feldern. Die Durchbruchfeldstärke kann durch statistische Methoden in einer Weibull-Verteilung [43] ermittelt werden.

2.2. Elastomere

Dielektrische Elastomer Aktuatoren sind, wie der Name bereits offenbart, auf Basis von Elastomeren aufgebaut. Es handelt sich um weiche Polymere, deren Schmelz- und Glasübergangstemperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur liegen. Elastomere sind leicht verformbar, wenn eine mechanische Spannung anliegt, und relaxieren wenn die Spannung gelöst wird. Diese Eigenschaft wird Elastizität genannt und beruht darauf, dass diese Polymere physikalisch oder chemisch vernetzt sind. Physikalisch vernetzte Elastomere werden als thermoplastische Elastomere bezeichnet und als Beispiele können thermoplastische Polyurethane (TPU) oder elastische Styrolblockcopolymeren genannt werden. Chemisch-vernetzte Elastomere sind u.a. weiche Polyacrylate, Natur- und Nitril-Kautschuke oder Silikone.

2.2.1. Mechanische Eigenschaften von Elastomeren

Die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren können mit Zugversuchen untersucht werden. Ein Probekörper, der die Querschnittsfläche A_0 und die Länge L_0 hat, wird ein-dimensional mit einer konstanten Zugrate deformiert, wodurch die Probe auf die Länge L gedehnt wird. Der Vorgang wird bis zum Versagen der Probe durchgeführt, wobei die Kraft F , die auf den Probekörper wirkt, aufgezeichnet wird. Das Streckverhältnis $\lambda (= L/L_0)$ oder häufiger die Dehnung $\varepsilon (= \lambda - 1)$ wird in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung $\sigma (= F/A_0)$ analysiert. In wahren Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wird die Querfläche des Elastomers nicht als Konstante angenommen, sondern für jede Dehnung angepasst. Ein Beispiel für ein solches Diagramm ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Im ersten Teil der Kurve ist die Spannung linear abhängig von der Dehnung und der Bereich wird durch das Hookesche Gesetz beschrieben. Der Prüfkörper wird als Feder modelliert, die durch eine externe Kraft ausgelenkt wird und eine bestimmte Rückstellkraft hat. Diese Kraft ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Dehnung und wird Young-Modul Y oder Elastizitätsmodul genannt. Das beschriebene Verhalten gilt nur für kleine Auslenkungen. Werden die Dehnungen größer, geht die Kurve in einen Bereich einer nicht-linearen Deformation über. In Bezug auf den ersten Bereich wird hier weniger Kraft benötigt, um ein Elastomer zu dehnen und er ist deshalb der bevorzugte Arbeitsbereich für DEAs. Streckt man die Probe weiter, so wird sie an einem bestimmten Punkt reißen und das Experiment ist beendet. An dem Punkt kann die entsprechende Spannung, die als Zugfestigkeit σ_T bezeichnet wird, und die Reißdehnung ε_T abgelesen werden.

2. Theorie

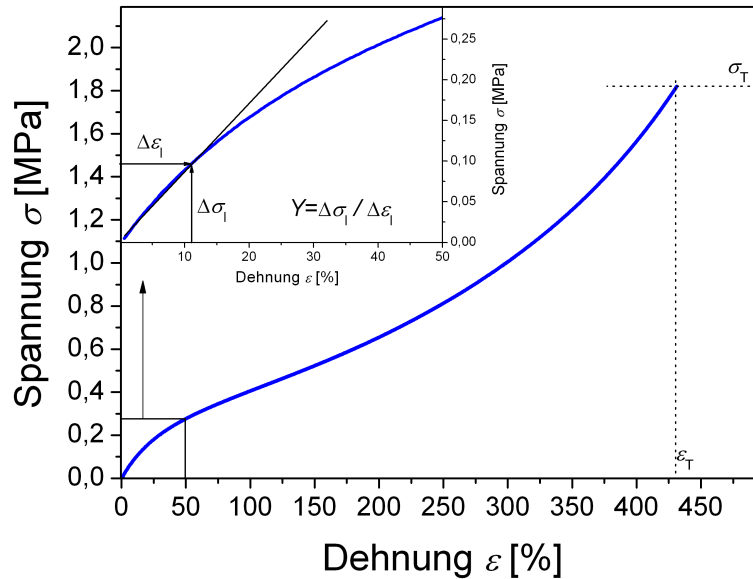


Abbildung 2.6.: Wahres Spannungs-Dehnungs-Diagramm des in der Arbeit verwendeten Silikonelastomers DMS-V41. Im Einschub ist der lineare Bereich dargestellt. Der Young-Modul Y wird aus dem linearen Anstieg der Kurve entnommen, der mit den jeweiligen Differenzwerten $\Delta\sigma_1$ und $\Delta\epsilon_1$ berechnet werden kann. Die Zugfestigkeit σ_T und Reißdehnung ϵ_T können ebenso dem Diagramm entnommen werden.

Insgesamt lassen sich drei wichtige Parameter aus dem Diagramm entnehmen. Der Young-Modul ist antiproportional zur Aktuationsdehnung eines DEAs, hat also direkte Auswirkungen auf das Bauteil. Mit der Zugfestigkeit kann der Reißwiderstand eines Elastomers abgeschätzt werden, was für die Handhabung und Verarbeitung freistehender Folien wichtig ist. Die Reißdehnung gibt Rückschlüsse, wie weit das Material vorgestreckt werden kann.

2.2.2. Polymernetzwerke

Die mechanischen Eigenschaften von Polymernetzwerken hängen stark von ihrer Struktur ab. Ein Polymernetzwerk ist aus makromolekularen Ketten (Netzketten) zusammengesetzt, die bei Elastomeren aus mehreren hundert Monomereinheiten bestehen und an Netzknotenpunkten miteinander verbunden sind. Netzknotenpunkte entstehen beispielsweise durch eine chemische Reaktion der Netzketten mit einem Vernetzer oder durch starke physikalische Wechselwirkung bestimmter Segmente in den Netzketten. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich chemisch vernetzte Polymere betrachtet, wobei ein schematischer Ausschnitt in Abbildung 2.7 gezeigt wird.

2. Theorie

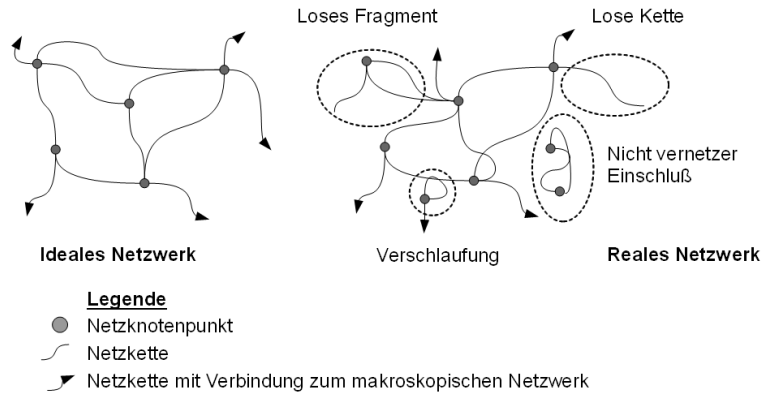


Abbildung 2.7.: Schematischer Ausschnitt eines idealen (links) und eines realen Netzwerkes (rechts).

Bei chemisch-vernetzten Polymeren ist idealerweise jedes Vernetzermolekül über mindestens zwei Netzketten an das makroskopische Netzwerk gebunden. Reale Netzwerke können anders aufgebaut sein, da Netzketten nicht oder nur partiell gebunden sein können. Lose Ketten (oder Fragmente) sind Teile des Netzwerkes, die an nur einer Stelle mit diesem verknüpft sind. Die Anknüpfung an einer zweiten Position kann aus verschiedenen Gründen nicht möglich sein. Zum Beispiel kann eine Netzketten an einer Stelle an einen Vernetzer gebunden sein und kein anderes Vernetzermolekül mit freien reaktiven Einheiten ist in der direkten Umgebung vorhanden. Eine solche Kette oder gar ganzes Fragment bleibt lose im Netzwerk zurück. Um alle Netzketten zu verbinden wird oft ein Überschuss der reaktiven Einheiten des Vernetzermoleküls gewählt. Ebenso kann es vorkommen, dass komplette Fragmente an keiner Stelle an das Netzwerk gebunden werden. Bei langen Netzketten kommen gefangene Verschlaufungen vor. Bei Dehnung eines Elastomers kann es dazu kommen, dass sich zwei Ketten kreuzen und verknöten. An dieser Stelle entsteht ein zusätzlicher Netzwerkpunkt. Die ideal anzunehmende und real existierende Netzwerkstruktur beeinflusst die mechanischen Eigenschaften erheblich.

Mithilfe der Theorie der Gummielastizität kann das Verhalten bei der Deformation durch thermodynamische Betrachtungen erklärt werden. Die Ursache der Elastizität ist die Änderung der freien Energie des Netzwerkes ΔA_{Net} unter Dehnung. Die freie Energie beinhaltet einen Term der inneren Energie und einen Entropieterm. Bei Elastomeren wird die Elastizität hauptsächlich durch eine Änderung der Netzwerkentropie ΔS_{Net} hervorgerufen und die Änderung der inneren Energie kann vernachlässigt werden. Die Kraft, die für die Verformung des Netzwerkes benötigt wird, ist die Ableitung der freien Energie über die Länge L .

$$F = \frac{\partial \Delta A_{\text{Net}}}{\partial L} \quad (2.20)$$

Um die Entropieänderung des Netzwerks zu berechnen, kann auf das einfache Modell des affinen Netzwerks zurückgegriffen werden, das von Kuhn [44] vorgeschlagen wurde. Die hier verwendeten Gleichungen sowie detailliertere Herleitungen und weitergehende Netzwerkmodelle sind in der Literatur anschaulich erklärt [45, 46].

In dem affinen Netzwerkmodell wird davon ausgegangen, dass die Deformation jeder einzelnen Netzkette mit derjenigen des gesamten Netzwerks übereinstimmt. Mit der resultierenden Entropieänderung einer Einzelkette, kann das Ergebnis auf alle Netzketten und somit das Netzwerk übertragen werden. Hierzu muss zunächst der End-zu-End-Abstand \vec{R} einer Netzkette bekannt sein. Dieser wird mithilfe statistischer Methoden (random walk) abgeschätzt. Er ist von der Zahl der Monomereinheiten N und deren Länge b abhängig.

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle \vec{R}_x^2 \rangle + \langle \vec{R}_y^2 \rangle + \langle \vec{R}_z^2 \rangle = Nb^2 \quad (2.21)$$

Mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche die Boltzmann-Konstante k_B und die Zahl an möglichen Kettenkonformationen Ω beinhaltet, kann die Netzkettenentropie berechnet werden.

$$S(N, \vec{R}) = k_B \ln \Omega \quad (2.22)$$

Die Entropieänderung bei der Dehnung einer Kette von dem Ausgangszustand \vec{R}_0 auf \vec{R} ist dann:

$$\Delta S = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{Nb^2} (\vec{R}^2 - \vec{R}_0^2) \quad (2.23)$$

Nach dem Modell des affinen Netzwerkes ändert sich bei einer Dehnung des Elastomers von der Länge L_0 um λ auf L der End-zu-End Abstand jeder Netzkette um denselben Faktor. Hierbei ist jede Raumrichtung getrennt zu betrachten und die Entropieänderung einer Kette ergibt sich dann aus den Längenänderungen in x-, y- und z-Richtung.

$$\Delta S = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{Nb^2} ((\lambda_x^2 - 1)R_{x,0}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{y,0}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{z,0}^2) \quad (2.24)$$

2. Theorie

Beinhaltet das Netzwerk n Netzketten, so ist die Netzerkentropy ΔS_{Net} die Summe der Entropieänderung jeder einzelnen Kette. Die drei Vektoranteile $R_{x,y,z,0}^2$ tragen jeweils ein Drittel zur Länge des Gesamtvektors bei, also $Nb^2/3$. Für einen Zugversuch lassen sich weiterhin die Dehnungen in y - und z -Richtung über die Dehnung in x -Richtung bestimmen ($\lambda_x = \lambda$ und $\lambda_{y,z} = \lambda^{-0,5}$). Hieraus ergibt sich für die Netzerkentropy folgender Term.

$$\Delta S_{\text{Net}} = -\frac{nk_B}{2}(\lambda^2 + 2\lambda^{-2} - 3) \quad (2.25)$$

Nach Gleichung 2.20 gibt die partielle Ableitung der Netzerkentropy nach der Länge die Kraft wieder, die zur Streckung des Polymers benötigt wird. Die Längenänderung kann durch die Dehnung λ gegeben werden. Die wahre mechanische Spannung ist die Kraft über die Fläche A , die wiederherum von der Dehnung abhängt. Die ursprüngliche Querschnittsfläche A_0 und die entsprechende Länge $L_{x,0}$ werden zum Volumen V zusammengefasst.

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{\frac{\partial \Delta A_{\text{Net}}}{\partial L}}{\lambda^{-1} \cdot A_0} = \frac{\lambda}{A_0} \cdot \frac{-T(\partial \Delta S_{\text{Net}})}{L_{x,0}(\partial \lambda)} = \frac{nk_B T}{V} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (2.26)$$

Die Spannung kann in den Schermodul G ($\sigma = G(\lambda^2 - \lambda^{-1})$) bzw. in den Young-Modul Y ($Y = 3G$) umgerechnet werden, wodurch eine Abhängigkeit des Young-Modul von der Netzerkdichte ν deutlich wird.

$$Y = 3 \cdot k_B T \frac{n}{V} = 3 \cdot k_B T \cdot \zeta \quad (2.27)$$

Die Netzerkdichte ζ ist die Zahl der Netzketten pro Volumen und direkt proportional zum Young-Modul. Für ideale Netzwerke ist jede Polymerkette im Netzwerk eine Netzkette. Reale Netzwerke können allerdings durchaus unterschiedlich aufgebaut sein, wie bereits in Abbildung 2.7 angedeutet ist. Lose oder ungebundene Ketten sind keine Netzketten und haben keinen Beitrag zur Elastizität. Durch gefangene Verschlaufungen kann sich die Zahl der Netzerkpunkte erhöhen. Verschiedene Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss von nicht-perfekten Netzwerken mit losen Enden oder nicht vernetzten Ketten zu untersuchen. Generell kann festgestellt werden, dass entsprechende Netzwerke mechanische Verluste bzw. viskoelastisches Verhalten zeigen [47].

2.2.3. Viskoelastische Eigenschaften von Polymernetzwerken

In der Realität haben Elastomere kein rein elastisches Verhalten, das wie zuvor dargestellt durch eine Hookesche Feder beschrieben werden kann, sondern zeigen zusätzlich viskose Eigenschaften, sie sind also viskoelastisch. Je nach Elastomer ist der viskose Anteil mehr oder weniger stark ausgeprägt, so ist er für viele Acryl-basierte Elastomere hoch und bei Silikonem im Regelfall sehr gering. Der viskose Anteil kann durch eine Newtonsche Flüssigkeit idealisiert beschrieben werden. Die Spannung in einer solchen Flüssigkeit ist von der Dehnungsrate $\dot{\varepsilon}$ ($= d\varepsilon/dt$), mit der die Deformation stattfindet, abhängig. Der Proportionalitätsfaktor wird Viskosität η genannt.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (2.28)$$

Der viskose Anteil beschreibt den Verlustanteil des Systems, also mechanische Energie, die in Form von Reibung verloren geht. Die Spannung, die durch Viskosität verursacht wird, ist proportional zur Zuggeschwindigkeit und kann demnach bei sehr kleinen Geschwindigkeiten vernachlässigt werden. Durch viskose Eigenschaften wird Spannungsrelaxation und Kriechen hervorgerufen. Mit Kriechen wird eine zeitabhängige Deformation des Probekörpers unter einer konstanten mechanischen Spannung bezeichnet. Wird ein Körper durch eine externe Kraft ausgelenkt, so wird sein Deformationsverhalten zunächst hauptsächlich durch den elastischen Anteil beschrieben. Ein Nachkriechen kommt zustande, da sich der viskose Anteil noch nicht voll im Kräftegleichgewicht befindet. Spannungsrelaxation ist zu beobachten, wenn ein Körper auf eine bestimmte Länge gedehnt ist. Mit der Zeit fällt die mechanische Spannung des Elastomers ab.

Im Kelvin-Voigt-Modell ergibt sich die Gesamtspannung, die benötigt wird, um das Netzwerk um ε zu dehnen, summarisch aus dem elastischen und viskosen Anteil. In der Modellvorstellung ist ein Probekörper unter Dehnung eine Serienkombination der Hookeschen Feder mit einem Dämpfungselement, in dem sich eine Newtonsche Flüssigkeit befindet, wie in Abbildung 2.8 dargestellt.

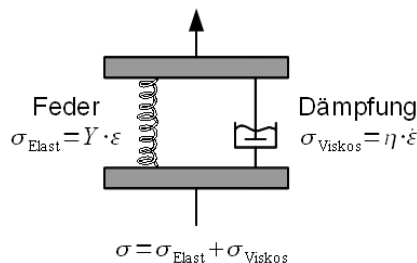


Abbildung 2.8.: Kelvin-Voigt-Modell zur Darstellung eines viskoelastischen Körpers.

2. Theorie

Wird ein viskoelastischer Körper in einem Hystereseexperiment zyklisch gedehnt und relaxiert, wird mechanische Energie dissipiert. Die resultierenden Spannungs-Dehnungs-Kurven eines solchen Experiments sind in Abbildung 2.9 gezeigt.

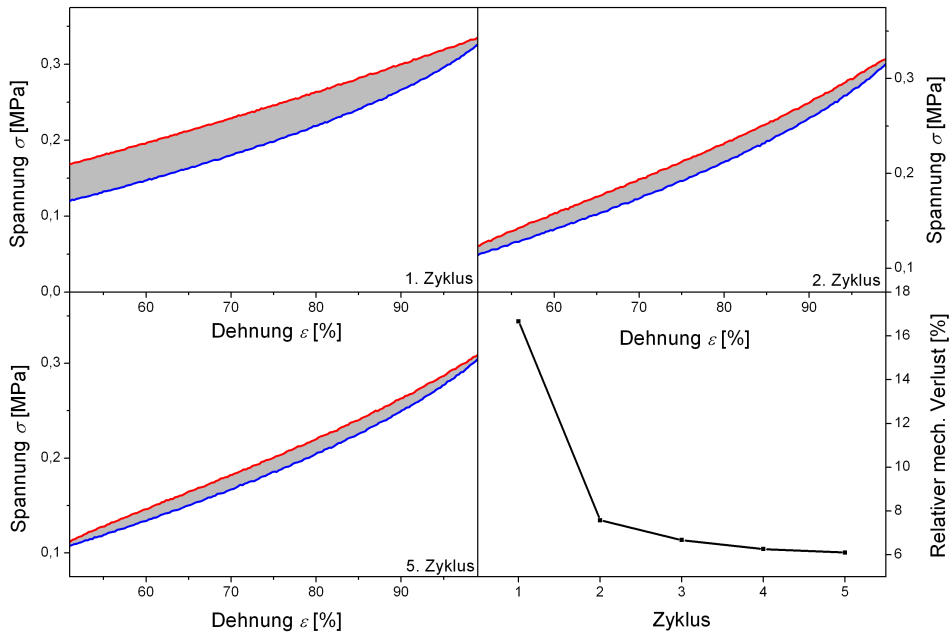


Abbildung 2.9.: Hystereseexperiment, gezeigt an einer in der Arbeit verwendeten, dipolmodifizierten DMS-V25-Probe (Dipolgehalt: 10,8 Gew%). Dehnungs- (rot) und Relaxationskurven (blau) des ersten, zweiten und fünften Zyklus sind abgebildet. Die Fläche zwischen den Kurven (grau) gibt den relativen mechanischen Verlust wieder, der über fünf Zyklen aufgezeichnet wird.

Die Flächen zwischen den Kurven geben den Energieverlust an. Jedes Elastomer verliert bei der ersten Hystereseschleife viel mechanische Energie, wobei in den folgenden Zyklen der Verlust vergleichsweise gering ist. Der Effekt wird Mullins-Effekt genannt, wobei einige Mechanismen, wie beispielsweise das Reißen einzelner Ketten, für den Energieverlust verantwortlich sein können [48]. Für Silikone wurde festgestellt, dass der mechanische Verlust durch das Lösen von Netzketten-Verschlaufungen verursacht wird, die nach der Relaxation nicht neu gebildet werden [49].

2.2.4. Silikonelastomere

In der vorliegenden Arbeit werden Elastomere auf Basis von Silikonen, im Speziellen Polydimethylsiloxanen (PDMS), hergestellt. Silikone haben gegenüber anderen Elastomeren den Vorteil, dass sie sehr niedrige Kristallisations- und Glastemperaturen haben ($T_{\text{Krist}} = -75^\circ\text{C}$; $T_g = -115^\circ\text{C}$ [50]) und so über einen weiten Temperaturbereich ein-

2. Theorie

setzbar sind. Weiterhin sind sie hochelastisch und haben sehr geringe mechanische und elektrische Verluste. Zudem sind Silikone weiche Elastomere, deren Young-Modul einfach über die Netzwerkdicke modifiziert werden kann. Die Vernetzungsschemie von Silikonen ist sehr vielseitig, folglich sind viele Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung denkbar. Der einzig gravierende Nachteil von Silikonen für DEA-Anwendungen ist die geringe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r \approx 3$). Eine der gängigen Vernetzungsreaktionen ist die Hydrosilylierung von Silikonen. Es ist eine Platin-katalysierte Kupplung einer olefinischen Bindung mit einer Methylhydrosiloxan (MeHSiO)-Einheit. Für die Reaktionen werden am häufigsten entweder der Speier-Katalysator ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in *i*PrOH) [51] oder der Karstedt-Katalysator [52] verwendet. Die Struktur des zweiten Katalysators mit einer Darstellung des Katalysezyklus [53] wird in Abbildung 2.10 skizziert.

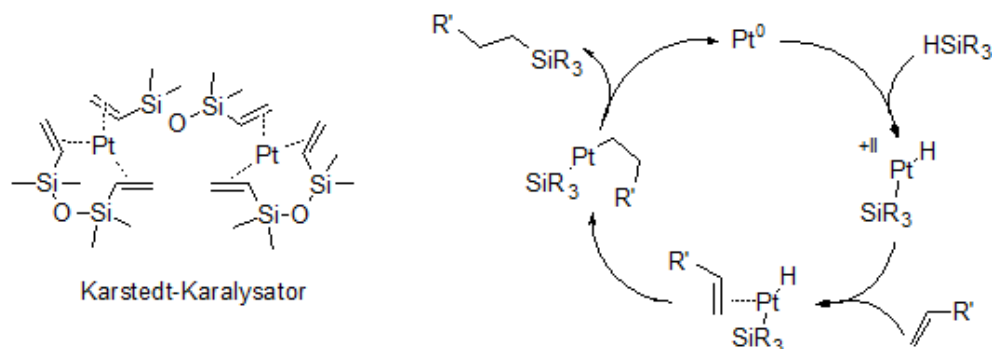


Abbildung 2.10.: Struktur des Karstedt-Katalysators mit einer schematischen Darstellung des Katalysezyklus [53].

Im ersten Reaktionsschritt wird das Silan oxidativ an den Platin-Katalysator gebunden. Nachfolgend wird ein Ligand durch den Reaktand substituiert und anschließend an den Katalysator gebunden. Nach der reduktiven Eliminierung unter Ausbildung der gewünschten Bindung wird der Katalysator regeneriert.

Um PDMS-Netzwerke aufzubauen werden standardgemäß divinylterminierte PDMS-Ketten an HMS-Moleküle³ geknüpft, die mehrere reaktive MeHSiO-Einheiten haben und hierdurch als Vernetzer für das Netzwerk fungieren. Diese Einheiten können mit Sauerstoff und Wasser Nebenreaktionen eingehen [54], die zur Kondensation zweier HMS-Ketten führen (vgl. Abbildung 2.11).

Um sicherstellen zu können, dass alle Netzketten gebunden werden, wird ein Überschuss der reaktiven MeHSiO-Einheiten gewählt. Das stöchiometrische Verhältnis r , welches das relative Verhältnis zwischen der Zahl an Methylhydrosiloxan- und Vinyl-Einheiten darstellt, liegt optimalerweise zwischen $r = 1,2 - 1,5$ [55, 56].

³Methylhydrosiloxan-Homopolymere oder Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymere

2. Theorie

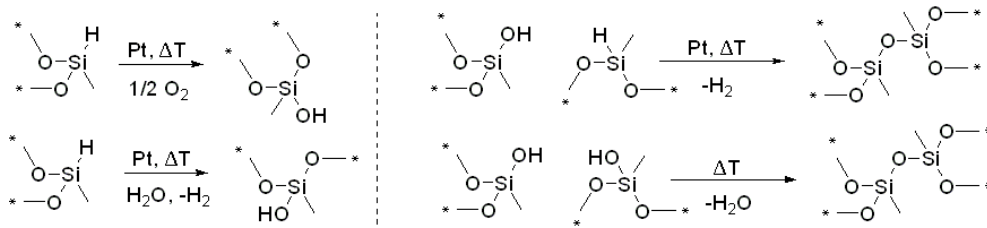


Abbildung 2.11.: Nebenreaktionen von MeHSiO-Einheiten mit Wasser oder Sauerstoff, welche Pt-katalysiert bei erhöhten Temperaturen auftreten (links), wobei Wasserstoff abgespalten werden. Zwei Ketten, die Nebenreaktionen eingegangen sind, können kondensieren (rechts).

Die Vernetzung zwischen Netzketten und Vernetzermolekül und ein Ausschnitt aus dem resultierenden Silikonnetzwerk werden in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt.

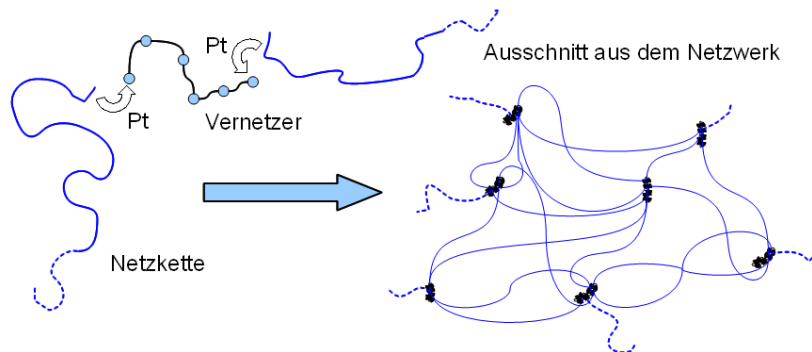


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion von PDMS-Netzwerken.

Möchte man organische Dipole in Silikone integrieren, so ist dies aufgrund der Polaritätsunterschiede der Komponenten, die häufig in einer Phasenseparation resultiert, schwierig zu realisieren. Eine Anwendung, bei der polare Gruppen in Silikone gebunden wurden, findet sich in flüssigkristallinen⁴ Elastomeren, die intensiv von H. Finkelmann *et al.* [57, 58, 59] und R. Zentel *et al.* [60, 61, 62] innerhalb der letzten drei Dekaden erforscht wurden. Siloxane wurden mit mesogenen Gruppen in der Haupt- oder Seitenkette hergestellt, wie in Abbildung 2.13 verdeutlicht wird. Mesogene Gruppen bestehen aus steifen organischen Molekülen, die oberhalb des Schmelzpunktes flüssigkristalline Eigenschaften zeigen. In einem LC-Polymer finden durch äußere Stimuli Phasenübergänge in den LC-Bereichen statt (von kristallin über smektische und nematische Phasen zur isotropen Schmelze). In mesogenhaltigen Siloxanen werden weitaus höhere Glasentemperaturen ($T_g > -10^\circ\text{C}$ [63, 64, 65]) als in reinen Silikonen beobachtet.

⁴engl.: liquid crystal (LC)

2. Theorie

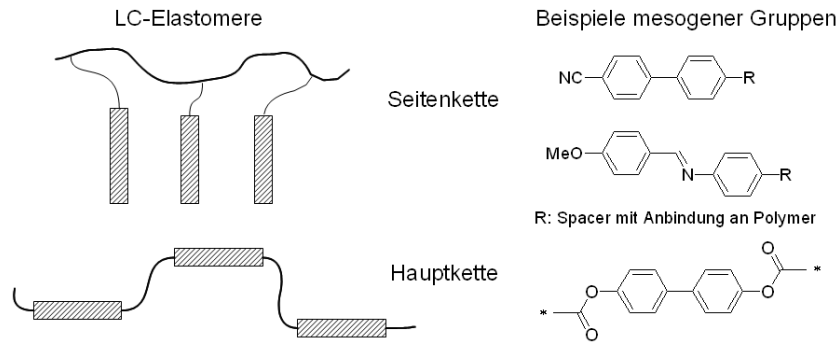


Abbildung 2.13.: Beispiele für LC-Elastomere mit mesogenen Gruppen in der Haupt- und Seitenkette [61]. Beispiele für mesogene Gruppen werden rechts gegeben.

Durch die sterisch anspruchsvollen LC-Bausteine findet eine Versteifung der Hauptkette statt und viele LC-Elastomere haben zudem eine hohe Netzwerkdichte. Beide Faktoren führen zu einer maßgeblichen Erhöhung der Glasübergangstemperatur dieser Elastomere [66].

Eine typische Reaktion ist es, vinylfunktionalisierte mesogene Gruppen an MeHSiO-haltige Siloxanketten mittels der Hydrosilylierung zu binden. Finkelmann *et al.* [57] bauten beispielsweise ein LC-Netzwerk auf, indem kurze divinylterminierte lineare PDMS-Ketten zur Vernetzung zweier HMS-Moleküle eingesetzt wurden. Die mesogenen Gruppen wurden als Seitenketten an die HMS-Ketten gebunden. Die Autoren zeigen, dass es möglich ist, die Anbindung der mesogenen Gruppen und die Verknüpfung der Ketten in einem Reaktionsschritt durchzuführen, wie in Abbildung 2.14 dargestellt ist. Bei mechanischen Untersuchungen dieser Polymere konnten Oppermann *et al.* [67] zeigen, dass entsprechende Elastomere bei Raumtemperatur einen Schermodul von $G \approx 300\text{--}500\text{ kPa}$ aufweisen, der bei Abkühlen unter den Kristallisationspunkt des Systems ($T_{\text{Krist}} \approx 0^\circ\text{C}$) um eine Größenordnung ansteigt. Der Glasübergangspunkt liegt bei $T_g = -20^\circ\text{C}$.

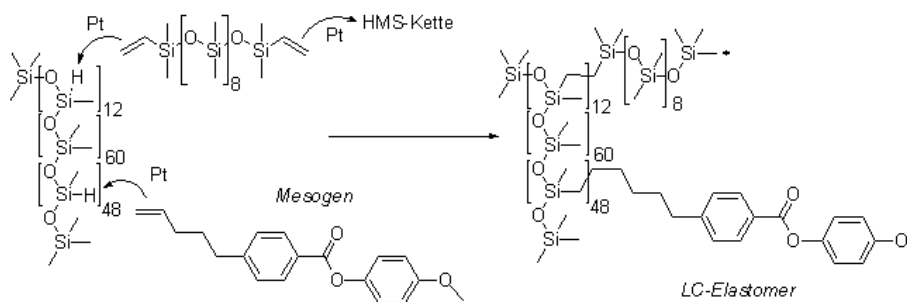


Abbildung 2.14.: Reaktion eines HMS (Polymerisationsgrad: 120, 50 mol% MeHSiO) mit einem divinyl-terminierten PDMS (Polymerisationsgrad: 10) und 4-(Hexenyloxy)benzoesäure-4'-methoxyphenylester als mesogene Gruppe. Die Reaktion bzw. Vernetzung findet im Lösungsmittel Toluol statt. Das Schema basiert auf den Angaben zur Synthese von LC-Elastomeren, die von Finkelmann *et al.* [57] untersucht wurden.

2.3. Dielektrische Elastomer Aktuatoren

Dieser Abschnitt zeigt eine generelle Übersicht über Dielektrische Elastomer Aktuatoren (DEAs). Zunächst werden alternative Konzepte gegenüber Dielektrischen Elastomeren erklärt, woraufhin eine theoretische Betrachtung der DEAs stattfindet. Elastomere für diese Anwendungen werden vorgestellt und Ansätze zur Permittivitätserhöhung erklärt.

2.3.1. Alternative Aktuationskonzepte gegenüber DEAs

Elektroaktive Polymere (EAPs) stellen eine Materialklasse dar, die sich unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes, deformieren. Es wird generell zwischen ionischen und elektrischen EAPs unterschieden [68]. Eine Einteilung der EAPs ist in Abbildung 2.15 gezeigt.

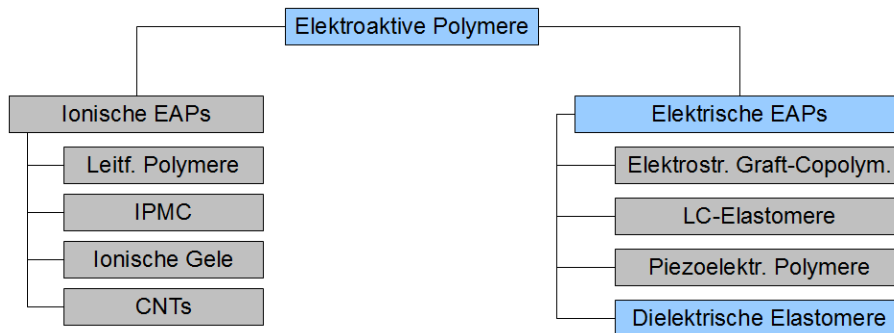


Abbildung 2.15.: Eine Übersicht über die wichtigsten Elektroaktiven Polymere, wobei Dielektrische Elastomere im Fokus dieser Arbeit stehen.

Ionische EAPs bestehen aus einem Polymer, das sich in einer Elektrolytlösung befindet. Die Polymere sind entweder Polyelektrolyte oder werden durch das Anlegen einer Spannung geladen. Die entsprechenden solvatisierten Gegenionen sind mobil im Elektrolyten und lagern sich an dem Ladungsträger an. Hierdurch wird eine Volumenzunahme realisiert, die zu Aktuationsbewegungen führt. Zu den wichtigsten Vertretern ionischer Aktuationsmaterialien, gehören leitfähige Polymere [69], Carbon Nanotubes (CNTs) [70], sowie ionische Polymer-Metallkomposite (IPMCs) [71] und ionische Polymergele [72]. Es ist anzumerken, dass CNTs – obwohl sie keine Polymere sind – trotzdem zu den ionischen EAPs gezählt werden. Details zu Aktuationsmechanismen, sowie zum genauen Aufbau und Anwendungsgebieten der verschiedenen Aktuatoren können der Fachliteratur entnommen werden [73, 74]. Ionische Aktuatoren erreichen in der Regel mit sehr niedrigen Spannungen (unter 10 V) hohe Dehnungen. Der Nachteil solcher Systeme ist, dass sie

2. Theorie

auf Ionendiffusion beruhen, wodurch die Aktuationsgeschwindigkeiten relativ langsam sind und meist in einer Flüssigphase gearbeitet werden muss, was die möglichen Anwendungsgebiete einschränkt.

Die Aktuation von elektrischen EAPs wird durch externe elektrische Felder hervorgerufen, wobei Dielektrische Elastomere die Materialklasse dieser Arbeit darstellen und in den nachfolgenden Unterkapiteln detailliert beschrieben werden. Andere feldaktivierte EAPs aktuieren aufgrund von Piezoelektrizität oder Elektrostriktion. In elektrostriktiven Polymeren richten sich spezielle polare Gruppen oder Domänen an dem elektrischen Feld aus und übertragen die Orientierungsbewegung auf das gesamte Polymernetzwerk. Beispiele für elektrostriktive Polymeraktuatoren basieren auf flüssigkristallinen (LC) Elastomeren oder elektrostriktiven Graft-Copolymeren.

Zu den wichtigsten Polymeren, die aufgrund des piezoelektrischen Effekts aktuieren, gehört das thermoplastische Fluorpolymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) und dessen Copolymere mit Trifluorethylen. Um piezoelektrische Eigenschaften zu zeigen, muss PVDF in der hochpolaren β -Phase vorliegen, in der die Polymerketten eine all-trans Konformation annehmen. Durch einen Polarisierungsschritt können die Dipole in Richtung des elektrischen Feldes stabil ausgerichtet werden. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so führt die piezoelektrische Aktivität zu einer Geometrieänderung. Je nach Richtung des angelegten elektrischen Feldes und der zuvor eingeschriebenen Polarisierung ist dies entweder eine Expansions- oder eine Kontraktionsbewegung. Die Steifigkeit des PVDFs in der β -Phase ist hoch ($Y = 1 - 3$ GPa) und es zeigt auf Grund der hohen Polarität auch hohe Permittivitäten ($\varepsilon_r = 10 - 15$) [75].

Elektrostriktive Graft-Copolymere bestehen aus einem flexiblen Rückgrat, an das polare, kristalline Gruppen gebunden sind. Die kristallinen Seitengruppen bilden Domänen innerhalb des Materials, die sich bei Anlegen eines Feldes in Feldrichtung orientieren und die Bewegung auf das Makromolekül übertragen. Ein Beispiel für ein solches Polymer ist ein Chlortrifluorethylen-PVDF-Copolymer, welches das Polymerrückgrat bildet und das kristalline PVDF in der Seitenkette gebunden hat [76]. Diese Filme sind weicher als reines PVDF ($Y = 0,55$ GPa), wobei die Permittivitäten ähnlich hoch sind $\varepsilon_r = 11$.

Flüssigkristalline Elastomere bestehen aus mesogenen Gruppen, die an eine flexible Polymerkette gebunden sind. Die Aktuation wird durch Übergänge in der mesogenen Phase

hervorgerufen, die beispielsweise thermisch [77], photoinduziert [78] oder elektrisch [79] erfolgen können. Elektrisch aktivierte LC-Elastomere bestehen aus einem flexiblen Polymer, wie einem PDMS, das mesogene Gruppen als Seitenketten hat, die in smektischen Phasen angeordnet sind. Wird nun ein elektrisches Feld senkrecht zum Dipolvektor angelegt, so richten sich die Gruppen in dem Feld aus, wodurch das Elastomer in Richtung des elektrischen Feldes expandiert. Beispiele für LC-Elastomere sind vielseitig, so kann sich der Young-Modul je nach Polymerrückgrat und Mesogen stark unterscheiden. Die Dielektrizitätskonstante richtet sich nach der Polarität und dem Anteil der mesogenen Gruppen. Für ein Siloxan-basiertes Elastomer, das etwa 20 Gew% 4'-Pentylbiphenyl-4-carbonitril als mesogene Gruppe beinhaltet, wurde beispielsweise eine Permittivität von $\epsilon_r = 6$ gemessen [80].

2.3.2. Theoretische Betrachtung von DEAs

Dielektrische Elastomer Aktuatoren sind flexible elastomerbasierte Kondensatoren, die sich bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes deformieren. Für DEAs wird als Dielektrikum eine Elastomerschicht verwendet, die typischerweise eine Dicke von $z = 50 - 100 \mu\text{m}$ aufweist. Folien unterhalb von $z = 20 \mu\text{m}$ zu verwenden ist herausfordernd, da die Handhabung schwierig ist und die Tendenz zu Fehlstellen steigt. Die Elektroden-schicht ist ebenfalls flexibel und beeinträchtigt die Bewegung des Aktuators idealerweise nicht. Informationen zu Elektrodenmaterialien werden in Unterkapitel 2.3.3 gegeben. Wird eine Spannung angelegt, lädt sich der Kondensator auf und die elektrostatische Anziehungskraft der gegenteilig geladenen Elektroden übt einen elektrostatischen Druck auf das Dielektrikum aus. Selbiges ist inkompressibel, wodurch es in z -Richtung kontrahiert und sich dementsprechend in der x -, und y -Ebene ausdehnt. Der Aktuationsmechanismus wird in Abbildung 2.16 verdeutlicht.

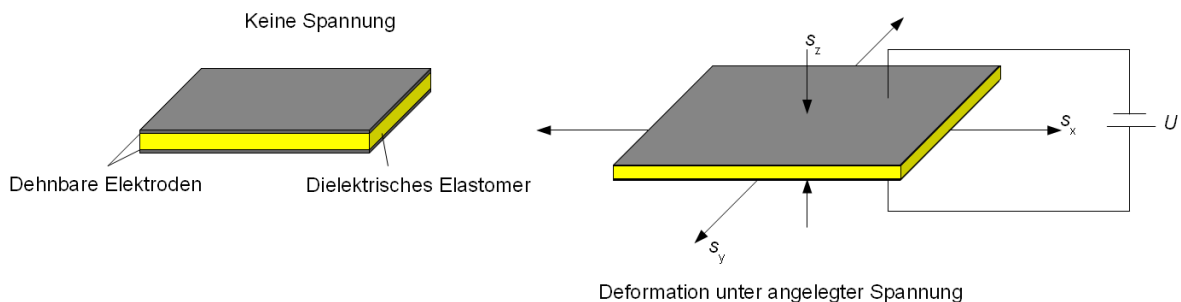


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung eines Aktuators ohne Einfluss eines elektrischen Feldes (links) und unter Spannung U (rechts). Die entsprechenden Dehnungen s_x , s_y und s_z gelten jeweils für die x -, y - und z -Richtung.

2. Theorie

Die Aktuationsdehnung s_z von DEAs wird durch den elektrostatischen Druck p_{El} der Elektroden verursacht. Die entsprechende mechanische Spannung, die auf das Elastomer wirkt, wird als Maxwell-Spannung bezeichnet. Für Elastomere gilt allgemein, dass die Dehnung in z-Richtung unter einem externen Druck für kleine Auslenkungen über den Young-Modul Y berechnet werden kann.

$$s_z = -\frac{p_{\text{El}}}{Y} \quad (2.29)$$

Der elektrostatische Druck entspricht der elektrostatischen Kraft F_{El} zwischen zwei Elektroden über deren Fläche A . Diese Kraft kann durch die Änderung der elektrischen Energie W_{El} mit der resultierenden Änderung der Schichtdicke bestimmt werden. W_{El} beinhaltet die Kapazität⁵ C und die elektrische Spannung U , welche als konstant anzusehen ist. Die Änderung der elektrischen Energie wird nur durch die Änderung der Kapazität verursacht.

$$F_{\text{El}} = -\frac{dW_{\text{El}}}{dz} = -\frac{1}{2}U^2\frac{dC}{dz} \quad (2.30)$$

Im Fall von DEAs wird die Veränderung von C durch eine Vergrößerung der Kondensatorfläche A und einer simultanen Verkleinerung der Schichtdicke z hervorgerufen.

$$dC = \frac{\partial C}{\partial A}dA + \frac{\partial C}{\partial z}dz = \varepsilon_0\varepsilon_r\frac{1}{z}dA - \varepsilon_0\varepsilon_r\frac{A}{z^2}dz \quad (2.31)$$

Die flexible Dielektrikumsschicht ist inkompressibel und die Elektroden können der Flächenvergrößerung folgen. Somit bleibt das Volumen $V(= A \cdot z)$ des Kondensators bei der Aktuation konstant ($dV = 0$).

$$dV = \frac{\partial V}{\partial A}dA + \frac{\partial V}{\partial z}dz = 0 \Rightarrow A \cdot dz + z \cdot dA = 0 \quad (2.32)$$

Aus Gleichung 2.31 und Gleichung 2.32 kann die Kapazitätsänderung berechnet werden und hieraus die elektrostatische Kraft bzw. der entsprechende Druck.

$$dC = -2\varepsilon_0\varepsilon_r\frac{A}{z^2}dz \Rightarrow F_{\text{El}} = \varepsilon_0\varepsilon_rA\frac{U^2}{z^2} \Rightarrow p_{\text{El}} = \varepsilon_0\varepsilon_rE^2 \quad (2.33)$$

Mit Gleichung 2.29 ergibt sich eine Formel zur Beschreibung der Aktuationsdehnung, die von Pelrine *et al.* hergeleitet wurde [81].

⁵Kapazität für Plattenkondensatoren: $C = \varepsilon_0\varepsilon_r \cdot A/z$

$$s_z = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{Y} \frac{U^2}{z^2} = \beta E^2 \quad (2.34)$$

Die Dehnung des Aktuators ist folglich von drei Faktoren abhängig: der relativen Permittivität ε_r , dem Young-Modul Y und der Schichtdicke z , die ein Prozessierungsparameter ist. Der Koeffizient $\varepsilon_0 \varepsilon_r / Y$ ist eine Kenngröße, mit der die Leistungsfähigkeit eines Elastomermaterials quantifiziert werden kann und die als Sensitivität β bezeichnet wird.

In den meisten Experimenten wird das Aktuationsverhalten getestet, indem die Aktuatordehnung des Bauteils unter Gleichspannung in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke aufgezeichnet wird. Hierbei ist die absolute Auslenkung in z -Richtung relativ klein und kann schwer gemessen werden. Eine direkte Messung der transversalen Dehnung konnte mit Hilfe eines Doppler-Interferometers bestimmen werden [82]. Mit einem geringeren Messaufwand kann die Dehnung in der Ebene bestimmt werden, wobei hauptsächlich zwei Experimente durchgeführt werden können. Der planare Kreisaktuator ist der häufigste Test für DEAs und wurde von Wissler *et al.* modelliert [83]. Hierbei wird ein Elastomer mit kreisförmigen Elektroden versehen und die Deformation unter verschiedenen Spannungen photographisch festgehalten. Die Vergrößerung der Aktuatorfläche wird mit einer Bildbearbeitungssoftware ausgewertet. Das Messergebnis zeigt die Flächendehnung in Abhängigkeit zur elektrischen Feldstärke.

Eine zweite Messmethode wird als „pure shear“-Aktuator bezeichnet [84], wobei in zwei Konfigurationen gemessen werden kann. In der „constant force“-Messung wird ein Aktuormaterial mit einer konstanten Kraft, die beispielsweise durch ein angehängtes Gewicht simuliert werden kann, eindimensional gedehnt. Wird eine Spannung angelegt, so expandiert der Aktuator in der Fläche und die Dehnung, die durch das angelegte Feld hervorgerufen wird, kann direkt mit einem Sensor gemessen werden. Alternativ kann, in der „constant strain“-Konfiguration, die mechanische Kraft gemessen werden, die auf den Film wirkt. Der Aktuator wird ebenfalls eindimensional mit einer bestimmten mechanischen Spannung ausgelenkt und in dieser Position fixiert. Mit einem Sensor wird die mechanische Kraft, die auf das Material wirkt, in Abhängigkeit zur angelegten elektrischen Spannung festgehalten.

2.3.3. Bauteilherstellung

Neben der Wahl des Elastomers für die Dielektrikumsschicht, müssen andere Parameter zur Herstellung des Bauteils beachtet werden. Die korrekte Wahl des Elektrodenmaterials ist ebenso wichtig, wie der allgemeine Aufbau des Kondensators, um die gewünschte Bewegung optimal umzusetzen. DEAs können vielseitig strukturiert sein, um verschiedene, teilweise komplexe Bewegungen zu verwirklichen. An dieser Stelle soll nur auf zwei Verfahrensstandards eingegangen werden, um die Bewegungsrichtung in der Ebene bzw. in der Dicke zu optimieren. Für den Fall, dass die Bewegung in transversaler Richtung genutzt werden soll, werden üblicherweise Stapelaktuatoren hergestellt, die aus alternierenden Elektroden- und Dielektrikumsschichten bestehen. Durch die vielen Schichten addieren sich die eher kleinen Dehnungen jeder Schicht summarisch auf und große Auslenkungen können erreicht werden, wobei Stapel mit bis zu 1000 Schichten denkbar sind [85]. Das Stapeln der Schichten kann beispielsweise in einem Schicht-nach-Schicht-Aufbau [86] bzw. durch Falten oder Aufrollen einer großflächigen Dielektrikumsschicht erfolgen [87, 88]. Im Fall der planaren Auslenkung wird ein Aktuatormaterial vorgestreckt und anschließend mit einem Rahmen in der gewünschten Position fixiert. Hierdurch wird die Dicke der Elastomerschicht reduziert und somit kann die Spannung für die Aktuation reduziert werden. Ebenfalls kommt man bei der richtigen Wahl des Vorstreckverhältnisses in den Bereich der Spannungs-Dehnungskurve, bei dem geringere mechanische Spannungen benötigt werden, um die Materialien zu verformen. Zusätzlich wurde für Acrylate und Silikone beobachtet, dass das Vorstrecken die Durchschlagsfestigkeit des Materialien erhöht [89, 90]. Eine schematische Darstellung des Schicht-zu-Schicht Auftrags und des Vorstreckens sind in Abbildung 2.17 zu sehen.

Das Elektrodenmaterial sollte neben einer hohen Leitfähigkeit vor allem flexibel sein, um den Bewegungen des Aktuators folgen zu können und dessen Dehnbarkeit nicht zu beeinträchtigen. Auf der anderen Seite müssen die Elektroden ihre Leitfähigkeit auch unter hohen Dehnungen beibehalten.

Als Materialien für Elektroden werden unter anderem Metalle verwendet. Gesputterte Metallelektroden auf Silber- oder Goldbasis [91, 92] können mit sehr dünnen Schichtdicken (ca. 20 nm) sehr gute Leitfähigkeiten erzeugen. Als Alternative können mikrostrukturierte Elektroden benutzt werden, wie bei den von der Firma Danfoss Polypower hergestellten DEA-Filmen. Diese Folien sind mit Silberelektroden versehen, die eine uniaxiale Wellenstruktur aufweisen, um so die Leitfähigkeit unter Dehnung sicherzustellen [93]. Einfache Silberpasten wurden ebenfalls genutzt [94, 95].

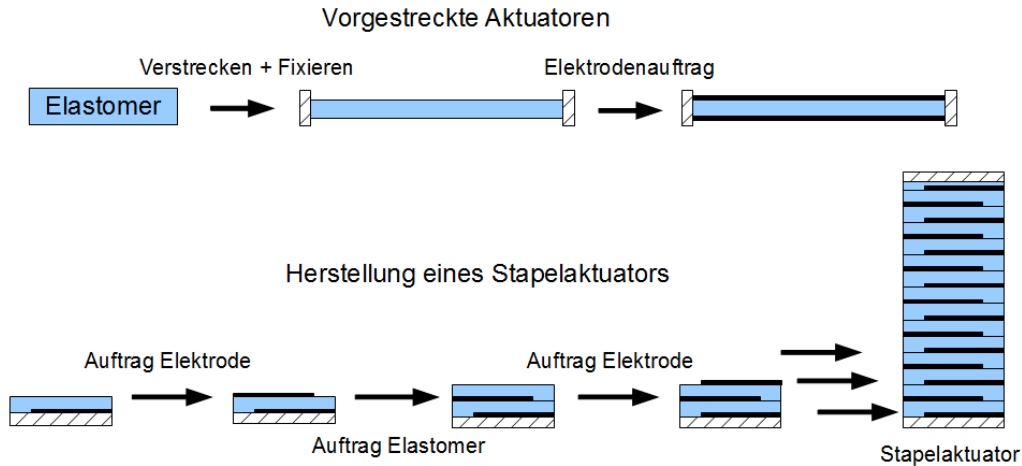


Abbildung 2.17.: Typische Herstellungsverfahren von Dielektrischen Elastomer Aktuatoren durch vorgestreckte Filme (oben) oder Stapel, die in einem Schicht-zu-Schicht-Verfahren produziert werden (unten).

Als kostengünstigere Elektrodenmaterialien werden beispielsweise Russpartikel (Carbon Black) genutzt die direkt aufgetragen werden können [96]. Alternativ werden sie in weiche Elastomere bzw. Pasten eingearbeitet, die auf das dielektrische Elastomer appliziert werden [97]. Als besonders geeignete Materialien für Elektroden haben sich Carbon Nanotubes herausgestellt, da sie ein gutes Aspekt-Verhältnis haben. Bei Dehnung einer Elastomerfolie besteht dadurch immer noch Kontakt zwischen einzelnen Röhrcchen, wodurch hohe Leitfähigkeiten mit geringen Füllgraden gewährleistet werden [98]. Der Auftrag der Elektroden erfolgt häufig im Sprühverfahren [99, 100].

2.3.4. Elastomere für DEA-Anwendungen

Eine Vielzahl von Elastomeren wurde bereits für DEA-Anwendungen getestet, wobei vor allem solche vorteilhaft sind, die eine hohe Permittivität und einen geringen Young-Modul besitzen. Polare Elastomere, die hohe Dielektrizitätskonstanten haben, sind tendenziell steifere Polymere. Zu unpolaren Elastomeren kann man Silikone (PDMS), Polyacrylate (PAC) oder Styrol-Ethylen-Butylen-Triblockcopolymer (SEBS) zählen, wohingegen Beispiele für polare elastomere Polyurethane (PUR), Nitrilkautschuke (NBR) oder Fluorsilikone (FPDMS) sind. Ein Vergleich verschiedener Elastomere, die bereits für Aktuatoren genutzt wurden, kann Tabelle 2.3 entnommen werden.

Die mit am häufigsten verwendeten Elastomere für DEA-Anwendungen sind „VHB™ 4905“ und „VHB™ 4910“ der Firma 3M. Es sind Acrylat-basierte Elastomere, die verfilmt mit einer Dicke von $z = 0,5$ bzw. $z = 1$ mm geliefert werden. Diese Polymere

2. Theorie

Tabelle 2.3.: Relative Permittivitäten ε_r und Young-Moduli Y verschiedener Elastomere, die bereits für DEA-Anwendungen getestet wurden. Die entsprechenden Werte wurden aus den angegebenen Publikationen entnommen.

Typ	Marken-Name	Firma	ε_r	Y [MPa]
PAC	VHB [™] 4910	3M	4,7 [101]	0,5 [102]
PDMS	Sylgard [®] 186	Dow Corning	2,8 [103]	0,7 [103]
PDMS	Silgel [®] 612	Wacker Chemie	2,7 [104]	0,1 [104]
SEBS	SEBS Dryflex [®] 500120	VTC Elastoteknik AB	2,3 [105]	0,1 [105]
SEBS	Kraton [®] G1650 E	Kraton Polymers	2,4 [106]	0,4 [106]
PUR	Estane [®] 58887 TPU	Lubrizol Corp.	5,5 [107]	7,6 [107]
PUR	Poly74-20 PUR	Polytek Development Corp.	7,5 [108]	0,4 [108]
NBR	-	-	13,0 [109]	4,0 [109]
FPDMS	Dow Corning [®] 730	Dow Corning	6,9 [103]	0,5 [103]

zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass sehr hohe Aktuationsdehnungen erreicht werden können, welche über 100% liegen [3]. Der Auftrag der Elektroden wird, da das Elastomer adhäsive Eigenschaften besitzt, zusätzlich vereinfacht. Das Material hat eine hohe Viskoelastizität, wie es bei vielen Polyacrylaten der Fall ist, wodurch mechanische Verluste entstehen.

Silikonelastomere zeichnen sich durch eine hohe Bandbreite an Young-Moduli ab, die sich je nach Wahl der Netzwerkstruktur, um eine Größenordnung unterscheiden können. Der Bereich der entsprechenden Moduli kann $Y = 0,1 - 3$ MPa umfassen. Silikone sind hochelastisch, haben daher kaum mechanische Verluste und sie können aufgrund der geringen Glasübergangstemperatur von $T_g = -130^\circ\text{C}$ in einem weiten Temperaturintervall eingesetzt werden. Für alle Silikone werden ähnliche Permittivitäten von $\varepsilon_r \approx 3$ gemessen.

Ein Beispiel für ein thermoplastisches Elastomer stellt SEBS dar, ein Triblockcopolymer, das aus Styrol-Ethylen-Butylen-Einheiten besteht. Durch physikalische Wechselwirkungen der Styrol-Einheiten bilden sich reversible Netzwerkpunkte aus, die sich beispielsweise durch Erhitzen lösen. Die Elastomere sind einfach zu prozessieren, da eine rein physikalische Vernetzung vorliegt und sie so aus der Lösung verarbeitet werden können. Je nach Styrolgrad variiert die Steifigkeit der Filme, wobei generell sehr weiche Elastomere mit geringen mechanischen Verlusten erhalten werden können. Auch hier ist die Permittivität für alle SEBS-Polymere ähnlich niedrig mit $\varepsilon_r \approx 2,0$.

2. Theorie

Im Bereich der polaren Elastomere werden verstärkt Polyurethane verwendet, da sie tendenziell hohe Dielektrizitätskonstanten im Bereich von $\varepsilon_r = 3 - 10$ haben. Die hohe Permittivität wird durch Carbamat-Bindungen⁶ erreicht, welche durch die Polyadditionsreaktion von mehrfach funktionellen Polyalkoholen mit Diisocyanaten, die meist aromatisch sind, entstehen. Die Materialien zeigen ebenfalls partiell elektrostriktives Verhalten [111].

Eine weitere Elastomerklasse mit hohen Permittivitätswerten stellen Nitrilkautschuke, genauer Nitril-Butadien-Kautschuke (NBR), dar. Es sind synthetische Copolymere aus Butadien und Acrylnitril (ACN), die beispielsweise mit Schwefel oder Divinylverbindungen, wie Divinylbenzol vernetzt werden können. NBR-Kautschuke sind in der Regel steife Elastomere, die allerdings durch einen hohen Gehalt (> 20 mol%) der polaren Nitrilgruppen sehr hohe Permittivitäten ($\varepsilon_r > 13$) für Polymere haben. Die mechanischen Eigenschaften variieren mit dem Vernetzungsgrad und dem ACN-Anteil.

Fluorsilikone kombinieren die Vorteile von Silikonen (mechanische Eigenschaften, Glasstemperaturen, u.a.) mit einer erhöhten Permittivität, die durch polare Trifluorpropylseitengruppen hervorgerufen wird. Diese Materialien stellen eine gute Alternative zu Silikonen dar und es existieren einige kommerzielle Formulierungen mit geringer Steifigkeit und hoher Permittivität. Wie bei den Silikonen wird die Mechanik vom Aufbau des Netzwerks dominiert, wohingegen die Permittivität durch den Anteil der Trifluorpropylgruppen variiert. Die Permittivitäten liegen im Bereich von $\varepsilon_r = 5 - 7$.

2.3.5. Konzepte zur Permittivitätserhöhung von DEA-Materialien

Viele Konzepte wurden entwickelt, um die Aktuationsleistung von Elastomeren durch eine Erhöhung der Permittivität zu steigern. Zu diesem Zweck wurden vor allem verschiedene Füllstoffpartikel in Elastomere eingemischt. Eine Übersicht zu ausgewählten Ergebnissen ist in Tabelle 2.4 gegeben.

Eine gängige Methode DEA-Materialien zu verbessern ist es, Partikel mit einer hohen Dielektrizitätskonstante oder leitfähige Partikel in das Material zu mischen. Generell ist die Homogenisierung von Partikeln aufwendig, da sie zur Aggregation neigen und es durch ihre hohen Dichten zu Sedimentation kommen kann. Hochpermittive Metalloxide oder

⁶Als Vergleich wurde Ethylcarbammat gewählt, $\varepsilon_r = 14,2$ bei $T = 50^\circ\text{C}$ [110]

2. Theorie

Tabelle 2.4.: Exemplarische Ergebnisse verschiedener Ansätze zur Materialverbesserung. Hierbei wird die Permittivität ε_r , der Young-Modul Y und die Durchbruchfeldstärke E_{BD} angegeben. Der linke Wert steht für die Probe mit angegebenem Füllstoffgehalt, wohingegen der rechte Wert die unmodifizierte Matrix zeigt. Die Werte für den Durchschlag wurden entweder in einem separaten Experiment bestimmt, oder wurden der maximalen Feldstärke in Aktuierungsexperimenten entnommen.

Lit.	Füllstoff	Matrix	Füllgrad	ε_r (1 kHz)	Y [MPa]	E_{BD} [V/ μm]
[112]	TiO ₂	PDMS	30 Vol%	8,1 / 3,0 ⁷	3,50 / 1,00	75 / 85
[113]	PMN-PT	PDMS	20 Vol%	14,0 / 7,3	0,13 / 0,08	- / -
[114]	Cu	PU	4 Vol%	7,8 / 5,7	50 / 30	- / -
[115]	CB	SEBS	3 Vol%	6,9 / 2,0	0,27 / 0,16	2 / 44
[116]	PANI	PDMS	19 Vol%	5,6 / 2,3	2,10 / 0,60	64 / 66
[117]	PANI	SEBS-Co-MA	2 Vol%	6,0 / 2,0	4,0 / 4,5	120 / 140
[118]	P3HT	PDMS	5 Gew%	6,5 / 3,5	0,05 / 0,10	9 / 14
[119]	CPO	PU	23 Vol%	30 / 10	60 / 20	- / -

Keramiken, wie Titandioxid [112, 105, 120, 121] bzw. Bariumtitanat [122, 123, 124] oder Bleimagnesiumniobat-Bleititanat (PMN-PT) [113] wurden eingemischt, um die Permittivität zu steigern. Hierzu sind recht hohe Füllgrade notwendig, wobei die Materialien in der Regel versteifen. Im Bereich der nichtmolekularen leitfähigen Partikel, wurden Metalle (Nickel [125], Kupfer (Cu) [114], Silber [126]) oder Partikel auf Kohlenstoffbasis, wie Carbon Nanotubes [127] oder Carbon Black (CB) [115] verwendet.

Die Permittivität wird schon mit geringen Füllgraden erhöht, wobei die Durchbruchfeldstärke durch die Leitfähigkeit der Partikel stark abnimmt. Ein Anstieg der Steifigkeit ist auch hier vorhanden, obwohl insgesamt niedrigere Füllgrade benötigt werden.

Neben anorganischen und Kohlenstoff-basierten Partikeln wurde das (halb-)leitende Polymer Polyanilin (PANI) in verschiedene Elastomere eingearbeitet. So wurden dotierte PANI-Partikel kovalent an ein kommerzielles SEBS-Maleinsäureanhydrid-Elastomer (SEBS-Co-MA) gebunden, was bei Füllgraden von 2 Vol% zu einer Permittivitätserhöhung und zusätzlich zu einer Senkung des Young-Moduls führte [117]. Alternativ wurden PANI-Partikel verkapselt und als Füllstoff in eine Silikonmatrix gemischt. Hier findet ebenfalls eine Permittivitätssteigerung des Silikons statt, allerdings werden hohe Füllgrade benötigt, was an der passiven Verkapselungshülle der PANI-Teilchen liegen kann. Durch die verkapselten Partikel kommt es außerdem zu einer Versteifung des Ma-

⁷Ein relativer Anstieg der Permittivität um den Faktor 2,7 ist veröffentlicht. Als Ausgangspermittivität des Silikons wird $\varepsilon_r = 3$ angenommen.

2. Theorie

terials [116]. Bei der Verwendung von PANI-Partikeln bleibt die Durchbruchfeldstärke konstant, was mit der Verkapselung der Teilchen begründet werden kann.

Als zweites halbleitendes Polymer wurde Polyhexylthiophen (P3HT) getestet. P3HT hat den Vorteil, dass es in gängigen organischen Lösungsmitteln gelöst werden kann und hierdurch sehr einfach einzumischen ist. Bereits mit geringen P3HT-Füllgraden konnte die Aktuationsleistung einer weichen Silikonmatrix deutlich verbessert werden [118]. Hierbei waren 5 Vol% P3HT ausreichend, um die Permittivität beinahe zu verdoppeln und zusätzlich den Young-Modul zu verringern. Die Durchbruchfeldstärke sinkt durch die P3HT-Zugabe.

Im Bereich von oligomeren oder molekularen Additiven wurden bislang Kupfer-Phthalocyanine (CPO) getestet. Diese wurden an ein Polyurethan gebunden [119], was zu einem enormen Anstieg der Permittivität bei moderaten Füllgraden führte, wobei sich allerdings die mechanischen Eigenschaften verschlechterten. Auch für Silikone wurden CPOs getestet, wobei eine Vervierfachung der Dielektrizitätskonstanten bei 40 Gew% erreicht wurde [74].

Nach dem Kenntnisstand des Autors, existiert bislang kein Ansatz, bei dem eine chemische Modifizierung von Elastomeren durchgeführt wurde, um gezielt die Dielektrizitätskonstante zu steigern. In LC-Elastomeren werden mesogene Gruppen an Polymere gebunden, die teilweise sehr polar sind. Allerdings werden die Moleküle für ihr spezielles Phasenverhalten verwendet und die Permittivitätssteigerung wird eher als Randeffekt wahrgenommen. Allgemein ist in elektrostriktiven Materialien gewünscht, dass sich eine kristalline Phase im Polymer bildet, was sich für DEA-Anwendungen nachteilig auswirkt. Die Permittivitätssteigerung von Elastomeren für DEA-Anwendungen besteht bisher daraus, dass nanoskalare Partikel oder Makromoleküle in ein Elastomer gemischt bzw. in vereinzelter Arbeiten an das Polymer geknüpft werden. Demgegenüber hätte eine gezielte Modifizierung des Elastomers durch organische Dipole eine Vielzahl an Vorteilen, die genauer in Kapitel 4.1.2 dargestellt werden.

3. Aufgabenstellung

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die Permittivität und somit die Aktuationsleistung von Silikonen durch die Addition von organischen Dipolen zu verbessern. Hierzu ist zunächst ein Silikonsystem zu selektieren, anhand dessen verschiedene Verfahren zur Dipoleinbindung getestet werden. Nachfolgend sind passende Dipole anhand ihrer Permittivität bzw. ihres Dipolmoments auszuwählen. Hierfür eignen sich vor allem push-pull Dipole, bei denen eine Elektronen-ziehende und eine Elektronen-schiebende Gruppe in *para*-Position zueinander stehen, da solche Strukturen tendenziell hohe Dipolmomente haben. Die Dipole sollen Allyl-funktionalisiert und an Methylhydrosiloxane gebunden werden, welche als Vernetzer für Silikone fungieren. Für die Dipoleinbringung können unterschiedliche Konzepte in Betracht gezogen werden. So sind Blendsysteme oder eine kovalente Anbindung entsprechender Moleküle an das Netzwerk möglich.

Im Folgenden ist eine chemische Charakterisierung der hergestellten Silikonmaterialien vorgesehen. So sind Reaktionszeiten für die Verknüpfung des Netzwerkes nachzuweisen und die kovalente Anbindung der Dipole an die Silikone zu erfassen. Geeignete Verfahren sollen angewandt werden, um Details zum Aufbau des Netzwerkes zu erhalten. In diesem Zusammenhang sollen nicht kovalent gebundene Anteile des Netzwerkes extrahiert werden, um mit geeigneten Analysemethoden der Extrakte Rückschlüsse auf die Netzwerkstruktur zu erhalten.

Nach der erfolgreichen Etablierung eines Verfahrens sollten Dipole in unterschiedlichen Mengenanteilen in das entsprechende Testsystem eingebracht und der Einfluss auf die Materialeigenschaften untersucht werden. Hauptsächlich sind dabei dielektrische Eigenschaften, insbesondere die Permittivität, zu analysieren. Weiterhin soll der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Silikons erfasst werden. Als Standard-Parameter für DEA-Anwendungen ist die elektrische Durchbruchfeldstärke zu bestimmen und letztendlich sollten Aktuatoren aus den Materialien gefertigt und getestet werden.

3. Aufgabenstellung

Das Verfahren soll anschließend anhand verschiedener Silikone getestet werden, die sich in ihrer Netzwerkstruktur und daraus folgend ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Hierbei sind die Materialien hinsichtlich ihrer elektrischen und mechanischen Eigenschaften analog zum Testsystem zu charakterisieren. Der Einfluss der Netzwerkstruktur auf die Aktuationsleistung der jeweiligen Elastomere soll hierbei verglichen werden. Eine Übertragbarkeit des Verfahrens auf kommerziell erhältliche Silikonformulierungen soll zusätzlich untersucht bzw. nachgewiesen werden.

Neben einer Variation der Netzwerke sollen unterschiedliche Dipolstrukturen untersucht werden. In ein selektiertes Silikonelastomer sollen hierfür verschiedene Dipole in gleichen Anteilen in das entsprechende Netzwerk eingebracht werden. Zusammenhänge zwischen Dipolmoment und Struktur der verschiedenen Dipole auf mechanische und dielektrische Eigenschaften sind zu bestimmen.

Durch die Arbeit sind wesentliche Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur der modifizierten Silikonnetzwerke, Dipolstruktur- und -anteil sowie Netzkettenlänge des Silikons auf die elektrischen, mechanischen und elektromechanischen Eigenschaften dieser Materialien zu untersuchen. Diese Parameter sind für eine Optimierung des Aktuationsvermögens zu nutzen.

4. Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit beruht auf der projektbezogenen Zusammenarbeit des Fraunhofer Instituts für angewandte Polymerforschung (Fraunhofer IAP) mit der Universität Potsdam, Institut für Physik und Astronomie. In der Projektarbeit wurden vom Autor dieser Arbeit Konzepte erstellt, um Dipole in Silikone zu integrieren sowie darauf aufbauend ein Filmherstellungsverfahren zu entwickeln. Sämtliche chemische Fragestellungen sowie die chemische Charakterisierung wurden dabei am Fraunhofer IAP durchgeführt. Zusätzlich zu chemischen Fragestellungen galt es, umfassende Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur der neuen modifizierten Silikone und ihren physikalischen Eigenschaften zu beschreiben. Hierbei waren detaillierte Kenntnisse zur Filmprozessierung sowie die Ableitung von Zusammenhängen aus chemischer Struktur und physikalischen Materialeigenschaften notwendig. Um dies zu realisieren, erfolgte eine projektbezogene interdisziplinäre Kooperation mit der Arbeitsgruppe „Angewandte Physik kondensierter Materie“ der Universität Potsdam. Dort wurden sämtliche physikalische Messungen und Interpretationen ebenfalls im Rahmen einer Dissertation von Herrn Dipl.-Phys. Sebastian Risse durchgeführt. Um eine vollständige Darstellung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in dieser Arbeit zu ermöglichen, stellte Herr Risse deshalb die Messergebnisse der mechanischen (Young-Modul, mechanische Verluste), elektrischen (dielektrische Relaxationsspektroskopie, elektrischer Durchschlag) und Aktuationseigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten neuen Silikone zur Verfügung. Für alle Materialien fand hierbei ein enger Dialog zwischen beiden beteiligten Partnern statt, der letztendlich für eine erfolgreiche Materialentwicklung auf diesem interdisziplinären Forschungsgebiet zwingend erforderlich war.

4.1. Materialauswahl und Verfahrensentwicklung zum Einbau organischer Dipole

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Silikonmaterialien vorgestellt. Anschließend werden Konzepte zum Einbau organischer Dipole entwickelt und diese in ersten Vorversuchen getestet. Letztendlich wird ein Verfahren gezeigt und modelliert, das es ermöglicht, Dipole ohne Vorreaktion kovalent an das Silikonnetzwerk zu binden.

4.1.1. Materialauswahl Silikone

Für die vorliegende Arbeit wurden Silikone gewählt, die mittels einer Hydrosilylierungsreaktion, die Platin-katalysiert verläuft, vernetzen. Ein Vorteil dieser Polyaddition liegt darin, dass keine Nebenprodukte entstehen. Im Vergleich zu anderen Verknüpfungsreaktionen von Silikonen wird die Vernetzung nicht durch Wasser initiiert oder durch Luftsauerstoff gehindert. Aus diesen Gründen kommt diese Reaktion bei einer Vielzahl an technischen Silikonprodukten zur Anwendung. Es wurde hauptsächlich auf Materialien der Firma Gelest Inc.¹ zurückgegriffen, da hier die Silikone nach einem Baukastenprinzip aus Präpolymeren mit bekannter Molmasse und Funktionalität hergestellt werden können. Als Matrix bzw. Netzketten wurden vinylterminierte Polydimethylsiloxane (PDMS) der „DMS-V“-Reihe verwendet, die mit Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymeren der HMS-Reihe, vernetzt werden können. Die Methylhydrosiloxane HMS-991, HMS-993 und HMTS² werden für die Synthese von dipolmodifizierten Siloxanen verwendet, die als Additiv in das Silikon addiert werden. Eine Übersicht der verwendeten Silikonmaterialien ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Die Funktionalität f gibt die Zahl an reaktiven Gruppen an, die im Durchschnitt pro Molekül verfügbar sind. Bei vinylterminierten Ketten sind dies immer zwei, wohingegen die Funktionalität der HMS-Reihe aus dem Gehalt an MeHSiO-Gruppen berechnet werden muss. Eine möglichst genaue Kenntnis der Funktionalität ist für die Durchführung der Vernetzungsreaktionen wichtig. Die Gleichungen zur Berechnung der Funktionalität und des Polymerisationsgrades³ DP sind im Experimenterteil (Kapitel A.1) gegeben. Ein Standardsystem, das vom Hersteller vorgeschlagen wird, besteht aus der Polymermatrix DMS-V31 und dem Vernetzer HMS-301. Der Vorteil dieses Systems liegt darin, dass die Matrix mit bereits dispergierten Siliziumdioxid-Partikeln geliefert wird. Diese Teil-

¹Vertrieb der Produkte in Deutschland durch die Firma ABCR.

²1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan

³Polymerisationsgrad = degree of polymerization DP

4. Ergebnisse

Tabelle 4.1.: In der Arbeit verwendete Silikone der Firmen Gelest Inc. bzw. ABCR. Neben dem Namen sind die molaren Massen M und prozentuale Anteile der Methylhydrosiloxan (MeHSiO)-Gruppen zu finden. Hieraus lassen sich der mittlere Polymerisationsgrad (DP) und die mittlere Funktionalität f berechnen.

Name	M [g/mol]	Mol% MeHSiO	f	DP
DMS-V03	500	-	2	5,99
DMS-V25	17200	-	2	231,20
DMS-V31	28000	-	2	376,86
DMS-V31S15	28000	-	2	376,86
DMS-V41	62700	-	2	844,83
HMS-064	55000 – 65000	5 – 7	49,08	818,05
HMS-301	1900 – 2000	25 – 30	7,51	27,31
HMS-991	1400 – 1800	100	23,64	25,64
HMS-993	2100 – 2400	100	34,45	36,45
HMTS	222,51	-	1	3,00

chen sind notwendig, um dem Film ausreichende mechanische Eigenschaften zu geben. Durch physikalische Wechselwirkungen der Teilchen mit den Netzketten und durch Hinderung der Risspropagation wird die Zugfestigkeit drastisch erhöht [128, 129, 130]. Das System DMS-V31 wird als Silikon für die ersten Tests zur Integration organischer Dipole verwendet. Ergänzend zum DMS-V31 werden zwei weitere Matrices (DMS-V25, DMS-V41) mit unterschiedlichen Netzkettenlängen getestet, um den Einfluss unterschiedlicher Netzwerkichten auf die Eigenschaften der Silikonfilme untersuchen zu können. Zusätzlich werden zwei kommerzielle Systeme, die ebenfalls unter Platin-Katalyse vernetzen, der Firmen Dow Corning (Sylgard[®]184) und Wacker Chemie (Elastosil[®]RT625) mit den DMS-V-Materialien verglichen.

4.1.2. Vorteile und Konzept zum Einbau organischer Dipole

Das Ziel der Arbeit war es, die Permittivität von Silikonfilmen durch die Addition von organischen Molekülen zu verbessern. Literaturbekannt sind bislang vor allem Permittivitätserhöhungen durch die Verwendung von anorganischen Partikeln mit hoher Permittivität, die bereits in Kapitel 2.3.5 beschrieben wurden. Die Verbesserung der Aktuationsleistung durch solche Füllstoffe ist vermindert, da sie neben der Permittivitätssteigerung auch die Steifigkeit des Materials erhöhen. Ein weiterer Nachteil liegt in der Verarbeitung, da hier oftmals aufwendige Methoden benutzt werden müssen, um Partikel homogen in der Matrix zu verteilen. Zusätzlich können entsprechende Partikel

4. Ergebnisse

sedimentieren oder zu Agglomerationen führen.

Die Vorteile molekularer Systeme liegen in der einfachen Verarbeitung durch die gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wodurch eine homogene Verteilung im Material möglich ist. Organische Moleküle haben eine geringe Dichte, wodurch Sedimentation ausgeschlossen werden kann. Die bisher in der Literatur verfolgten molekularen Ansätze verwendeten nur leitfähige Makromoleküle oder Oligomere, wie (halb-)leitende Polymere und Phthalocyanine. Bislang blieben organische aromatische Dipole unbeachtet, die sich bei Wahl der geeigneten Struktur durch hohe Dielektrizitätskonstanten von bis zu $\epsilon_r = 100$, chemische Stabilität und geringe Kosten auszeichnen. Die Integration solcher Strukturen bietet ein hohes Potenzial die Permittivität eines Silikons stark zu steigern. Möchte man polare, niedermolekulare Moleküle in eine unpolare Elastomermatrix integrieren, steht man vor dem Problem der ungenügenden Mischbarkeit beider Komponenten und der daraus resultierenden Phasenseparation. Dieses kann durch folgenden Vorversuch untermauert werden. Der Dipol N-Methyl-4-nitroanilin und die PDMS-Matrix DMS-V31 wurden in einem Überschuss von Chloroform gelöst und kurz verrührt, wodurch eine homogene Lösung entsteht. Nachdem Abdampfen des Lösungsmittels, konnte beobachtet werden, dass der Dipol im Material kristallisierte. Ein einfaches Einmischen der Dipole ist folglich nicht möglich.

Um diese Problematik zu umgehen, lag ein Fokus der Arbeit darin, eine Synthesemethode zu entwickeln, mit der Dipole an Silikone gebunden werden können, um so eine Kompatibilität zwischen den Komponenten zu erreichen. Hierfür war es notwendig, Dipole passend zu funktionalisieren, um eine Verknüpfung mit Silikonen zu ermöglichen. Hierbei kann dieselbe Reaktion genutzt werden, mit der auch das Silikonnetzwerk gebildet wird. Entsprechende Dipole können Allyl-funktionalisiert werden und reagieren demnach mit den Methylhydrosiloxan-Einheiten der Vernetzer.

Insgesamt wurden drei Verfahren experimentell verifiziert, um die entsprechenden Dipole in die Silikone zu integrieren. In den ersten beiden Verfahren sollen Dipole in einem ersten Reaktionsschritt an Vernetzer gebunden werden. Die Umsetzung kann vollständig erfolgen, wodurch entsprechende Ketten unreaktiv sind und als Additiv in das Polymer gemischt werden können. Als Alternative hierzu kann die Umsetzung nur partiell erfolgen, wodurch reaktive Einheiten verbleiben. Eine solche dipolmodifizierte Kette kann dann als modifiziertes Vernetzermolekül verwendet werden. Die beiden Ansätze werden

in Kapitel 4.1.4 beschrieben. In einem dritten Verfahren erfolgen die Dipolanbindung und die Vernetzung in einem Reaktionsschritt. Hierbei stehen Dipole und Netzketten bei der Reaktion in Konkurrenz zueinander, weswegen mehr Vernetzer in das System gegeben werden muss, um beide Reaktionspartner anzubinden. Das Verfahren wird detailliert als „One-Step-Verfahren“ in Kapitel 4.1.5 erklärt und modelliert.

4.1.3. Auswahl und Funktionalisierung organischer Dipole

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits gezeigt wurde, besitzen aromatische Dipole, bei denen sich Donor- und Akzeptorgruppen in *para*-Stellung zueinander befinden, sehr hohe Dipolmomente. Eine der stärksten Donorgruppen ist eine alkylierte Aminogruppe, weswegen die für die Arbeit verwendeten Dipolstrukturen auf Basis von Anilinen synthetisiert wurden. Tricyanovinyl- (Dip 2), Nitro- (Dip 3) und Trifluormethylgruppen (Dip 6) sind starke Akzeptoren, was zu entsprechend hohen Dipolmomenten führt. Eine Vergrößerung des Ringsystems, z.B. in Azobenzen-Verbindungen (Dip 4), erhöht das Dipolmoment zusätzlich. Alternativ hierzu wurde ein käuflicher Dipol, der bereits eine Vinylfunktionalisierung besitzt, getestet (Dip 7). Für diesen Dipol ist ein Dipolmoment von $\mu = 5,9$ D publiziert [131]. Die in der Arbeit verwendeten Dipole sind in Abbildung 4.1 gezeigt.

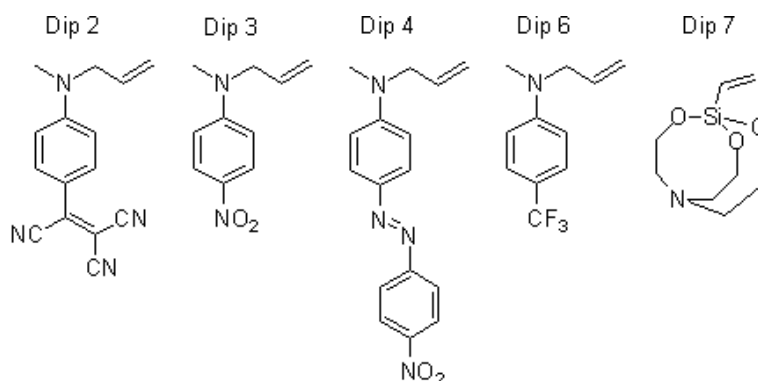


Abbildung 4.1.: Strukturformeln der Dipole Dip 2, 3, 4, 6 und 7.

Die jeweiligen Synthesevorschriften mit erzielten Ausbeuten und Produktcharakterisierung sind dem Experimenterteil zu entnehmen. Die Reaktionsmechanismen werden an dieser Stelle skizziert. Insgesamt führen alle hier gezeigten Reaktionen zu hohen Ausbeuten (ca. 80 – 95 %) des Produktes.

Die Funktionalisierung von N-alkylierten Anilinderivaten erfolgt durch Allylierung mit Allylalkohol unter Palladium-Katalyse nach Yang *et al.* [132]. Eine schematische Darstellung der Reaktion wird in Abbildung 4.2 gezeigt. Durch Triphenylphosphin wird

4. Ergebnisse

Palladium-(II)-acetat reduziert, worauf der Katalysator mit entsprechenden Liganden entsteht. Allylalkohol wird oxidativ an das Palladium (0) addiert, wodurch ein η^3 -Komplex entsteht. Die Aminogruppe des Anilinderivates greift nun nucleophil an dem Komplex an, wobei Wasser abgespalten wird. Durch eine Eliminierungsreaktion wird das gewünschte Produkt gebildet und der Katalysator regeneriert.

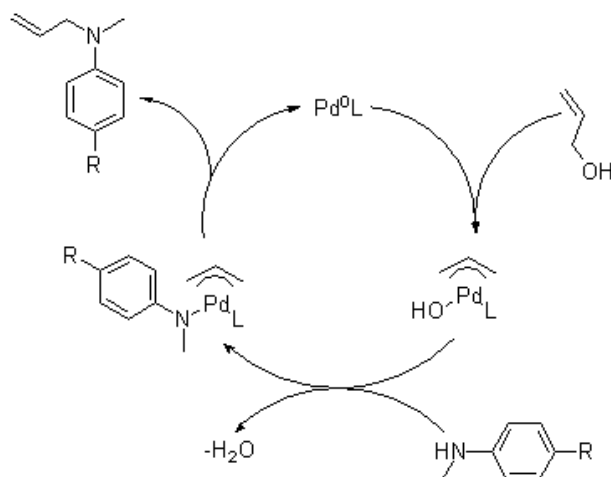


Abbildung 4.2.: Reaktionsschema der Palladium-katalysierten Allylierung mit Allylalkohol nach Yang *et al.* [132].

Ist das erforderliche N-alkylierte Anilinderivat kommerziell nicht erhältlich, wird eine vorherige N-Methylierung durchgeführt, um eine Mehrfachallylierung zu vermeiden. Die Reaktion basiert auf den Arbeiten von Sun *et al.* [133] und ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

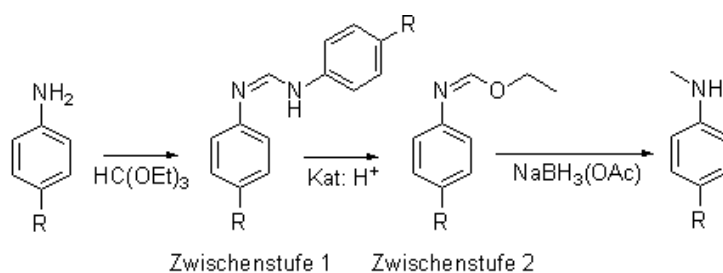


Abbildung 4.3.: Die säurekatalysierte Reaktion von Anilinderivaten mit Triethylorthoformiat zu Ethyl-N-phenylformimidaten mit anschließender Reduzierung durch Natriumborhydrid zum monomethylierten Anilinderivat.

In dem ersten Schritt wird das Anilinderivat mit einem sauren, heterogenen Katalysator und Triethylorthoformiat zu einem Ethyl-N-phenylformimidat (Abbildung 4.3, Zwischenstufe 2) umgesetzt. Hierbei bildet sich zunächst aus zwei Anilinmolekülen und

4. Ergebnisse

einem Molekül Triethylorthoformiat das entsprechende Diphenylformamidin (Zwischenstufe 1) unter Ethanolabspaltung [134]. In einem Folgeschritt reagiert Zwischenstufe 1 mit einem weiteren Molekül $\text{HC}(\text{OEt})_3$ zu Zwischenstufe 2, wobei die Geschwindigkeit und der Umsatz stark abhängig vom gewählten Katalysator sind. Ein Propionsulfonsäure-modifiziertes Zeolith ($\text{MCM-41-SO}_3\text{H}$) als wiederverwendbarer heterogener Katalysator erzielt hierbei sehr gute Ergebnisse. Aus Zwischenstufe 2 wird das Produkt erhalten, indem die Verbindung durch Natriumborhydrid reduziert wird, dessen Reaktivität durch die Zugabe von Essigsäure gesteigert wurde.

Die Dipole Dip 2 und Dip 4 werden durch eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion hergestellt (vgl. Abbildung 4.4). Als Edukt für beide Dipole wurde N-Allyl-N-methylanilin (Dip 1) synthetisiert. Dip 2 wird hergestellt, indem Tetracyanoethylen (TCNE) in *para*-Position unter HCN-Abspaltung addiert wird. Dip 4 wird durch die Azokupplung von Dip 1 mit einem Diazoniumsalz des 4-Nitroanilins hergestellt.

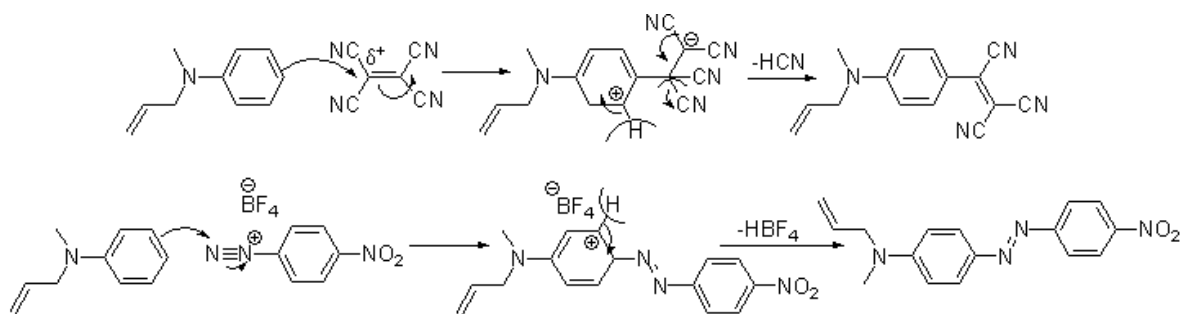


Abbildung 4.4.: Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen an N-Allyl-N-methylanilin (Dip 1). Es werden eine TCNE-Addition (oben) und eine Diazokopplung (unten) durchgeführt.

Die Methodik der Vektoraddition aus Kapitel 2.1.1 wurde genutzt, um eine Vorauswahl der Dipole zu treffen. Genaue Berechnungen der Dipolmomente der Strukturen erfolgen mit Computersimulationen, die mit dem Programm „Spartan 10“ durchgeführt wurden und in Tabelle 4.2 dargestellt sind⁴.

Tabelle 4.2.: Dipolmomente μ der funktionalisierten Dipolmoleküle aus Computersimulationen⁴.

Dipol:	Dip 2	Dip 3	Dip 4	Dip 6	Dip 7
μ [D]:	12,1	7,5	11,2	5,3	4,3

⁴Die Berechnungen wurden freundlicherweise von Dr. D. Kröner und S. Heiden, Institut für Chemie, Universität Potsdam, für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

4. Ergebnisse

Die Werte der Dipolmomente wurden im Grundzustand (Vakuum) mittels Dichtefunktionaltheorie, dem Hybridfunktional B3LYP und einem 6-31+G* Basissatz unter vorheriger Geometrieoptimierung (6-31G*) berechnet. Die Dipole Dip 2, 3 und 4 haben die höchsten Dipolmomente und sollten daher die Permittivität am meisten steigern. Es wird zunächst versucht, diese Strukturen in Silikone zu integrieren.

4.1.4. Dipolmodifizierte Additive

Um eine Entmischung der Dipole zu vermeiden, wurden die hergestellten Dipolstrukturen an Methylhydrosiloxane (HMS) gebunden, wie im Verlauf des Kapitels erklärt wird. Die Anbindung der Dipole an Siloxanketten zielt auf eine höhere Kompatibilität zur Matrix ab und soll gleichzeitig die Diffusion der Dipole unterbinden. Eine kovalente Bindung an ein Makromolekül schränkt die Mobilität der Dipole, die mit der Zeit zu separierten Phasen führen kann, stark ein. Die hergestellten Strukturen wurden dann als unreaktive dipolmodifizierte Additive (x_F -301-3, 3HMTS, 4HMTS)⁵ bzw. modifizierte Vernetzermoleküle (x_P -991-3) in das Silikon DMS-V31 gemischt, welches für erste Tests genutzt wurde. In Abbildung 4.5 ist eine Übersicht der hergestellten modifizierten Siloxanketten zu sehen.

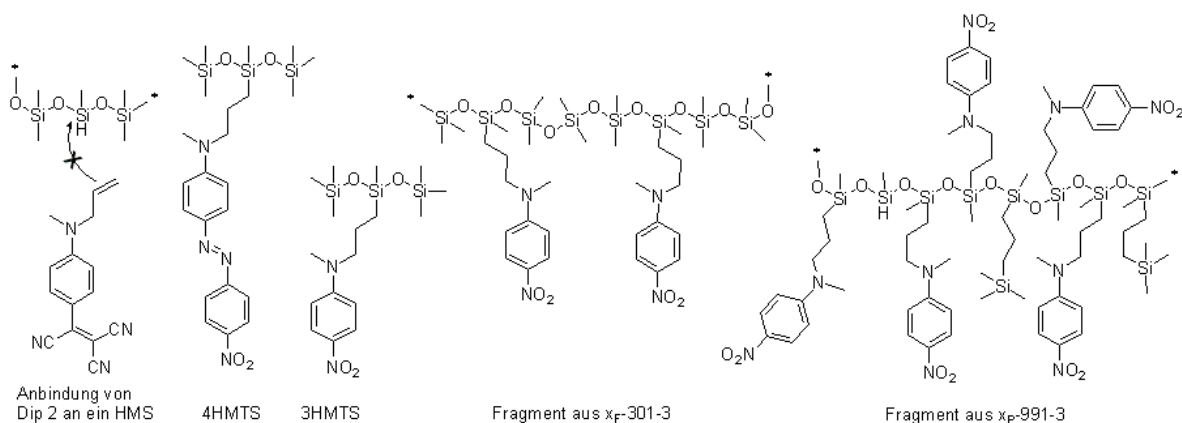


Abbildung 4.5.: Verschiedene Siloxane zur Integration in Silikonfilme. Die Verbindungen x_F -301-3 und x_P -991-3 bestehen aus ca. vier der gezeigten Fragmente und haben eine Trimethylsiloxy-Gruppe als Endgruppe.

Für Blendsysteme wurden zwei Methylhydrosiloxane mit unterschiedlichen Molmassen und Funktionalitäten verwendet. Einerseits wurden Dipole an eine monofunktionelle kurze Siloxankette (HMTS: $DP = 3, f = 1$) gebunden, andererseits an ein mehrfach funktionelles Siloxanpolymer (HMS-301: $DP \approx 30, f = 7, 5$), das auch als Ver-

⁵Für diese Moleküle wurde jeweils die gleiche molare Menge an Dipolen integriert.

4. Ergebnisse

netzer für die verwendeten Silikone genutzt wird. Reaktionen mit Dip 2 zeigten keine Umsätze bei einer versuchten Hydrosilylierung. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Tricyanovinyl-Gruppe des Dipols den Platin-Katalysator bindet und er so nicht mehr für die gewünschte Reaktionen zur Verfügung steht [135]. Dieser Dipol zeigt sich folglich als ungeeignet für die vorgesehene Hydrosilylierungsreaktion. Reaktionen von Dip 4 mit HMTS gelingen (Produkt 4HMTS, vgl. Abbildung 4.5), wobei Probleme bei dem Einmischen in Siloxane auftreten. Die Stäbchenform des entsprechenden Diazobenzols sorgt für eine ausgeprägte Kristallisation innerhalb der PDMS-Matrix. Hierdurch wird die Hydrosilylierungsreaktion gestört, was zu sehr weichen Filmen ohne elastisches Verhalten führt. Dieser Dipol zeigte auch bei anderen Versuchen zur Einmischung in Silikone ein ähnliches Phasenverhalten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass auch dieser Dipol ungeeignet für die Einbindung in Silikone ist.

Die Verknüpfung von Dip 3 mit HMTS (3HMTS) verläuft erfolgreich, allerdings ist eine Phasenseparation in den entsprechenden Blendsystemen zu beobachten. Der Stoff bildet bei der Verfilmung Tröpfchen an der Filmoberfläche. Eine vollständige Anbindung des Dipols an HMS-301 ist alternativ möglich (Produkt x_F -301-3), aber auch hier werden sehr inhomogene Filme erhalten, wie die Fotografien in Abbildung 4.6 beweisen.

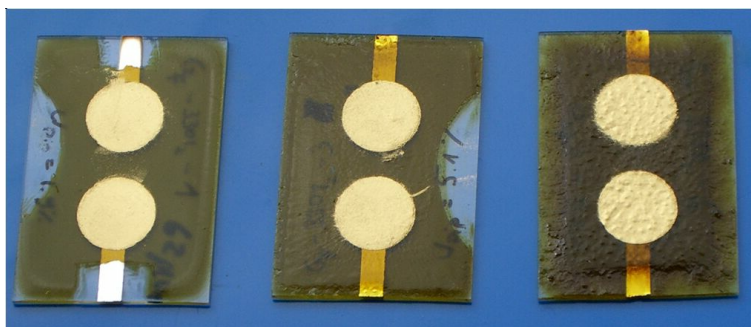


Abbildung 4.6.: Fotografien von DMS-V31-Filmen mit 5,7 (links), 17,0 (Mitte) und 33,9 Gew% (rechts) des Produktes x_F -301-3.

Aufgrund der unzureichenden Ergebnisse, die mit Blendsystemen erhalten wurden, wurde ein dipolmodifizierter Vernetzer (x_P -991-3) hergestellt. Dieser Vernetzer wird kovalent an die PDMS-Matrix gebunden, so dass keine inhomogenen Filme entstehen sollten. Für den Vernetzer muss eine Mindestmenge an reaktiven Einheiten zur Verfügung stehen, um in das Netzwerk eingebunden zu werden. Aus diesem Grund wird auf ein Polymethylhydrosiloxan (HMS-991, $DP = 28$, $f = 26$) zurückgegriffen, bei dem eine ausreichende Zahl an funktionellen Einheiten für die Vernetzung und Dipolanbindung zur Verfügung

4. Ergebnisse

steht. Nach der Dipolanbindung besitzt das Produkt genügend funktionelle Einheiten ($f = 3, 1$), um einen PDMS-Film verknüpfen zu können. Bei einem Versuch eine entsprechende Menge des Produktes zur Vernetzung von DMS-V31-Netzketten zu verwenden, findet die Filmbildung nicht statt. Die funktionellen MeHSiO-Einheiten werden offensichtlich sterisch von den Dipolmolekülen abgeschirmt, so dass sie für eine Vernetzung nicht mehr zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend für diese Ansätze lässt sich sagen, dass zwei der vorgestellten Dipole (Dip 2 und Dip 4) ungeeignet für die Integration in Silikone sind. Der Ansatz von Blendsystemen oder funktionalisierten Vernetzern scheint nicht zielführend, da inhomogene Filme erhalten werden. Die erfolgreiche Entwicklung eines alternativen Verfahrens zur Dipolanbindung (vgl. Kapitel 4.1.5) führte dazu, dass weitere Tests mit Blendsystemen auf Basis von aromatischen Dipolen eingestellt wurden.

Allerdings wurden dipolmodifizierte Siloxane auf Allylcyanid-Basis entwickelt, die als Additiv in Silikone gemischt wurden. Das Dipolmoment des Moleküls ($\mu = 3, 4$ D [136]) ist zwar vergleichsweise gering, allerdings gelingt es durch das kleine Molekülvolumen und die hieraus resultierende geringere sterische Hinderung eine hohe Dipoldichte an der Methylhydrosiloxankette zu erreichen. Eine zusätzliche Kompatibilisierung zur Matrix ist durch Anbindung von Trimethylsilan-Einheiten möglich, die eine Entmischung des Additivs und der PDMS-Matrix unterbindet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.6 dargestellt.

4.1.5. One-Step-Verfahren

Das One-Step-Verfahren ist eine einfache Möglichkeit, organische Dipole in PDMS-Matrices zu integrieren. Alle untersuchten Basissysteme bestehen unmodifiziert aus zwei Komponenten, den Lösungen A und B. Hierbei beinhaltet Lösung A die PDMS-Matrix, SiO₂-Partikel und den Pt-Katalysator, wohingegen Lösung B den Vernetzer enthält. In den folgenden Prozessen werden von diesen Lösungen immer konstante Volumina verwendet. Die Dipoladdition erfolgt mit einer dritten Lösung C, welche die Dipole und zusätzlichen Vernetzer enthält. Letzterer muss addiert werden, da Dipolmoleküle und DMS-Netzketten jeweils mit Methylhydrosiloxan (MeHSiO)-Einheiten reagieren. Würde kein zusätzlicher Vernetzer addiert, würden Netzketten unregiert bleiben, wodurch keine Filmbildung stattfinden würde. Alternativ würden Dipolmoleküle ungebunden im Film verbleiben, was in einer Phasenseparation resultieren könnte. Für Lösung C werden folgende Kriterien festgelegt.

4. Ergebnisse

- Die Lösung C beinhaltet den Vernetzer HMS-301 in einer willkürlichen Menge, wodurch eine bestimmte Zahl an MeHSiO-Einheiten vorliegt. Es wird eine äquimolare Menge an Dipol in Bezug auf die MeHSiO-Einheiten zugegeben. Hierdurch wird sichergestellt, dass bei jeder Dipolkonzentration genügend Methylhydrosiloxan-Einheiten für die Vernetzung und Dipolanbindung verfügbar sind.
- Die Verdünnung der Lösung C wird so gewählt, dass sich die Vernetzerkonzentrationen in den Lösungen B und C gleichen.
- Die Lösung C kann in beliebigen Anteilen verwendet werden und reguliert den Dipolgehalt.

Die Verarbeitung der Lösung C ist sehr einfach. Sie wird zu den Lösungen A und B gegeben, für einige Sekunden vermischt und anschließend per Gieß- oder Rakelverfahren prozessiert. Die Lösungsmittelmenge kann einfach an das jeweilige Verfahren angepasst werden. Der Dipol wird - wie die PDMS-Netzketten - mittels der Hydrosilylierung an den Vernetzer geknüpft, wobei beide Reaktionen in Konkurrenz zueinander ablaufen. In Abbildung 4.7 wird ein Beispielsystem, welches auf dem System DMS-V31 basiert, skizziert.

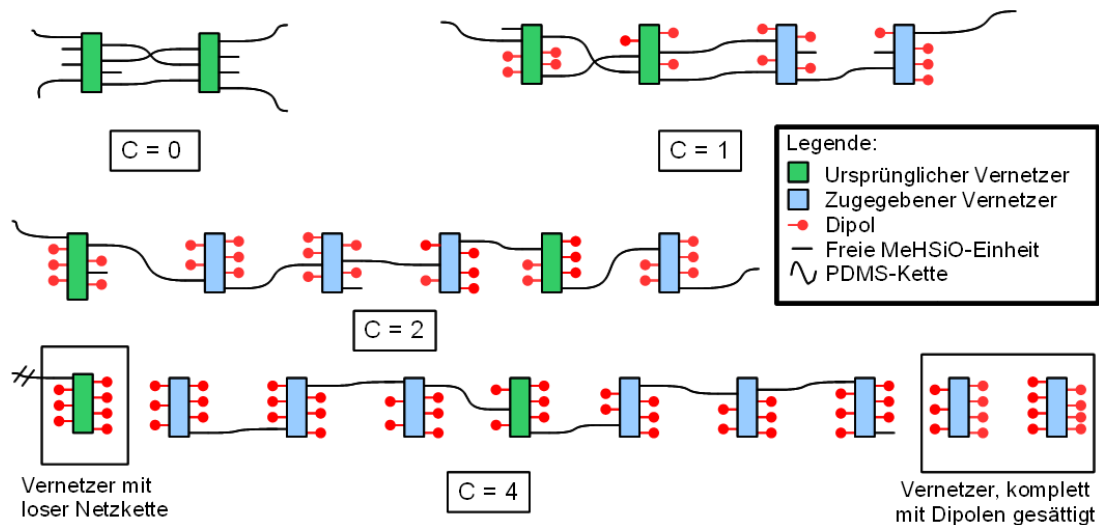


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung des Netzwerkes, wenn verschiedene Volumenteile der Lösung C ($C = 0, 1, 2, 4$) addiert werden. Mit zunehmendem C ist es wahrscheinlicher, dass PDMS-Ketten nicht mehr gebunden sind ($C = 4$, linker Rahmen) und/oder Vernetzer vollständig mit Dipol gesättigt vorliegen ($C = 4$, rechter Rahmen).

Ein schematischer Ausschnitt des Netzwerkes wird dargestellt, in das verschiedene Volumenteile der Lösung C ($C = 0, 1, 2$ und 4) eingemischt wurden. Bei diesem System

4. Ergebnisse

verdoppelt sich die Menge an Vernetzer, wenn ein Volumenteil Lösung C zugegeben wird. Es wird davon ausgegangen, dass sich Dipole und Netzketten gleichmäßig auf alle Vernetzermoleküle verteilen.

Durch die Addition der Lösung C in den variablen Mengenteilen C werden zwei Faktoren beeinflusst, das stöchiometrische Verhältnis r und die mittlere Zahl an Netzketten pro Vernetzermolekül ψ . Das stöchiometrische Verhältnis beschreibt den Koeffizienten aus der Zahl der Methylhydrosiloxan-Einheiten (n_{MeHSiO}) zur Zahl der Vineinheiten (n_{Vinyl}). Die verwendete Menge an Vinylgruppen des PDMS (k_1) und die Zahl an MeHSiO-Einheiten des Vernetzers in Lösung B (k_2) bleibt für alle Filme konstant und beträgt für das Beispielsystem $r = 1,5$. Es liegt eine äquimolare Menge an Allylgruppen und MeHSiO-Gruppen in Lösung C vor, die mit k_3 gekennzeichnet wird. Für r ergibt sich dann ein Ausdruck, bei dem im Zähler und Nenner des Bruches die gleiche Zahl addiert wird, wodurch der Term mit steigendem Dipolanteil gegen eins geht.

$$r = \frac{n_{\text{MeHSiO}}}{n_{\text{Vinyl}}} = \frac{k_2 + C \cdot k_3}{k_1 + C \cdot k_3} \quad (4.1)$$

Als Folge haben die Netzketten bei steigendem Dipolgehalt im Mittel weniger reaktive Methylhydrosiloxan-Einheiten zur Verfügung. Dies kann problematisch sein, da MeHSiO-Einheiten mit Wasser oder Sauerstoff zu Nebenreaktionen neigen, die zur Kondensationsreaktion zweier Vernetzermoleküle führen kann.

Die Zahl an möglichen Reaktionspartnern für Dipole und PDMS-Ketten wird somit vermindert. Zusätzlich ist es möglich, dass eine DMS-Kette an einem Ende an einen Vernetzer gebunden ist, aber keine MeHSiO-Einheit zur Verknüpfung der zweiten endständigen Vinylgruppe in der unmittelbaren Umgebung zur Verfügung steht. Dadurch behält die Kette ein loses Ende und bildet demnach keinen Netzwerkpunkt aus. Weiterhin beeinflusst die zunehmende Zahl an Vernetzermolekülen durch Lösung C den Aufbau des Netzwerks. Betrachtet man die mittlere Zahl der Netzketten pro Vernetzermolekül ψ , so ist davon auszugehen, dass ψ größer als zwei sein muss, um ein Netzwerk zu bilden. Für das Beispielsystem ist $\psi = 5$. Berechnet wird ψ durch die Gesamtzahl an PDMS-Ketten n_{PDMS} und der Gesamtzahl an Vernetzermolekülen $n_{\text{V,Ges}}$. Eine Netzketten ist hierbei bifunktionell, kann also an zwei Vernetzer gebunden werden. Durch die steigende Menge der Lösung C, wird immer mehr Vernetzer in das System gebracht, wodurch sich ψ verkleinert. Die Gesamtmenge der Vernetzermoleküle ergibt sich aus der Menge der Vernetzermoleküle, die in einem Volumenteil B $n_{\text{V,1}}$ enthalten sind und der Menge

4. Ergebnisse

entsprechender Moleküle, die durch Lösung C addiert werden. In Lösung B und C liegt der gleiche Vernetzer in gleichen Konzentrationen vor, weshalb sich die Gesamtmenge an Vernetzer ein Vielfaches der Vernetzermenge $n_{V,1}$ ist. Mit B und C werden im Folgenden die verwendeten Volumenteile der entsprechenden Lösungen bezeichnet.

$$\psi = \frac{2n_{\text{PDMS}}}{n_{V,\text{Ges}}} = \frac{2n_{\text{PDMS}}}{(C + B) \cdot n_V} \quad (4.2)$$

Geht man davon aus, dass Dipole und DMS-Ketten sich gleichmäßig auf die Vernetzer verteilen, so sinkt die durchschnittliche Zahl an PDMS-Ketten pro Vernetzermolekül kontinuierlich mit steigendem Gehalt der dipolhaltigen Lösung. Tabelle 4.3 zeigt die Werte für r und ψ des Beispielsystems in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Lösung C.

Tabelle 4.3.: Werte für das stöchiometrische Verhältnis r und die Zahl der PDMS-Ketten pro Vernetzermolekül ψ in Abhängigkeit von der Menge an Lösung C (C).

C	0	1	2	3	4	5	6	7	8
r	1,50	1,20	1,13	1,09	1,07	1,06	1,05	1,04	1,04
ψ	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6

Es ist ersichtlich, dass ab der Zugabe von $C = 2$ im Mittel weniger als zwei Ketten an einem Vernetzermolekül gebunden sind. Ebenso sinkt ab dieser Dipolmenge das stöchiometrische Verhältnis unter den optimalen Wert von $r = 1,2$. Um ein Netzwerk zu bilden, werden mehr als zwei Ketten pro Vernetzer benötigt, weswegen davon auszugehen ist, dass bei Volumenteilen über $C = 3$ kaum mehr ein elastisches Netzwerk vorliegt. Entgegen dieser Prognose wird in dem Kapitel 4.2 gezeigt, dass sich elastische Filme bis zu einem Wert von $C = 8$ bilden. Es wird angenommen, dass die Netzketten nicht gleichmäßig auf alle Vernetzermoleküle verteilt werden, sondern bevorzugt mit dipolfreien Molekülen reagieren. Auch gefangene Verschlaufungen, die als zusätzliche Netzwerkpunkte fungieren, gewinnen immer mehr an Bedeutung. Mit steigendem Dipolgehalt sinkt die Wahrscheinlichkeit immer stärker, dass Netzketten an Vernetzer gebunden werden. Hieraus ergeben sich lose Ketten und für sehr hohe Dipolgehalte ein kompletter Verlust der Elastizität. Dipole hingegen reagieren aus Polaritätsgründen bevorzugt mit Vernetzermolekülen, die bereits einen Dipol gebunden haben. Dies führt bei steigenden Dipolgehalten dazu, dass Vernetzermoleküle vollständig mit Dipolen umgesetzt und nicht kovalent an die Matrix gebunden sind. Neben einer Permittivitätserhöhung würde sich dann hierdurch zusätzlich der Young-Modul verringern, weil die Netzwerkdichte ab-

4. Ergebnisse

nimmt und die nicht gebundenen dipolhaltigen Vernetzer als Weichmacher fungieren.

Ein Verfahren, das dem One-Step-Verfahren ähnelt, wurde im Bereich der LC-Elastomere, die auf Basis von Siloxanen synthetisiert werden, entwickelt [57]. Es handelt sich um ein quasi reziprokes Verfahren, bei dem Methylhydrosiloxanketten als Netzketten verwendet werden, die mit wenigen kurzen vinylterminierten DMS-Ketten verknüpft sind. Freie MeHSiO-Gruppen werden dann dazu verwendet, mesogene Gruppen an das Polymerückgrat zu binden. Den Autoren gelang es, Mesogene und Netzketten in einem Reaktionsschritt zu verknüpfen. Eine direkte Adaptation des Ansatzes für dielektrische Elastomere mit den hier vorgestellten Dipolen ist nur begrenzt möglich. Die kommerziell erhältlichen Methylhydrosiloxanketten haben größtenteils Molmassen von unter $M = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Würden solche Ketten auf diese Weise verbunden, hätte dies eine sehr hohe Netzwerkdichte und daraus folgend einen hohen Young-Modul zur Folge. Die Darstellung dieses Verfahrens gelingt mit einem der wenigen verfügbaren HMS-Moleküle, das eine ausreichende Kettenlänge und Funktionalität aufweist (HMS-064). Details sind in Kapitel 4.5 beschrieben.

4.2. Variation der Netzwerkstruktur und deren Einfluss auf DEA-Eigenschaften

4.2.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird das One-Step-Verfahren zur Einbringung organischer Dipole in Silikone getestet, das in Kapitel 4.1.5 vorgestellt wurde. Die Dipole, welche die höchsten Dipolmomente besitzen (Dip 2 und Dip 4), können nicht verwendet werden, wie die Vorversuche aus Kapitel 4.1.4 zeigen. Daher wird der Dipol mit dem dritthöchsten Dipolmoment (Dip 3) für das Verfahren gewählt, wobei erste Tests zeigen, dass die Dipole Dip 6 und Dip 7 ebenfalls für das Verfahren geeignet sind. Dip 3 wurde an drei verschiedene Polymermatrices (DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41) gebunden, wobei die Silikone verschiedene Längen der PDMS-Netzketten (DP : 230, 380, 840) haben. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Netzwerkichten, welche maßgeblich die Steifigkeit des Elastomers beeinflussen. Der Dipol wird in variablen Anteilen in die drei Silikone eingebaut und die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Dipolgehalt untersucht. Letztendlich werden Aktuatoren aus den Materialien gefertigt und der Einfluss von Silikonmatrices mit unterschiedlichen Netzkettenlängen auf die Aktuation getestet. Die Messergebnisse der DMS-V31 und DMS-V41-Reihe wurden bereits publiziert [137, 138].

4.2.2. Filmbildung

Alle Filme werden im Gieß-Verfahren präpariert. Der unmodifizierte Polymerfilm wird aus den Lösungen A und B gebildet und eine variable Menge an Dipol über Lösung C zugeführt. Die Gewichtsanteile der Komponenten in den entsprechenden Lösungen, die auf Basis der verwendeten Einwaagen berechnet wurden (siehe Experimententeil, Kapitel A.3.1), sind Tabelle 4.4 zu entnehmen. Die Zusammensetzung der DMS-V31-Lösungen A und B wird auf Basis der Empfehlungen des Herstellers erstellt [139]. Die Lösungen von DMS-V25 und DMS-V41 enthalten vergleichbare Mengen⁶ oberflächenfunktionalisierter SiO_2 -Partikel. Als Platin-Katalysator wird der „Catalyst EP“ (1 Gew% Pt, Wacker Chemie) verwendet.

Um dipolhaltige Filme zu erstellen, werden die Komponenten in den angegebenen Verhältnissen gemischt. Dies führt zu acht verschiedenen Konzentrationen des Dipols in den

⁶Laut Hersteller beträgt der Anteil von SiO_2 in DMS-V31S15 15 – 18 % (im Mittel 16,5 %). Dies resultiert in einer Gesamtmenge von 12,6 % in Lösung A: DMS-V31, wenn man diesen Mittelwert zu Grunde legt.

4. Ergebnisse

Tabelle 4.4.: Einwaagen der Matrix-Lösungen A: DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41 sowie der Vernetzerlösung B und der dipolhaltigen Lösung C. Die Mischungsverhältnisse A : B : C der drei Komponenten sind für jede Matrix angegeben. Die Masse des Chloroforms ist ein Vielfaches der Gesamtmasse der Silikon- bzw. der Dipolkomponenten.

Lösungen	A: DMS-V25	A: DMS-V31	A: DMS-V41
Komponenten	84,4 % DMS-V25 14,9 % SiO ₂ 0,6 % Pt-Kat ×4,0 CHCl ₃	76,1 % DMS-V31S15 23,1 % DMS-V31 0,8 % Pt-Kat. ×4,1 CHCl ₃	84,4 % DMS-V41 14,9 % SiO ₂ 0,6 % Pt-Kat. ×4,0 CHCl ₃
Lösungen	B (Vernetzer)	B (Vernetzer)	B (Vernetzer)
Komponenten	100% HMS-301 ×40,0 CHCl ₃	100% HMS-301 ×40,0 CHCl ₃	100% HMS-301 ×40,0 CHCl ₃
Lösungen	C (Dipol)	C (Dipol)	C (Dipol)
Komponenten	57,5% HMS-301 42,5% Dip 3 ×22,0 CHCl ₃	57,5% HMS-301 42,5% Dip 3 ×22,0 CHCl ₃	57,5% HMS-301 42,5% Dip 3 ×22,0 CHCl ₃
A : B : C	4 : 1,5 : 0 – 8 mL	4 : 1,0 : 0 – 8 mL	4 : 0,5 : 0 – 8 mL

Matrices, wobei der Dipolgehalt ν von 0,0 bis 13,3 Gew% variiert. Werden höhere Dipolgehalte verwendet, haben die modifizierten Silikone kaum noch elastische Eigenschaften. Es wird davon ausgegangen, dass in diesem Fall die Vernetzungschemie derart beeinflusst wird, dass eine zu hohe Zahl an losen Netzketten vorliegt und dementsprechend geringe rückstellende Kräfte auf das Netzwerk wirken. Ein Foto eines unmodifizierten und eines dipolhaltigen Films ($\nu = 10,8$ Gew%) der Matrix DMS-V31 sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

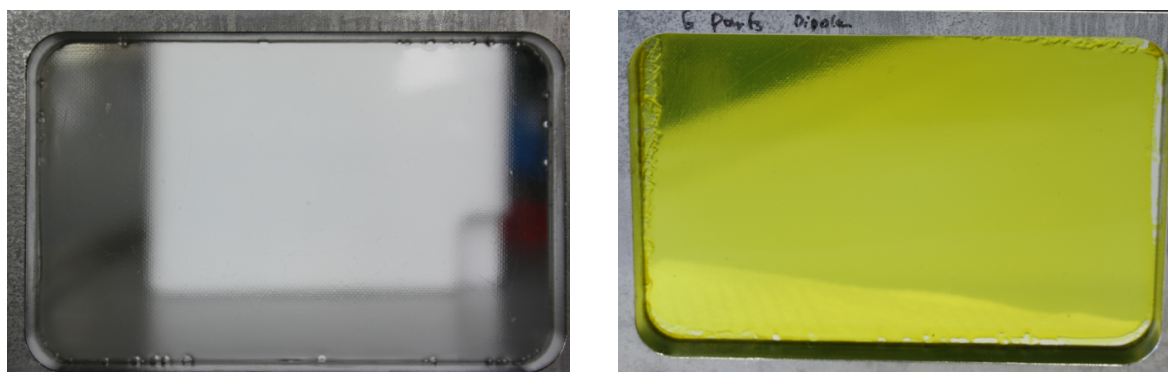


Abbildung 4.8.: Fotografien von DMS-V31-Filmen ohne (links) und mit Dipolmodifizierung (rechts).

4.2.3. FTIR-Messungen

Mittels FTIR-Messungen kann die Vernetzungsreaktion, die zur Bildung der Elastomerfilme führt, untersucht werden. Hierbei werden Details zum Filmbildungsprozess erhalten, wie beispielsweise die Geschwindigkeit der Filmbildung oder der Einfluss von erhöhten Temperaturen auf den Prozess. Von jeder Matrix (DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41) wird eine dipolhaltige Probe ($\nu = 10,8$ Gew%) über mehrere Stunden während der Filmbildung gemessen. Hierzu werden die Komponenten A, B und C kurz vor Beginn der Messung gemischt und im FTIR-Spektrometer platziert. Spektren werden in regelmäßigen Zeitintervallen aufgenommen und die Intensität der Vinyl- bzw. Allylbande von Matrix und Dipol entnommen. Eine Darstellung der auf das Maximum normierten Intensität in Abhängigkeit von der Messzeit t ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

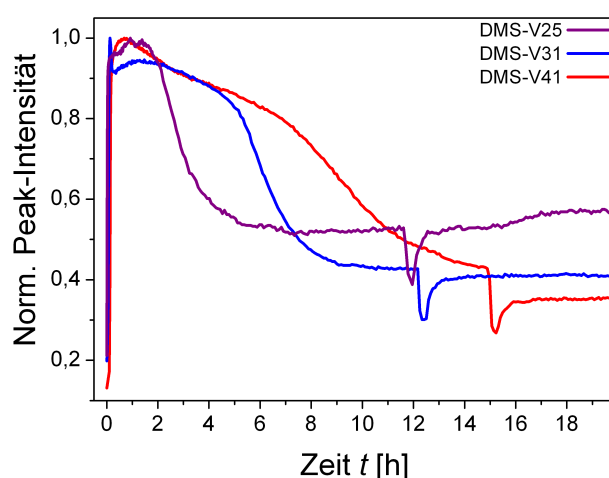


Abbildung 4.9.: FTIR-Messungen von DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen. Die Normierte Peakintensität des Schwingungsbande bei 1600 cm^{-1} ist in Abhängigkeit von der Messzeit t ausgetragen.

Während der ersten halben Stunde verdampft das Lösungsmittel und die jeweilige Lösung konzentriert sich, wodurch die Peakintensität steigt. Nach dem Vorgang ist das Maximum der Messkurve erreicht. Hiernach beginnt der Filmbildungsvorgang, bei dem Allyl- und Vinylgruppen mit Vernetzermolekülen reagieren und das Messsignal sinkt. Das Absinken des Signals bei $t \approx 12$ h, bzw. $t \approx 15$ h wird durch einen Heizschritt hervorgerufen, bei dem der jeweilige Film für dreißig Minuten auf eine Temperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ erwärmt wird. Durch die erhöhte Temperatur dehnt sich die Probe aus, was das die gemessene Intensität beeinflusst. Danach kühlt die Probe auf Raumtemperatur ab. Hierbei ist ersichtlich, dass die Kurven von DMS-V25 und DMS-V31 vor und nach dem Heizschritt die gleiche Intensität zeigen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Filmbildung

4. Ergebnisse

schon vor Start des Vorgangs abgeschlossen war. Bei DMS-V25 ist demnach die Filmbildung bereits nach etwa $t = 6$ h abgeschlossen. Für DMS-V31 wird ein ähnlicher Verlauf beobachtet, hier die Filmbildung nach etwa $t = 9$ h beendet ist. Bei DMS-V41 hingegen, ist die Verfilmung nach 15 Stunden nicht abgeschlossen. Erst nach dem Erhitzen der Probe bleibt das Messsignal konstant und die Filmbildung ist komplettiert. Es ist bei allen Kurven ersichtlich, dass die Peakintensität nie auf null abfällt. Die Ursache hierfür ist in der Überlagerung der zu messenden Allyl- und Vinylbanden bei 1600 cm^{-1} mit den Schwingungsbanden des aromatischen Rings des Dipols zu sehen. Da letzterer durch die Reaktion nicht beeinflusst wird, bleibt das Messsignal nach Umsetzung der Vinyl- und Allylgruppen konstant. Hierbei sollte allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass sich funktionelle olefinische Gruppen nicht vollständig umgesetzt haben könnten und somit ebenfalls einen Beitrag zu dem Messsignal liefern können. Es lässt sich bei einem Vergleich der Messkurven der drei Matrices feststellen, dass große Unterschiede in der Filmbildungsgeschwindigkeit bestehen, obwohl die Konzentrationen der Lösungen und des Platin-Katalysators vergleichbar sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass die drei Matrices unterschiedliche Netzkettenlängen und hierdurch bedingt Viskositäten aufweisen. Mit zunehmender Länge der PDMS-Netzketten steigt deren Viskosität und eine Zunahme des Einflusses von Diffusionsprozessen einzelner Kettensegmente ist anzunehmen. Dies führt bei steigender Kettenlänge zu einer Verlangsamung der Vernetzungsreaktion.

4.2.4. Festkörper- ^{13}C -NMR

Um zu validieren, ob die Dipole komplett an das Silikon gebunden sind, werden Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren der Silikonfilme erstellt. Von jeder Matrix wird ein unmodifizierter und ein dipolhaltiger Film ($\nu = 10,8$ Gew%) gemessen (vgl. Abbildung 4.10). In dem gezeigten Bereich der chemischen Verschiebungen δ sind jeweils neun Messsignale sichtbar, wobei der Peak (X) in modifizierten und unmodifizierten Silikonen gefunden wird und demzufolge von der Matrix stammt. Die acht verbleibenden Peaks können der angebotenen Dipolstruktur zugeordnet werden. Hierbei ändern sich die Peaks 1 – 6 während der Hydrosilylierungsreaktion nicht und die Peakintegrale bleiben konstant. Die Allylgruppe reagiert mit Methylhydrosiloxan-Einheiten des Vernetzers, wodurch sich die Peaks 7 und 8 bilden. Eine vollständige Dipolanbindung ist naheliegend, da keine Allylgruppen ($\delta = 131/117$ ppm), die von ungebundenen Dipolen stammen würden, messbar sind⁷.

⁷Eine Festkörper- ^{13}C -NMR-Sonde eines Silikonfilms, der ungebundene Dipole und die demnach Messsignale von Allylgruppen enthält, ist in Kapitel 4.4.4 gezeigt.

4. Ergebnisse

In zuvor durchgeführten Messungen der DMS-V31-Reihe ($T = -100$ bis 80°C) werden ähnliche Trends wie in der DMS-V25-Reihe festgestellt.

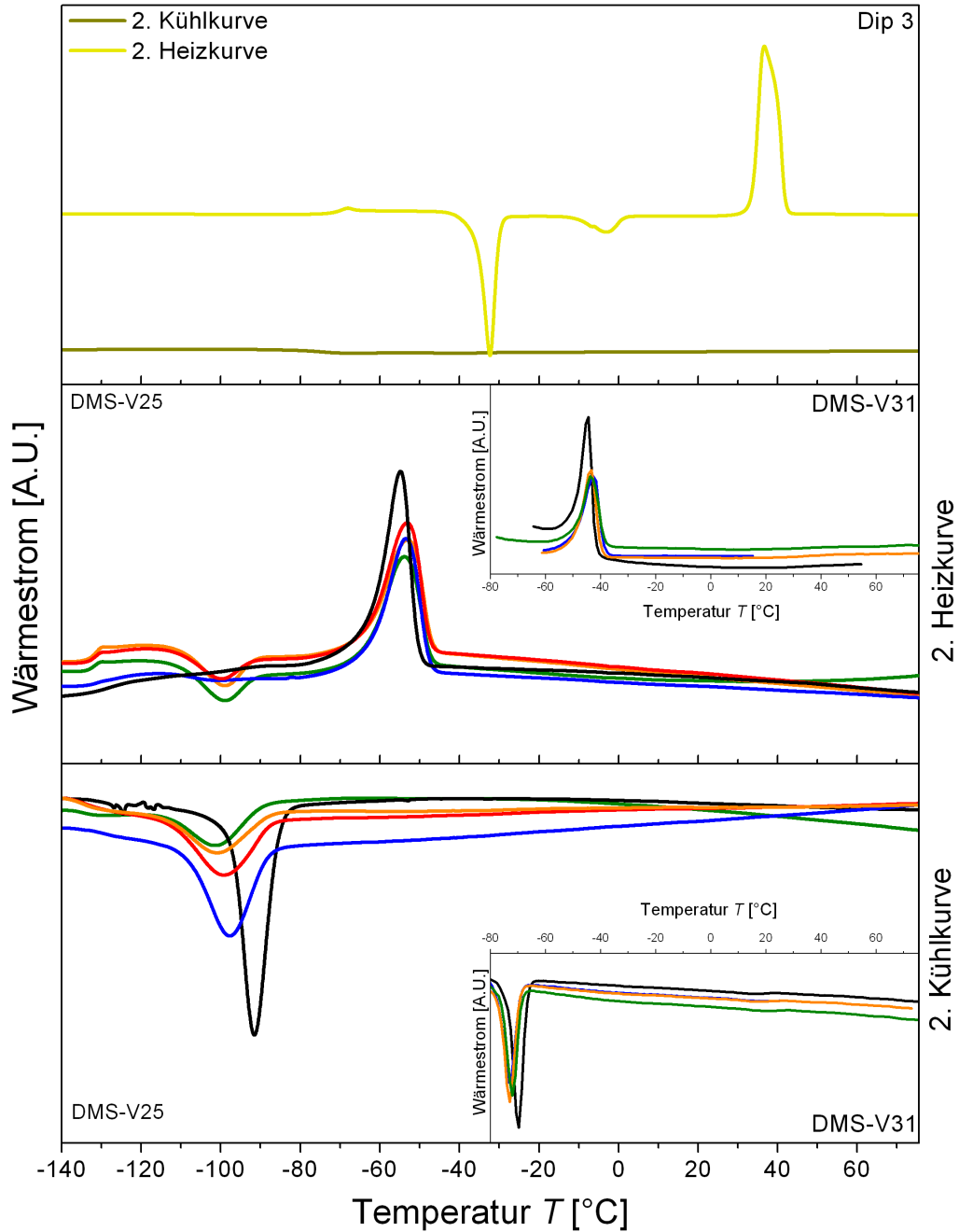


Abbildung 4.11.: DSC-Kurven des reinen Dipols (gelb, oben) und der DMS-V25-Reihe (unten) mit verschiedenen Dipolgehalten ($\nu = 0,0$ (schwarz), $4,4$ (rot), $7,8$ (blau), $10,8$ (orange), $13,3$ (grün) Gew%). Der Einschub zeigt die Messergebnisse der DMS-V31-Reihe, wobei die Linienzuordnung identisch mit der DMS-V25-Reihe ist. Hierbei entspricht ein positiver Wärmestrom einem endothermen Effekt und dementsprechend ein negativer Wärmestrom einem exothermen Effekt.

4. Ergebnisse

Für den zweiten Abkühlvorgang von Dip 3 kann festgestellt werden, dass keine Phasenübergänge stattfinden. Durch das schnelle Abkühlen des Dipols wird eine unterkühlte Schmelze erhalten und die Kristallisation des Dipols bleibt aus. Es steht nicht genügend Zeit zur Verfügung, um eine geordnete Kristallstruktur auszubilden und der Dipol geht vielmehr in einen glasartigen Zustand über. Dieses Verhalten wird Vitrifizierung genannt. Erhitzt man den Dipol im Anschluss, so kristallisiert der Dipol bei $T = -30^\circ\text{C}$ und schmilzt bei $T = 40^\circ\text{C}$.

Bei der Abkühlung der Silikonfilme bilden die PDMS-Ketten bei $T = -90^\circ\text{C}$ eine kristalline Phase aus. Dieses Verhalten ist bei der Einbringung von Dipolen weniger ausgeprägt und die Peakintensität verringert sich. Je mehr Dipol in den Film gemischt wird, desto deutlicher ist der Abfall. Mit steigendem Dipolgehalt verschiebt sich auch das Peakmaximum des Kristallisationspunktes um einige Grad Celsius zu tieferen Temperaturen. Diese kristallinen Bereiche schmelzen bei $T = -55^\circ\text{C}$ auf und auch hier ist eine Verschiebung des Peakmaximums zu verzeichnen. Bei DMS-V31 sind ähnliche Effekte in weniger ausgeprägter Form zu beobachten. Die Glasstufe der Silikone (DMS-V25) wird bei etwa $T_g = -130^\circ\text{C}$ gemessen.

Vergleicht man die Phasenübergänge der dipolhaltigen Silikone mit denen des reinen Dipols, können keine Anhaltspunkte gefunden werden, dass der Dipol im Material kristallisiert. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Dipole homogen im Material verteilt sind und keine individuellen Domänen bilden.

4.2.6. Dielektrische Spektroskopie

Mit der dielektrischen Spektroskopie werden Aussagen über das dielektrische Verhalten der Filme gewonnen. Besonders die Messung der Permittivität steht hierbei im Vordergrund, da sie direkt proportional zur erreichbaren Aktuationsdehnung ist. Der dielektrische Verlust wird ebenfalls bei der Messung aufgezeichnet. Die Ergebnisse für alle drei Matrices sind in Abbildung 4.12 zu sehen.

Die Permittivität aller drei unmodifizierten Silikonmatrices $\varepsilon_{r,0}$ liegt bei $\varepsilon_{r,0} \approx 3$. Mit steigendem Dipolgehalt steigt auch die Permittivität aller Systeme erheblich. Hierbei ist ein sehr hoher Anstieg im niederfrequenten Bereich zu beobachten. Dieser Anstieg wird durch die Diffusion von Ionen hervorgerufen und führt zur Polarisierung der Elektroden (siehe Kapitel 2.1.4). Die so erhaltenen Werte führen nicht zu einer Erhöhung der Aktuationsdehnung und sind aus diesem Grund nicht repräsentativ für die DEA-Anwendung des Materials. Der Effekt verschwindet bei Frequenzen f , die höher als $f = 1 \text{ kHz}$ sind, weswegen hier der eigentliche Messwert der Permittivität abzulesen ist.

4. Ergebnisse

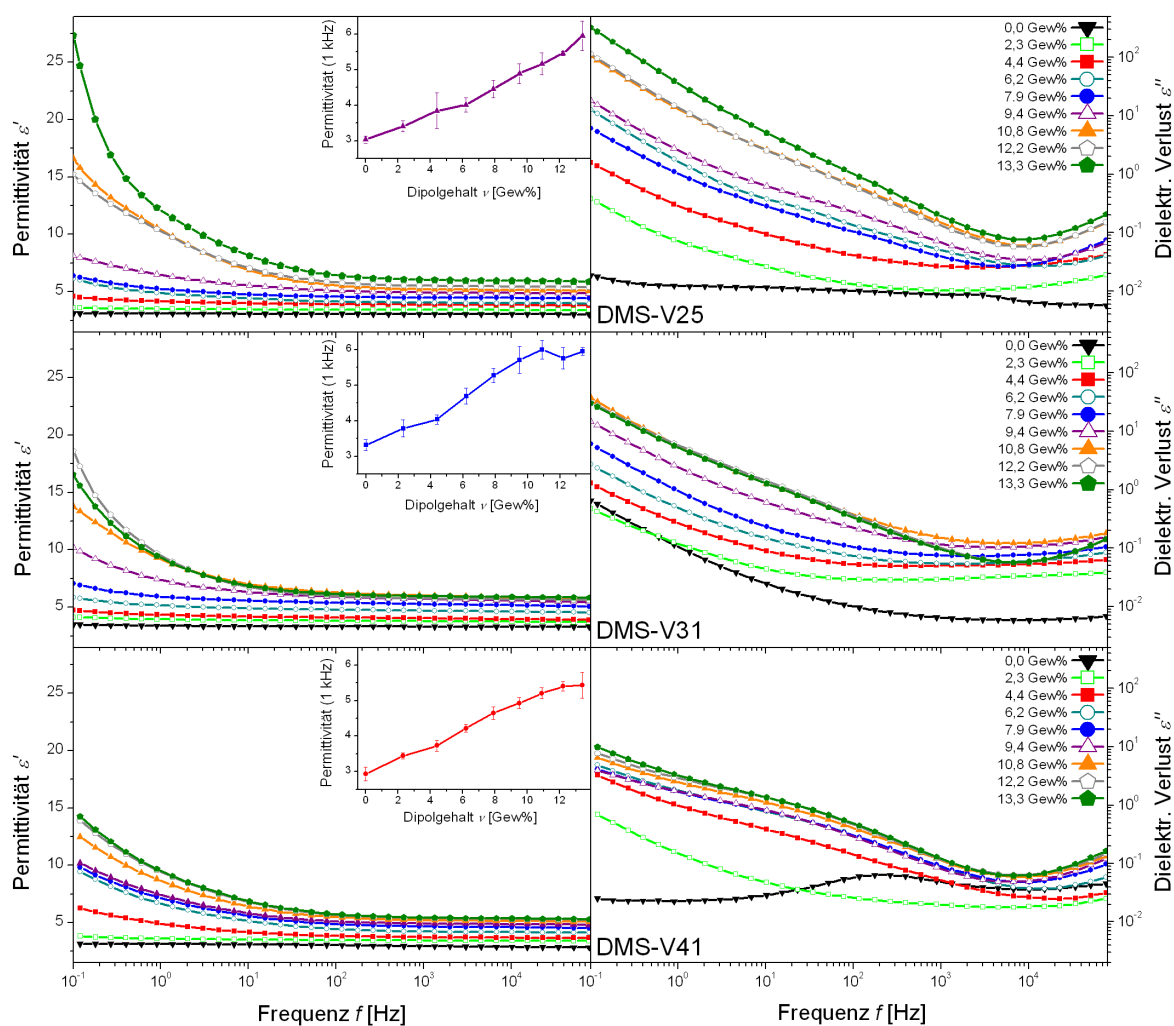


Abbildung 4.12.: Real- (links) und Imaginärteil (rechts) der Permittivität in Abhängigkeit der Messfrequenz f . Messwerte werden für die Matrices DMS-V25 (oben), DMS-V31 (Mitte) und DMS-V41 (unten) für Proben mit unterschiedlichem Dipolgehalt aufgezeichnet. Der Einschub zeigt bei allen Matrices die Permittivität bei $f = 1$ kHz in Abhängigkeit vom Dipolgehalt.

Bei maximalem Dipolgehalt ($\epsilon_{r,\max}$) ist der Wert fast doppelt so hoch wie der Ausgangswert ($\epsilon_{r,\max} \approx 6$). Der Anstieg der Dielektrizitätskonstanten ist für alle drei Matrices, im Rahmen des Fehlers, identisch. Ein Anstieg der dielektrischen Verluste ist ebenfalls mit steigendem Dipolgehalt festzustellen. Es scheint weiterhin ein Zusammenhang zwischen Netzkettlänge und den elektrischen Verlusten zu bestehen. So sind die Verluste der dipolmodifizierten DMS-V25-Filme weitaus höher als diejenigen für DMS-V41-Filme. Demzufolge ist auch der Anstieg im Realteil der Permittivität bei niedrigen Frequenzen für DMS-V25-Filme am höchsten.

Durch die Anbindung organischer Dipole wird die Permittivität aller drei Silikonmatrices erheblich gesteigert, was zu deutlich besseren Aktuatoreigenschaften der modifizierten Elastomere führen sollte.

4.2.7. Mechanische Eigenschaften

Der zweite wichtige Messparameter, der direkt die Aktuationsdehnung beeinflusst, ist der Young-Modul Y . Er steht für die Steifigkeit eines Materials und je niedriger er ist, desto weicher ist ein Material und umso weiter kann das Elastomer durch Maxwell-Spannung ausgelenkt werden. In den theoretischen Betrachtungen über Polymernetzwerke (Kapitel 2.2.2) wurde gezeigt, dass der Young-Modul proportional zur Netzwerkdicke ist. Diese steigt mit sinkendem Polymerisationsgrad der Netzketten, daher ist davon auszugehen, dass DMS-V25 das steifste Material ist und DMS-V41 das weichste. Abbildung 4.13 zeigt die Young-Moduli der drei Matrices in Abhängigkeit vom Dipolgehalt ν , die durch Zugversuche bestimmt wurden. Bei einer Betrachtung der Modulwerte Y_i der Basismateriali-

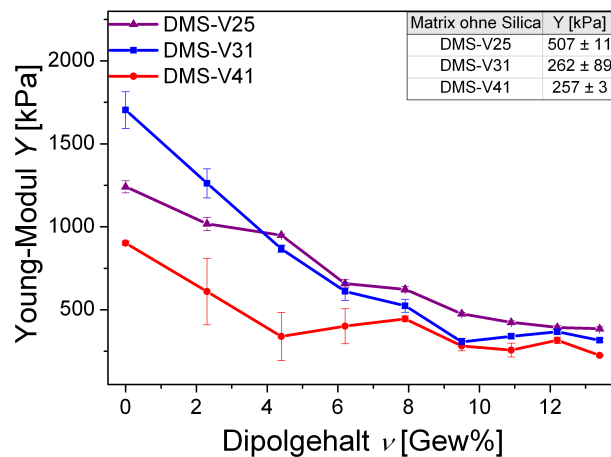


Abbildung 4.13.: Young-Moduli Y der PDMS-Matrices DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41, die mit Zugversuchen bestimmt wurden. Young-Moduli der Matrices ohne Partikel sind tabellarisch eingefügt.

en ist festzustellen, dass DMS-V41 mit $Y_{V41,0} = 900$ kPa das weichste Silikon ist. Es wäre zu erwarten, dass DMS-V31 ein weiches Material als DMS-V25 ist, allerdings wird das Gegenteil festgestellt ($Y_{V31,0} = 1700$ kPa, $Y_{V25,0} = 1200$ kPa). Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der Verwendung unterschiedlicher Siliziumdioxid-Partikel. DMS-V31 wird mit vordispersierten Partikeln geliefert, während in die anderen Matrices hydrophobisierte SiO_2 -Partikel selbst eingemischt werden müssen. Die Hydrophobisierung gelingt durch Trimethylsilylierung von Hydroxylgruppen der Partikeloberfläche mit Hexame-

4. Ergebnisse

thyldisilazan. Demnach haben hydrophobisierte Partikel deutlich weniger OH-Gruppen als unmodifizierte. Die genaue Oberflächenbeschaffenheit der Partikel der DMS-V31-Matrix ist nicht bekannt. Wenn für diese Partikel eine hohe Zahl an OH-Gruppen an der Partikeloberfläche angenommen wird, lässt sich der vergleichsweise hohe Young-Modul des DMS-V31 einfach erklären. Die OH-Gruppen an der SiO₂-Oberfläche können mit den PDMS-Ketten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, also zusätzliche physikalische Vernetzungspunkte, wodurch das Elastomer steifer wird. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Filme von den drei Matrices ohne Partikel hergestellt und mechanisch untersucht. Die Ergebnisse sind tabellarisch in Abbildung 4.13 enthalten. Hierbei ist erkenntlich, dass der Modul für steigende Netzkettenslängen abnimmt. Die Vermutung, dass nicht-hydrophobisierte Partikel für die vergleichsweise hohe Steifigkeit der DMS-V31 verantwortlich sind, kann somit gestützt werden.

Aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 4.13 ist zu entnehmen, dass die Matrices durch die Dipoladdition erheblich weicher werden. Der Young-Modul der drei Silikone gleicht sich für hohe Dipolgehalte an ($Y = 200 - 400$ kPa). Wie in Kapitel 4.1.5 bereits dargestellt wurde, greift man durch das Einbringen der Dipole massiv in die Vernetzungschemie des Silikons ein. Es wird immer mehr Vernetzer in das Silikon gebracht, um Dipol und Netzketten binden zu können. Hierdurch können komplette Segmente ungebunden bleiben, die dann als Weichmacher fungieren.

Sowohl ein verringerter Modul, als auch eine erhöhte Permittivität steigern die Aktuatiionsleitung eines Materials. Durch die Dipoladdition werden beide Parameter gleichzeitig verbessert. Durch diesen synergistischen Effekt sollte ein sehr markanter Anstieg bei einer Messung der Aktuationsdehnungen erreicht werden.

Neben regulären Zugversuchen wurden Hystereseexperimente mit Proben aller Matrices durchgeführt, um die mechanischen Verluste zu erfassen. Hierbei wird ein Elastomer auf 100 % gedehnt, anschließend relaxiert und auf 50 % Dehnung zurückgefahren. Es werden insgesamt fünf Zyklen zwischen diesen beiden Positionen gefahren. In einem Zyklus ergeben sich für die Dehnung und Relaxation zwei unterschiedliche Spannungs-Dehnungs-Kurven. Die Fläche zwischen den Kurven gibt den mechanischen Verlust in einem Zyklus wieder. Das Prinzip ist im Theorieteil mit exemplarischen Messkurven beschrieben (Kapitel 2.2.3). Eine Darstellung der mechanischen Verluste für alle Messkurven befindet sich in Abbildung 4.14.

4. Ergebnisse

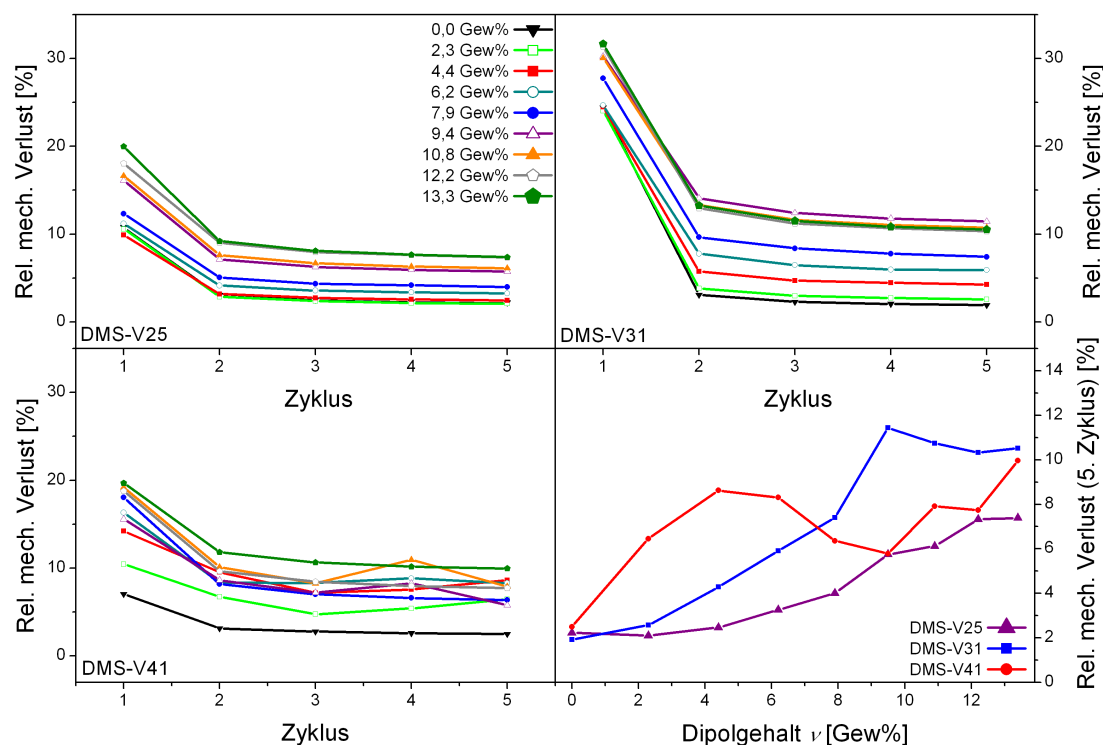


Abbildung 4.14.: Relative mechanische Verluste der Messreihen von DMS-V25 (o.l.), DMS-V31 (o.r.) und DMS-V41 (u.l.). Der relative mechanische Verlust im fünften Zyklus ist ebenfalls für alle Proben gezeigt (u.r.).

Der relative mechanische Verlust ist für alle Matrizes im ersten Zyklus am größten. Dies wird durch das Lösen von Verschlaufungen verursacht und ist als „Mullins-Effekt“ bekannt. In diesem Zyklus weisen DMS-V31-Filme einen deutlich höheren mechanischen Verlust als Filme von DMS-V25 und DMS-V41 auf. Als Ursache könnte das Lösen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen SiO_2 -Partikel und PDMS-Kette anzunehmen sein. Dies wäre ein zusätzliches Indiz dafür, dass entsprechende SiO_2 -Füllstoffe in DMS-V31 keine oder nur eine geringe Oberflächenfunktionalisierung aufweisen und somit einen höheren physikalischen Vernetzungsanteil haben. Um den Mullins-Effekt auszuschließen, wird der Verlust im fünften Zyklus verglichen. Hierbei ist festzustellen, dass die mechanischen Verluste der unmodifizierten Netzwerke unterhalb von drei Prozent liegen. Durch die Addition der Dipole steigt der Verlust für alle Matrizes an und beträgt bei maximalem Dipolgehalt etwa 7 % für DMS-V25 und zwischen 10 – 11 % für DMS-V31 und DMS-V41. Durch die Dipoladdition wird kontinuierlich das Netzwerk gestört, wodurch es zu komplett ungebundenen oder losen Fragmenten bzw. Ketten kommen kann. Durch solche Imperfektionen im Netzwerk können sich die mechanischen Verluste

erhöhen. Untersuchungen zu der Menge und Struktur der ungebundenen Anteile werden in den folgenden zwei Kapiteln vorgenommen.

4.2.8. Quellungsversuche

Filme werden gequollen, um eine Extraktion der Silikone vorzunehmen. Komponenten des Netzwerks, die nicht kovalent gebunden sind, können in das verwendete Lösungsmittel diffundieren. Chloroform wird gewählt, da es ein hervorragendes Lösungsmittel für Dipol- und Silikonkomponenten ist und außerdem zu einem hohen Quellungsgrad des PDMS führt [140]. Nach mehrmaliger Extraktion kann der Gelgehalt w_{Gel} , über die Masse des Films vor der Quellung m_0 und der Masse des extrahierten Films m_{Sw} bzw. des Extrakts m_{E} berechnet werden.

$$w_{\text{Gel}} = \frac{m_{\text{Sw}}}{m_0} = \frac{m_0 - m_{\text{E}}}{m_0} \quad (4.3)$$

Die so berechneten Gelgehalte werden für die drei Matrices in Abhängigkeit vom Dipolgehalt in Abbildung 4.15 gezeigt.

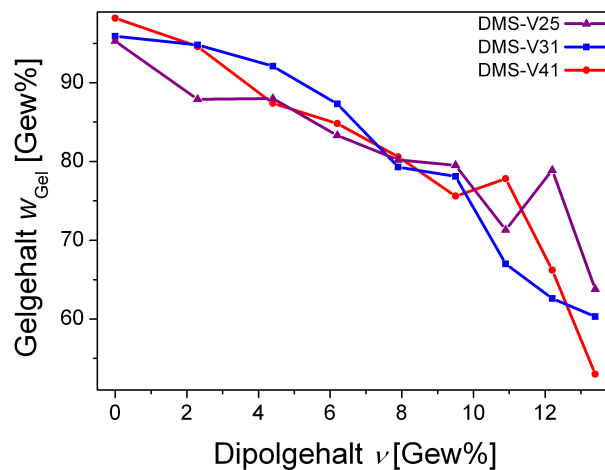


Abbildung 4.15.: Gelgehalt w_{Gel} der drei Matrices DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41 in Abhängigkeit vom Dipolgehalt ν .

In unmodifizierten Silikonen liegt der Gelgehalt zwischen $w_{\text{Gel}} = 95 - 100 \%$. Durch die Addition von Dipolen ist ein markanter Abfall des Gelgehaltes feststellbar, der bis auf $w_{\text{Gel}} = 55 - 65 \%$ absinkt. Der Kurvenverlauf für die drei Silikonmatrices ist sehr ähnlich. Die ungebundenen Anteile, die extrahiert werden, fungieren als Weichmacher. Hierdurch können das Absinken des Young-Moduls und die Erhöhung der mechanischen Verluste erklärt werden.

4.2.9. GPC-Messungen

GPC-Messungen wurden exemplarisch anhand von Extrakten durchgeführt, die aus DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen mit einem Dipolgehalt von $\nu = 10,8$ Gew% extrahiert wurden. Hierbei soll die Molmassenverteilung der extrahierten Stoffe untersucht werden, um Rückschlüsse ziehen zu können, was genau extrahiert wird. Zusätzlich wurden vier Referenzmessungen durchgeführt. Dip 3, der Platin-Katalysator, das Produkt x_F -301-3 sowie das Extrakt eines Filmes (DMS-V31) ohne Dipol wurden untersucht. Das Produkt x_F -301-3 entsteht bei einer vollständigen Reaktion von Dip 3 mit dem Vernetzer HMS-301, der für die Vernetzung der hier untersuchten Filme genutzt wird. Die Ergebnisse werden in Abbildung 4.16 dargestellt.

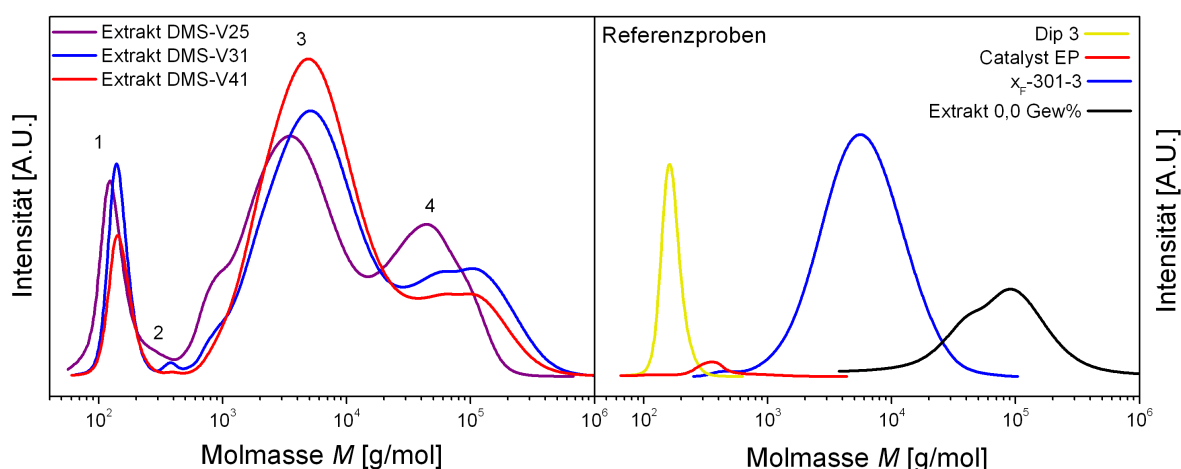


Abbildung 4.16.: GPC-Analyse der Extrakte ($\nu = 10,8$ Gew%) von DMS-V25, DMS-V31 und DMS-V41 Filmen (links). Als Referenzproben sind die Ergebnisse der Molmassenanalyse von Dip 3, „Catalyst EP“, x_F -301-3 und vom DMS-V31-Extrakt ($\nu = 0,0$ Gew%) zu sehen. Die Höhe der einzelnen Referenz-Peaks wurde für eine gute Vergleichbarkeit an die jeweiligen Peakmaxima des Extraktes der dipolhaltigen DMS-V31-Probe angeglichen.

Das Extrakt besteht aus mehreren Anteilen. Ein definierter Peak (1) ist bei Molmassen von $M \approx 200$ g·mol⁻¹ sichtbar, der per Referenzmessung dem ungebundenen Dipol zugeordnet wird. Da allerdings keine Signale von ungebundenen Dipolen im Festkörper-¹³C-NMR zu beobachten waren, ist davon auszugehen, dass unter 5 mol% Dipol nicht an die Matrix geknüpft sind. Peak 2 stammt von dem Silikonöl, in das der Platin-Katalysator eingebettet ist und das unter 1 Gew% verwendet wird. Der Hauptanteil in dem Extrakt stellen Moleküle mit Molmassen im Bereich von $M = 10^3 - 10^4$ g·mol⁻¹ dar (Peak 3). Dies entspricht einem Vernetzermolekül, das ausschließlich mit Dipolen umgesetzt und nicht kovalent an das Silikonnetzwerk gebunden ist. Die Referenzprobe des Produktes

4. Ergebnisse

x_F-301-3 bestätigt diese Vermutung. Bei Molmassen, die eine Größenordnung höher liegen ($M = 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ist ein zusätzlicher Peak (4) sichtbar. Eine Referenzmessung des Extraktes von DMS-V31 ($\nu = 0,0 \text{ Gew}\%$) bestätigt, dass es sich bei Peak 4 um ungebundene Vernetzermoleküle handelt, welche neben Dipolen anteilig lose PDMS-Ketten tragen.

4.2.10. Elektrischer Durchbruch

Messungen des elektrischen Durchbruchs wurden für die drei dipolmodifizierten Silikone durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.17 gezeigt.

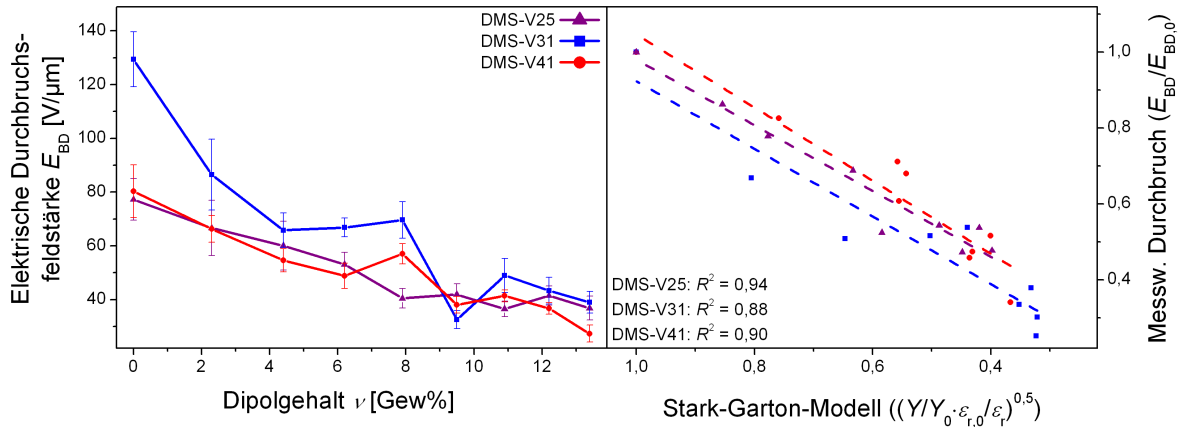


Abbildung 4.17.: Elektrischer Durchbruch aller Proben der DMS-V-Reihe (links). Die relative Durchbruchfeldstärke in Abhängigkeit von den Relativwerten des Stark-Garton-Modells ist mit dem Korrelationskoeffizient der linearen Anpassung gegeben (rechts).

Es ist erkennbar, dass die elektrische Durchbruchfeldstärke mit zunehmendem Dipolgehalt stark abfällt. Für alle drei Silikone ist dieses Verhalten festzustellen. In der theoretischen Betrachtung des Durchschlages (Kapitel 2.1.5) wurde bereits gezeigt, dass die elektromechanische Instabilität ein Fehlmechanismus ist, der bei DEAs vorkommen kann. Das Stark-Garton-Modell sagt voraus, dass sich die Durchbruchfeldstärke proportional zur Wurzel des Koeffizienten aus Young-Modul und Permittivität verhält [40].

Trägt man die relativen Messwerte der Durchbruchfeldstärke gegen die relative Änderung aus dem Stark-Garton-Modell auf, so ist für alle drei Matrices ein linearer Zusammenhang erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die Materialien durch die elektromechanische Instabilität zerstört werden. Die verminderte Durchbruchfeldstärke ist folglich als negative Begleiterscheinung der Materialverbesserung zu betrachten. Dies ist nicht zwingend als problematisch anzusehen, da durch die Materialverbesserung mit niedrigen Feldern schon hohe Aktuationsdehnungen erreicht werden können. Für Anwendungen,

bei denen geringe Spannungen gefordert werden, sind die neuen Materialien daher vorteilhaft.

4.2.11. Aktuationsmessungen

Aktuationstests wurden mit „pure shear“-Aktuatoren in der „constant force“-Konfiguration bis zum elektrischen Durchschlag durchgeführt. Die erhaltenen Aktuationskurven wurden quadratisch nach der Gleichung 4.4 von Pelrine *et al.* [81] angepasst, wodurch die Sensitivität β erhalten wird. Als Referenzmaterial wurde das häufig für Aktuation genutzte VHB™ 4905 der Firma 3M (vgl. Kapitel 2.3.4, Tabelle 2.3) getestet.

$$s_z = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{Y} \cdot \left(\frac{U}{z} \right)^2 = \beta E^2 \quad (4.4)$$

Die Aktuationskurven und gemessenen Sensitivitäten sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Generell ist die geringer werdende Durchbruchfeldstärke bei allen Messreihen bemerkbar, welche die maximal erreichbare Aktuationsdehnung limitiert.

Die Filme der DMS-V31-Reihe erreichen insgesamt die niedrigsten Dehnungen, wie bereits durch ihren hohen Modul zu erwarten war. Die Aktuationskurven erreichen eine maximale Dehnung von $s_z = 1,25$ %. In diesem Bereich ist ein lineares Spannungs-Dehnungs-Verhalten gegeben, so dass anhand dieser Messwerte eine Anpassung mit einem Polynom zweiten Grades gut demonstriert werden kann, um die Sensitivitäten zu erhalten. Die resultierenden Korrelationskoeffizienten zeigen, dass ein quadratischer Kurvenverlauf gegeben ist und die Anpassung zu zuverlässigen Sensitivitätswerten führt. Bei einem Vergleich der Sensitivitäten wird eine Verbesserung um den Faktor sechs bei maximalem Dipolgehalt erreicht. Insgesamt bleiben allerdings alle Sensitivitätswerte der DMS-V31-Reihe nur etwa halb so groß, wie die Messwerte der analogen Proben aus der DMS-V41-Reihe. Dies war insofern nicht zu erwarten, als dass sich die gemessenen Young-Moduli für hohe Dipolkonzentrationen angleichen und die Permittivitäten etwa gleich sind. Demnach wäre vielmehr davon auszugehen, dass auch die Sensitivitäten bei hohen Füllgraden ähnlich sind. Der Grund, warum dies nicht so gemessen wird, kann darin liegen, dass der Modul in einem Zugversuch mit vergleichbar hoher Zugrate ($2,5 \text{ \%} \cdot \text{s}^{-1}$) gemessen wurde. Im Vergleich hierzu ist die Dehnungsrate bei Aktuationsmessungen sehr langsam ($5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$). Ungebundene Anteile des Netzwerkes bringen nach dem Kelvin-Voigt-Modell (Kapitel 2.2.3) einen Beitrag zum Modul, der abhängig von der Zugrate ist. Bei den langsamen Dehnungsgeschwindigkeiten ist der viskose Beitrag

4. Ergebnisse

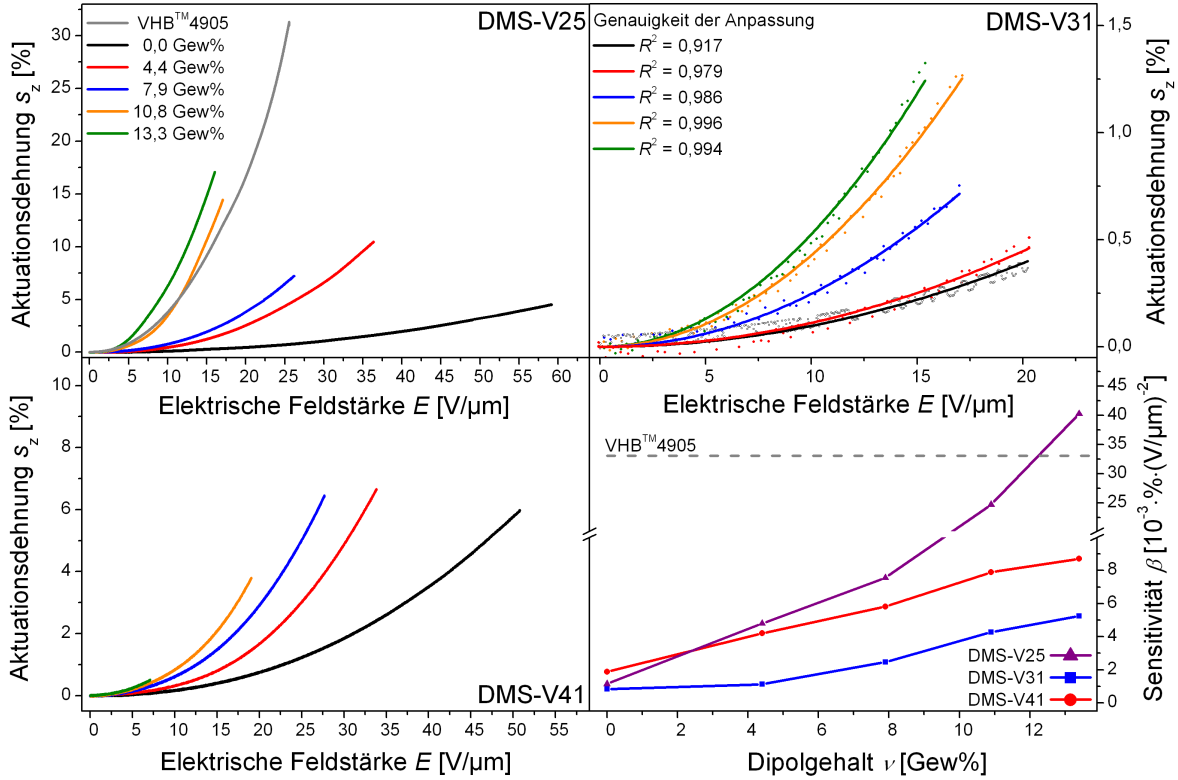


Abbildung 4.18.: Aktuationskurven der DMS-V25-Reihe und des VHB™ 4905 (o.l.) sowie der DMS-V31- (o.r.) und DMS-V41-Reihe (u.l.). Die gemessenen Sensitivitäten sind ebenfalls dargestellt (u.r.), wobei die y-Achse unterbrochen wird, um das volle Spektrum der Werte darstellen zu können. Exemplarisch wird die Anpassung der Messwerte der DMS-V31-Reihe mit einem Polynom zweiten Grades gezeigt, um die Sensitivitäten zu extrahieren. Hierbei sind die Korrelationskoeffizienten R^2 zusätzlich aufgeführt.

vernachlässigbar und der Modul ist nur vom elastischen Anteil des Polymers abhängig. Vergleicht man die Moduli unmodifizierter Proben, die fast keinen viskosen Anteil haben, ist festzustellen, dass für DMS-V31 etwa doppelt so hohe Werte gemessen werden wie für DMS-V41. Demzufolge hat DMS-V31 eine halb so hohe Sensitivität. Der Anstieg von β der DMS-V41-Reihe verläuft vergleichbar zur DMS-V31-Reihe und die Sensitivitätserhöhung beträgt 350 %. Die Aktuationskurven von DMS-V25 sind außergewöhnlich. Der Messwert von β für das unmodifizierte Material entspricht dem Erwartungswert aus Modul und Permittivität. Allerdings ist der darauf folgende Anstieg mit steigendem Dipolgehalt immens und verläuft entgegen den Erwartungen. Das Material mit dem höchsten Grad an Dipol erreicht mit $15 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ eine transversale Aktuationsdehnung von 15 % und die Sensitivität erhöht sich um den Faktor 40. Der Effekt wurde reproduzierbar für mehrere Aktuatoren gemessen, so dass ein Messfehler ausgeschlossen wird. Damit erreicht die DMS-V25-Probe mit maximalem Dipolgehalt höhere Sensi-

vitäten als VHB™ 4905. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um dieses Phänomen vollständig verstehen und erklären zu können.

4.2.12. Zusammenfassung

Das One-Step-Verfahren wurde an drei Basissilikonen erfolgreich getestet und es werden jeweils homogene Filme erhalten. Mittels FTIR-Messungen konnte die Hydrosilylierungsreaktion zur Netzwerkverknüpfung unter Einfluss von Dipolen für die drei PDMS-Systeme verglichen werden. Festkörper-¹³C-NMR-Spektren beweisen, dass die Dipole kovalent an Vernetzermoleküle gebunden werden. DSC-Messungen zeigen, dass die Dipole homogen im Material verteilt sind und sich die thermischen Eigenschaften der Silikone nur minimal ändern. Die Permittivität aller Silikonmatrices verdoppelt sich durch die Addition der Dipole bei maximalem Gehalt, wobei die elektrischen Verluste ebenfalls zunehmen. Die Steifigkeit der unmodifizierten Silikone unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Netzwerkstruktur deutlich. Durch die Dipoladdition werden alle Matrices weicher und für hohe Dipolgehalte gleichen sich die gemessenen Young-Moduli an. Die mechanischen Verluste steigen gleichzeitig. In Quellungsversuchen zeigt sich, dass bei maximalem Dipolgehalt bis zu 45 Gew% ungebundene Anteile aus dem Silikon extrahiert werden können. Mit einer Molmassenanalyse des Extraktes kann festgestellt werden, dass es hauptsächlich aus Vernetzermolekülen mit angebondenen Dipolen besteht. Die Durchbruchfeldstärke sinkt durch die Dipoladdition, was durch die elektromechanische Instabilität zu erklären ist. In Aktuationsmessungen kann beobachtet werden, dass der Beitrag der viskosen Anteile auf den Young-Modul zu vernachlässigen ist und demnach die mechanischen Eigenschaften nur durch den Aufbau des Netzwerkes bestimmt werden. Für DMS-V31 und DMS-V41 bestätigen sich die Trends, der bereits in den Messungen des Young-Moduli und der Permittivität erkennbar waren. Die synergetische Verbesserung beider Parameter verbessert die Sensitivität der Materialien erheblich (um 500 % für DMS-V31 bzw. 350 % für DMS-V41). Bei DMS-V25 ist ein massiver Anstieg der Sensitivität (4000%) durch die Dipole reproduzierbar zu beobachten. Bei einer Feldstärke von $E = 15 \text{ V}/\mu\text{m}$ kann eine Aktuationsdehnung von $s_z = 15\%$ erreicht werden. Diese hohe Dehnung wird unerwartet und entgegen der Prognosen erzielt. Weitere intensivere Forschungen mit diesem Material sind notwendig, um das Phänomen dieses enormen Anstiegs erklären und mit der Netzwerkstruktur korrelieren zu können.

4.3. Untersuchungen zum Einfluss der extrahierbaren Phase anhand DMS-V25

4.3.1. Einleitung

Im vorherigen Kapitel wurde u.a. gezeigt, dass der Gelgehalt durch die Dipoladdition sinkt. Es bilden sich bis zu 40 Gew% ungebundene, weichmachende Komponenten, die mit Dipolen funktionalisiert sind. Diese sorgen dafür, dass der Young-Modul sinkt, allerdings steigen durch die nicht gebundenen Anteile die mechanischen Verluste. In diesem Kapitel soll der Einfluss der ungebundenen Bestandteile am Beispiel von DMS-V25-Filmen näher untersucht werden. Es soll weiterhin untersucht werden, in wie weit die Solphase die hohen Aktuationsdehnungen der DMS-V25-Filme beeinflusst.

4.3.2. Filmbildung

Die Filme für die Untersuchungen wurden durch die Quellungsexperimente von DMS-V25-Filmen erhalten, die im vorherigen Kapitel beschreiben sind. Durch die Quellung werden nicht-kovalent gebundene Anteile, also der Solanteil, aus dem Elastomer extrahiert. Es verbleiben Filme, welche nur aus kovalent gebundenen Komponenten bestehen. Bei der Charakterisierung der Proben wurde darauf geachtet, dass „Zwillinge“ getestet wurden. Dies bedeutet, dass ein Film halbiert und eine Hälfte im Originalzustand untersucht wurde. Diese Testergebnisse sind im vorherigen Kapitel dargestellt. Die zweite Hälfte des Elastomers wurde nach der Extraktion getestet, wodurch zwei Proben direkt miteinander vergleichbar sind. Filme mit maximalem Dipolgehalt waren sehr anfällig für Defekte während der Quellungsexperimente, so dass bei den meisten dieser Proben keine Zwillinge erhalten wurden. Der Dipolgehalt der Messreihe vor und nach der Extraktion wird gleich angegeben, um die Daten besser zuordnen zu können. Es ist anzumerken, dass Dipole aus dem Film extrahiert werden, so dass der Dipolgehalte der solfreien Filme unterhalb der angegebenen Werte liegen kann. Sämtliche Messwerte der nicht-extrahierten Proben sind aus dem vorherigen Kapitel übernommen.

4.3.3. DSC-Messungen

Der Einfluss der extrahierbaren Solphase auf die thermischen Eigenschaften wird mittels DSC-Messungen überprüft. Hierbei werden einige extrahierte Proben untersucht und mit ihren nicht-extrahierten Analoga verglichen, wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist.

4. Ergebnisse

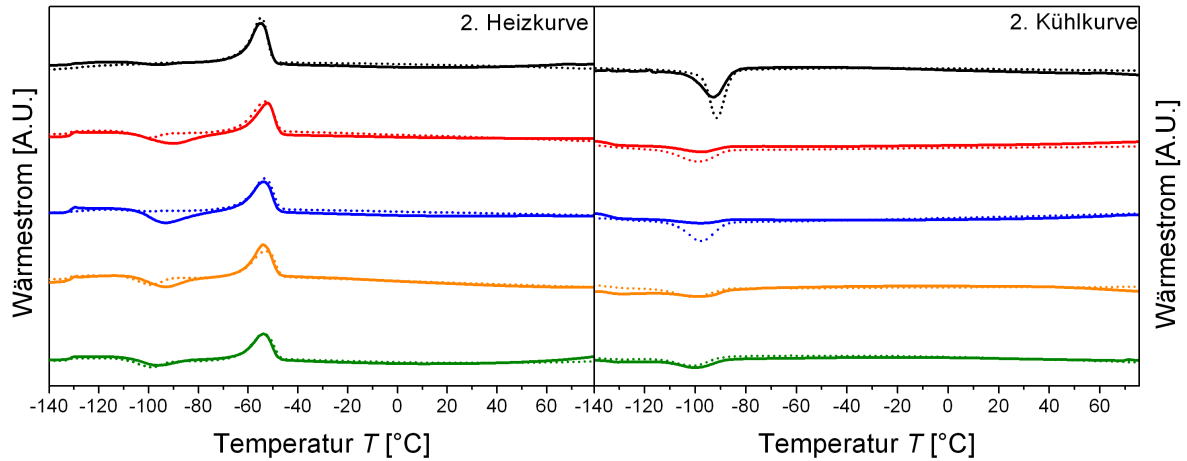


Abbildung 4.19.: DSC-Messkurven von extrahierten (durchgehende Linie) und nicht-extrahierten (gepunktete Linie) DMS-V25-Filmen. Die Dipolgehalte betragen 0,0 (schwarz), 4,4 (rot), 7,9 (blau), 10,8 (orange) und 13,3 (oliv) Gew%. Dargestellt sind jeweils die zweiten Heiz- (links) und Kühlkurven (rechts), die auf der y-Achse so verschoben wurden, dass alle Messkurven übersichtlich zu vergleichen sind.

Es ist erkennbar, dass sich die Messkurven nur minimal ändern, wenn keine Solphase im Polymer vorhanden ist. Vergleich man die Heizkurven (links), so zeigt sich, dass der Kurvenverlauf für jeweils ein Messpaar fast gleich ist. Bei einer Betrachtung der Kühlkurven kann festgestellt werden, dass das Kristallisationsverhalten des PDMS bei einem Dipolgehalt von $\nu = 0 - 8$ Gew% weniger ausgeprägt ist, wenn nur kovalent gebundene Anteile im Netzwerk vorliegen. Somit bestätigt sich, dass eine Dipolanbindung sich nicht wesentlich auf die thermische Eigenschaften der Elastomere auswirkt. Dies ist unabhängig davon, ob Dipole kovalent an das Netzwerk gebunden sind oder als ungebundener Einschluss vorliegen.

4.3.4. Dielektrische Spektroskopie

Die extrahierten Filme wurden mittels DRS-Messungen charakterisiert. Durch die Extraktion werden dipolhaltige Vernetzer aus dem Elastomer entfernt, wodurch nur die kovalent gebundenen Dipolmoleküle im Polymer verbleiben. Die Permittivität sollte aus diesem Grund in den extrahierten Filmen kleiner sein als in den nicht-extrahierten Äquivalenten. Die Messergebnisse werden in Abbildung 4.20 dargestellt.

Die Annahme bestätigt sich, dass die Permittivität der extrahierten Filme vergleichsweise klein ist. Die entsprechenden Werte erhöhen sich zwar mit steigendem Dipolgehalt, allerdings nicht so markant wie bei den nicht-extrahierten Proben. Für den maximalen Dipolgehalt bleibt der Wert unterhalb von $\epsilon_r = 5$. Dieses ϵ_r ist vergleichbar zu einer

4. Ergebnisse

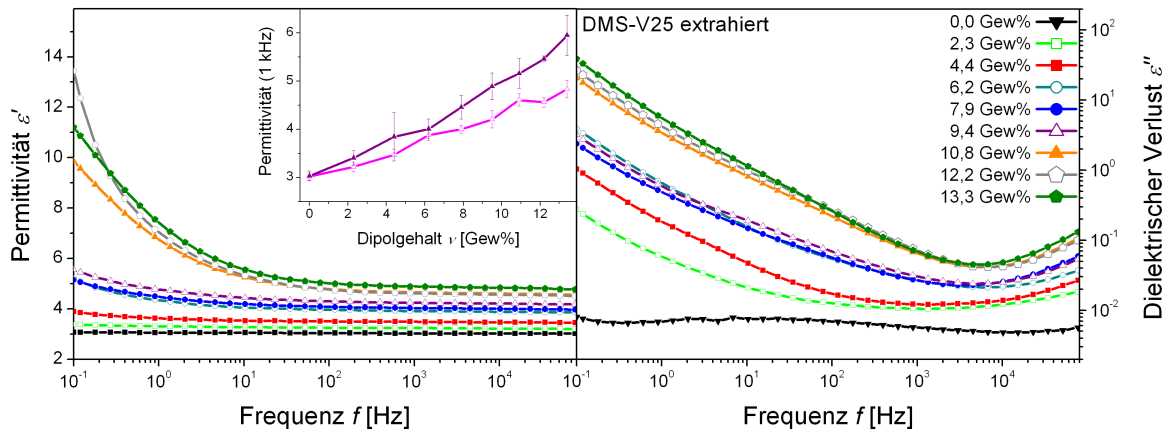


Abbildung 4.20.: Dielektrische Untersuchungen an extrahierten DMS-V25-Filmen mit variablem Dipolgehalt. Der Real- (links) und Imaginärteil (rechts) der Permittivität (ϵ' , ϵ'') sind dargestellt, wobei der Einschub die Permittivität bei 1 kHz in Abhängigkeit vom Dipolgehalt zeigt. Hier sind die Messergebnisse der nicht-extrahierten DMS-V25-Reihe (violett) und der extrahierten DMS-V25-Reihe (magenta) dargestellt.

nicht-extrahierten Probe mit $\nu = 9,4$ Gew%. Der Anstieg bei niedrigen Frequenzen, der durch Elektrodenpolarisation verursacht wird (vgl. Kapitel 2.1.4), ist auch in den solfreien DMS-V25-Filmen messbar, wobei die dielektrischen Verluste dieser Messreihe jedoch geringer sind, als bei den analogen solhaltigen Filmen.

4.3.5. Mechanische Eigenschaften

Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen der extrahierten DMS-V25-Filme durch Zugversuche werden in Abbildung 4.21 gezeigt.

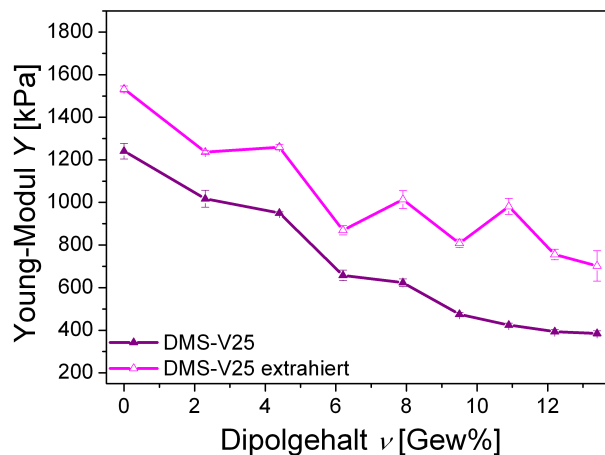


Abbildung 4.21.: Young-Moduli der solhaltigen und solfreien DMS-V25-Filme.

4. Ergebnisse

Durch die Extraktion der Solphase werden Moleküle aus dem Netzwerk entfernt, die als Weichmacher fungieren. Hierdurch werden die extrahierten Proben steifer. Insgesamt liegen die Modulwerte der extrahierten Proben für alle Dipolkonzentrationen etwa um 200 – 300 kPa über den Werten der nicht-extrahierten DMS-V25-Reihe. Die mechanischen Verluste werden durch das Verstrecken der Elastomere in Zyklen erhalten. In Abbildung 4.22 ist zu sehen, dass die Verluste für die solfreien Matrices höher liegen als diejenigen der solhaltigen Analoga. Der hohe mechanische Verlust im ersten Zyklus wird durch den Mullins-Effekt verursacht (Kapitel 2.2.3). Es ist davon auszugehen, dass das Sol im Polymernetzwerk als eine Form von Schmiermittel fungiert, durch das die Reibung der losen Ketten reduziert wird. Eine große Zahl an solchen Ketten ist denkbar, da ein starker Eingriff in die Vernetzungschemie durch die Dipoladdition stattgefunden hat. Hierdurch können viele Imperfektionen im Netzwerk entstanden sein, welche die mechanischen Verluste erhöhen und zu einer Verringerung der Elastizität führen.

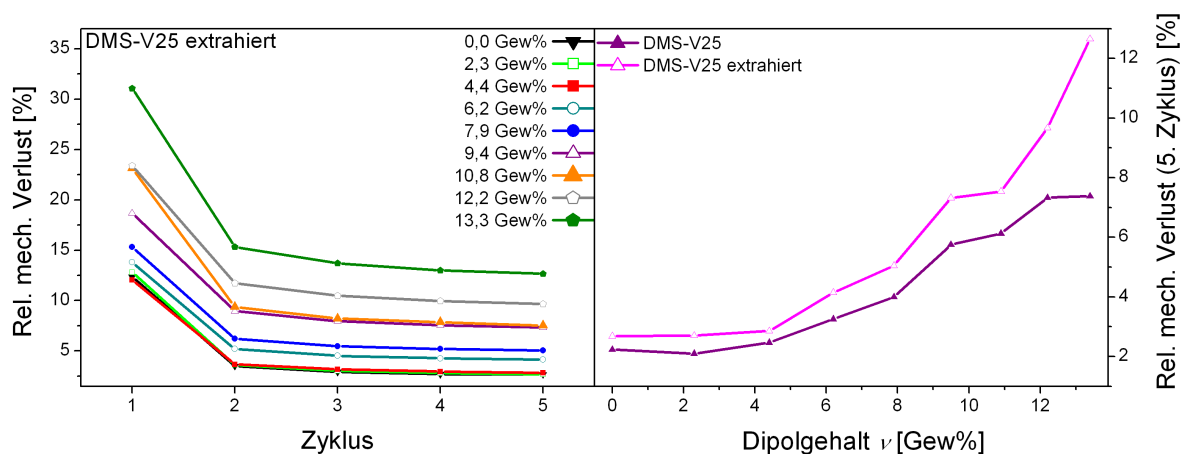


Abbildung 4.22.: Mechanische Verluste der extrahierten DMS-V25-Reihe. Die Messergebnisse der einzelnen Zyklen sind links gezeigt, während der Verlust im fünften Zyklus rechts dargestellt wird.

4.3.6. Elektrischer Durchbruch

Der elektrische Durchbruch der extrahierten DMS-V25-Proben wurde in Abhängigkeit vom Dipolgehalt ν untersucht (vgl. Abbildung 4.23).

Bei einer Untersuchung des elektrischen Durchbruchs der extrahierten DMS-V25-Reihe lässt sich feststellen, dass die Filme insgesamt höhere Werte als die nicht-extrahierten Filme haben. Dies lässt sich durch Vorhersagen aus der elektromechanischen Instabilität ableiten, da die extrahierten Filme steifer sind und eine geringere Permittivität haben.

4. Ergebnisse

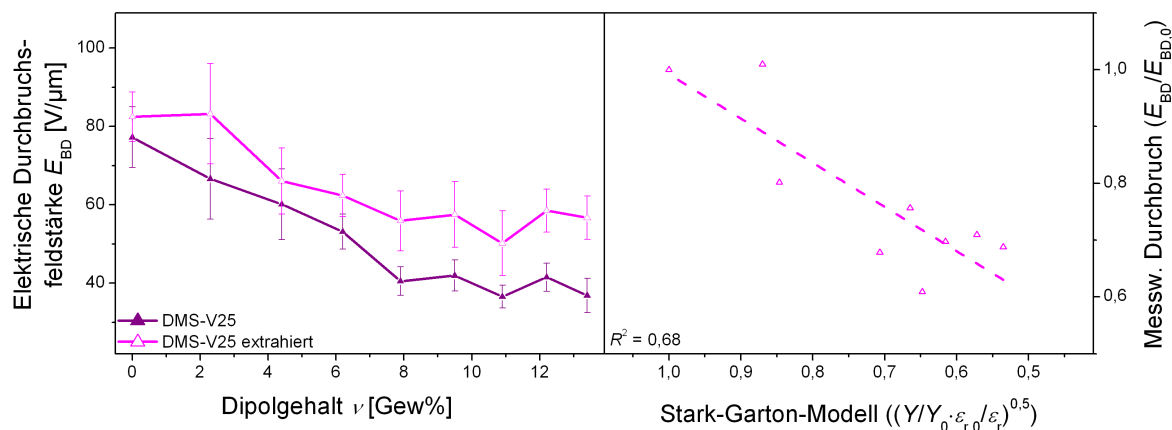


Abbildung 4.23.: Die elektrische Durchbruchfeldstärke extrahierter und nicht-extrahierter DMS-V25-Proben ist gezeigt. Zusätzlich sind rechts die relativen Messwerte des Durchschlags gegen die Werte des Stark-Garton-Modells aufgetragen (vgl. Kapitel 2.1.5).

Allerdings ist kein linearer Zusammenhang zwischen der Stark-Garton-Vorhersage und den Messwerten festzustellen. Es ist möglich, dass andere Mechanismen zu einem Versagen der Proben führen. Beispielsweise könnte die Zahl der Defekte in einer Elastomerfolie durch den Quellungsvorgang erhöht worden sein, was zu sekundären Durchbrucheffekten führt.

4.3.7. Aktuationsmessungen

Die Aktuationskurven für die extrahierten DMS-V25-Filme wurden mit „pure shear“-Aktuatoren in der „constant force“-Konfiguration bis zum elektrischen Durchbruch gemessen. Die Sensitivität β wird durch eine quadratische Anpassung der entsprechenden Kurven erhalten. Messkurven und Sensitivitäten sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Aktuationsleistung nach Extraktion der DMS-Filme weit unterhalb der Leistung der nicht-extrahierten Filme liegt. Hieraus kann gefolgert werden, dass die Solphase einen großen Einfluss auf die Aktuationsleistung der nicht-extrahierten DMS-V25-Reihe hat. Für niedrige Dipolgehalte verbessert sich die Sensitivität zunächst etwa um den Faktor zwei, bleibt dann allerdings ab einem Dipolgehalt von $\nu = 7,9$ Gew% auf einem beinahe konstanten Niveau von $\beta \approx 4,5 \text{ \%} \cdot (V/\mu m)^{-2}$. Ab diesem Dipolgehalt sind der Anstieg der Permittivität und die Senkung des Moduls vergleichsweise gering, so dass ähnliche Aktuationseigenschaften plausibel sind. Es ist dennoch erkennbar, dass die Aktuationskurven der Proben für $\nu = 7,9$ und $10,8$ Gew% bei höheren Feldstärken auseinandergehen, obwohl die Sensitivitäten gleich sind. Dies kann daran liegen, dass die

4. Ergebnisse

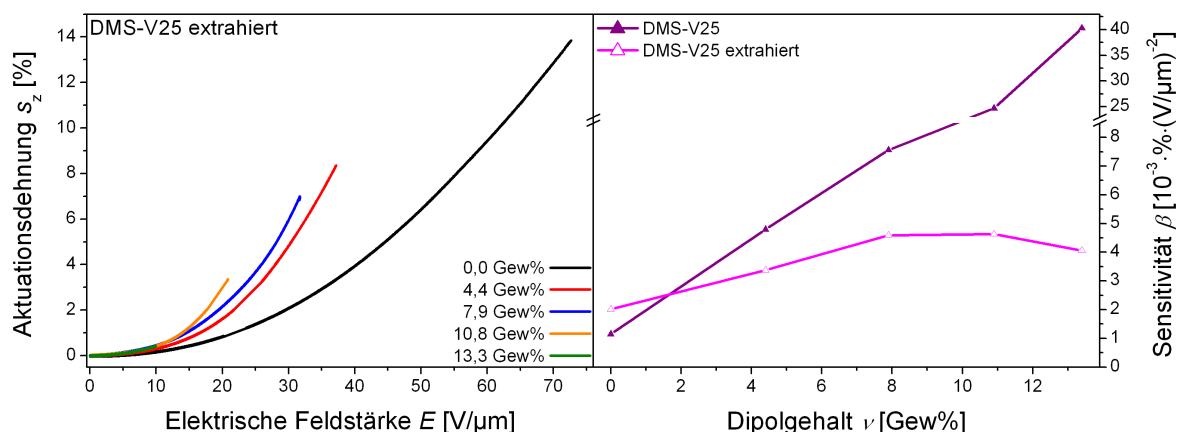


Abbildung 4.24.: Aktuationskurven der extrahierten DMS-V25-Filme (links) mit den experimentell bestimmten Sensitivitäten (rechts). Als Vergleich wurde die Darstellung der Sensitivitätswerte aus dem vorherigen Kapitel eingefügt.

entsprechenden Kurven nur für geringe Aktuationsdehnungen angepasst werden, für die ein linearer Spannungs-Dehnungs-Verlauf gegeben ist.

4.3.8. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Solphase auf verschiedene Eigenschaften von DMS-V25-Filmen untersucht. Hierzu wurden die entsprechenden Anteile durch Quellungsversuche entfernt und die so extrahierten Proben mit den Originalproben verglichen. Durch DSC-Messungen konnte festgestellt werden, dass sich die thermischen Eigenschaften der Elastomere kaum unterscheiden. Das Sol, das einen bestimmten Dipolanteil hat, sorgt dafür, dass die Permittivität der nicht-extrahierten DMS-V25-Reihe höher ist. Weiterhin sorgt die Solphase dafür, dass die Elastomere weicher sind und die mechanischen Verluste geringer ausfallen. Die extrahierten Filme weisen eine höhere Durchbruchfeldstärke auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sie steifer sind und eine geringere Permittivität haben. Bei einem Vergleich der Sensitivitäten ist wiederum zu beobachten, dass die Sensitivitäten der solfreien Filme weit unterhalb der Werte für solhaltige Filme liegen. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Solphase die Eigenschaften der dipolmodifizierten Elastomere weitestgehend positiv beeinflusst. Besonders bei DMS-V25 sorgt der Solanteil für eine immense Erhöhung der Aktuationsdehnung der Filme.

4.4. Adaption auf kommerzielle Systeme

Elastosil[®]RT625 und Sylgard[®]184

4.4.1. Einleitung

Die Integration von Dip 3 im One-Step-Verfahren funktioniert mit verschiedenen Elastomeren, bei denen alle Komponenten selbst gewählt wurden. Die chemische Zusammensetzung der Systeme ist dabei gut bekannt. Eine generelle Anwendbarkeit des Verfahrens soll anhand von zwei kommerziellen Silikonem, die ebenfalls mittels Hydrosilylierung vernetzen, getestet werden. Für die Untersuchungen wurden die Elastomere „Elastosil[®]RT 625“ (Wacker Chemie) und „Sylgard[®]184“ (Dow Corning) ausgewählt. Sylgard[®]184 ist ein steifes Elastomer ($Y = 2,6 \text{ MPa}$ [141]), wohingegen Elastosil[®]RT625 ein weiches Silikon ist ($Y \approx 1,0 \text{ MPa}$ [142]). Vorteile der käuflichen Elastomere sind Verfügbarkeit, geringe Preise und bereits optimierte Formulierungen. Die genaue Zusammensetzung der Silikone ist dabei nicht bekannt. Inhalte dieses Kapitels wurden bereits publiziert [143].

4.4.2. Filmbildung

Die Filme werden im Gieß-Verfahren präpariert. Der unmodifizierte Polymerfilm wird aus den Lösungen A und B gebildet und eine variable Menge an Dipol wird über Lösung C zugeführt. Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tabelle 4.5 gegeben, wobei die entsprechenden Anteile aus den verwendeten Einwaagen berechnet wurden (siehe Experimententeil).

Tabelle 4.5.: Prozentuale Zusammensetzung der Lösungen A, B und C für Elastosil[®]RT625 (oben) und Sylgard[®]184 (unten). Die Prozentangaben sind Gew%. Die Masse von Chloroform wird als Vielfaches der Masse der Silikon-Komponenten angegeben.

A (Matrix + Vernetzer)	B (Katalysator)	C (Dipol)
100 % Elastosil [®] A ×4,0 CHCl ₃	90,7 % Elastosil [®] B 9,3 % Pt-Kat. ×4,0 CHCl ₃	57,5 % HMS-301 42,5 % Dip 3 ×17,6 CHCl ₃
A (Matrix + Katalysator)	B (Vernetzer)	C (Dipol)
99,0 % Sylgard [®] A 1,0 % Pt-Kat. ×3,0 CHCl ₃	100 % Sylgard [®] B ×3,0 CHCl ₃	57,5 % HMS-301 42,5 % Dip 3 ×12,8 CHCl ₃

Die Konzentration der Lösung C (Dipole und zusätzlicher Vernetzer) wird so angepasst, dass die Dipolgehalte mit denen aus Kapitel 4.2 übereinstimmen. Die Konzentration des Pt-Katalysators in beiden Elastomeren ist nicht bekannt, so dass zusätzlich 0,9 Gew% des Platin-Katalysators „Catalyst EP“ addiert werden. Diese Angabe bezieht sich auf die Katalysatormenge in unmodifizierten Filmen und ist notwendig, um ausreichende Mengen für Dipolanbindung und Vernetzung verfügbar zu haben. Am Beispiel von Elastosil[®]RT625 kann gezeigt werden, dass eine viel geringere Menge des Katalysators (ca. 0,01 Gew% anstelle 0,9 Gew%) dazu führt, dass nicht alle Dipole an Vernetzer gebunden werden und unreaktiv im Film verbleiben (vgl. Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum in Kapitel 4.4.4). Die Komponenten werden im Verhältnis A : B : C = 4,5 : 0,5 : 0 – 6 mL (Elastosil[®]RT625) bzw. A : B : C = 5 : 0,5 : 0 – 6 mL (Sylgard[®]184) gemischt, was zu sechs verschiedenen Konzentrationen des Dipols in den Matrices führt. Der Dipolgehalt variiert von 0,0 bis 10,8 Gew%.

4.4.3. FTIR-Messungen

FTIR-Messungen wurden während der Filmbildung für beide Elastomere durchgeführt, um eine Aussage über den Verlauf der Vernetzungsreaktion zu bekommen. Abbildung 4.25 zeigt die normierten Intensitäten der Vinylbande in Abhängigkeit von der Messzeit t .

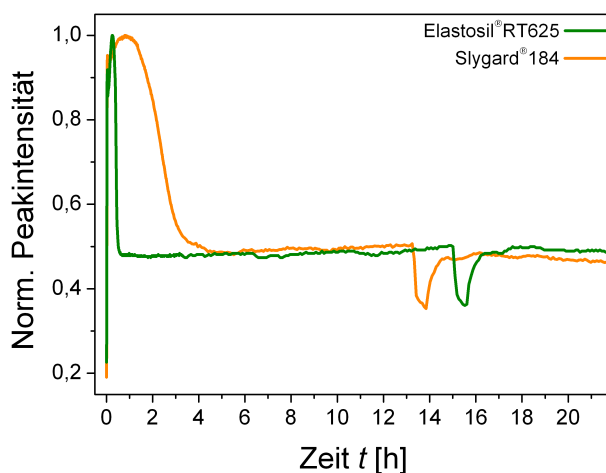


Abbildung 4.25.: Ergebnisse der FTIR-Messungen von Sylgard[®]184 und Elastosil[®]RT625. Die normierte Intensität der Vinyl-Bande ist gegen die Messzeit t aufgetragen.

Die Allylgruppen des Dipols und die Vinylgruppen des PDMS reagieren während der Verfilmung, so dass die Intensität dieser Bande mit der Reaktionszeit abnimmt. Für beide Silikone sieht man zunächst eine starke Zunahme des Signals, die durch das Verdampfen

4. Ergebnisse

des Lösungsmittels und die daraus resultierende Konzentrierung der Komponenten verursacht wird. Das Maximum der Messkurve ist nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erreicht ($t = 15$ Min. (Elastosil[®]RT625), $t = 60$ Min. (Sylgard[®]184)), woraufhin die Verfilmungsreaktion beginnt, so dass das Signal kontinuierlich sinkt. Wird eine konstante Signalintensität beobachtet, ist davon auszugehen, dass die Verfilmung abgeschlossen ist. Der Elastosil[®]RT625-Film hat sich bereits nach weniger als einer Stunde komplett gebildet, während Sylgard[®]184-Filme mehrere Stunden benötigen. Als Grund hierfür kann eine unterschiedliche Ausgangskonzentration des Platin-Katalysators der Silikone angenommen werden. Das Absinken des Signals bei $t = 13$ bzw. 15 h wird durch einen Heizschritt ($T = 120^\circ\text{C}$, 30 Min.) hervorgerufen. Durch das Heizen dehnt sich die Probe thermisch aus, wodurch die Signalintensität abfällt. Nach dem Abkühlen der Filme auf Raumtemperatur ist ersichtlich, dass sich die Signalintensitäten vor dem Heizen und nach dem Abkühlen kaum unterscheiden. Folglich ist die Filmbildung nach $t = 1$ h (Elastosil[®]RT625) bzw. $t = 5$ h (Sylgard[®]184) abgeschlossen. Die Signalintensität sinkt allerdings nicht auf null, da sich bei der ausgewerteten Bande mehrere Schwingungen überlagern. Neben den Vinyl- bzw. Allylgruppen hat der Phenylring des Dipols einen Beitrag zu dem Messsignal. Die Intensität dieser Schwingung ändert sich während der Verfilmung nicht, so dass sie als konstanter Hintergrund betrachtet werden kann.

4.4.4. Festkörper-¹³C-NMR

Um eine komplette Anbindung der Dipole nachzuweisen, wurden Festkörper-¹³C-NMR Spektren von unmodifizierten und dipolhaltigen Elastosil[®]RT625- und Sylgard[®]184-Filmen ($\nu = 10,8$ Gew%) gemessen. Zusätzlich wurde eine Elastosil[®]RT625-Probe untersucht, bei der die Menge des Platin-Katalysators nur $0,01$ Gew% anstelle von $0,9$ Gew% betrug. In Abbildung 4.26 sind die entsprechenden NMR-Spektren der fünf Proben gezeigt.

Vergleicht man Basismaterial und dipolmodifizierte Filme, so ist in beiden ein Peak (X) bei $\delta = 59$ ppm sichtbar, der folglich vom PDMS-Netzwerk stammt. Die anderen acht Peaks können der verknüpften Dipolstruktur zugeordnet werden. Hierbei sind die Signale 1-6, die oberhalb von $\delta = 25$ ppm auftreten, der Basis-Dipolstruktur (A) zuzuordnen. Die Peaks verändern sich durch die Dipolanbindung nicht. Charakteristisch für die Vernetzungsreaktion sind die Peaks 7 und 8 bei $\delta = 21$ und 15 ppm (B). Das Spektrum von Elastosil[®]RT625 mit niedriger Platin-Katalysatormenge zeigt zwei zusätzliche Signale, die von der Allylgruppe des Dipols stammen. Hieraus lässt sich schließen, dass der Dipol

4. Ergebnisse

nicht vollständig angebunden ist. Im Rückschluss hierzu ist davon ausgehen, dass in den beiden anderen Proben eine vollständige Reaktion des Dipols stattgefunden haben muss.

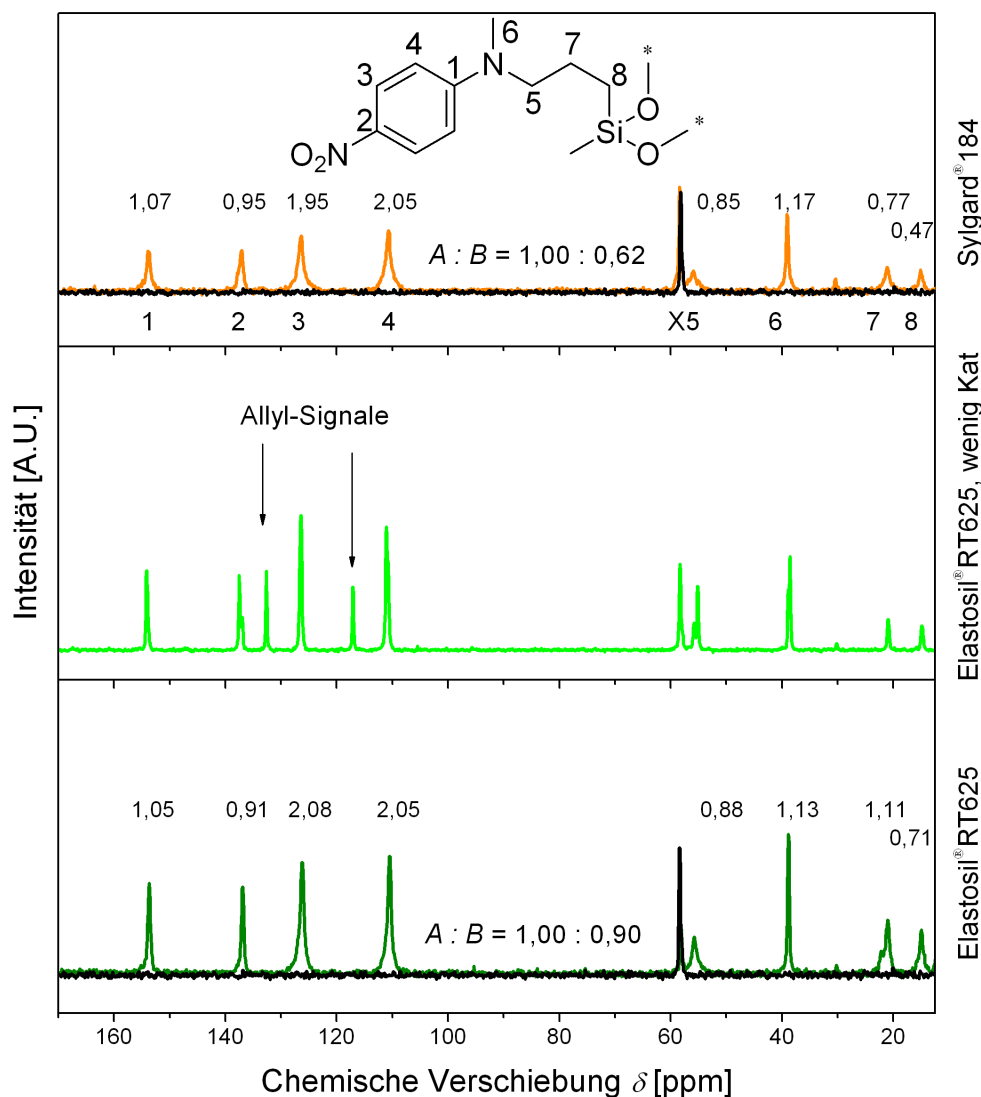


Abbildung 4.26.: Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren der unmodifizierten Elastosil[®] RT625- und Sylgard[®] 184-Filme (schwarz) mit einem dipolmodifizierten ($\nu = 10,8$ Gew%) Äquivalent (Elastosil[®] RT625 (oliv), Sylgard[®] 184 (orange)). Zusätzlich ist eine dipolhaltige ($\nu = 10,8$ Gew%) Elastosil[®] RT625-Probe (grün) gezeigt, bei der nur wenig Platin-Katalysator addiert wurde. Hier sind die Allylgruppen ungebundener Dipole nachweisbar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Signale unterhalb von $\delta = 12$ ppm nicht gezeigt.

Vergleicht man die mittleren Peak-Integrale der Strukturen A und B , so ergeben sich Peak-Verhältnisse von $A : B = 1,00 : 0,66$ (Sylgard[®] 184) und $A : B = 1,00 : 0,93$ (Elastosil[®] RT625). Für Elastosil[®] RT625 entspricht dies einem fast äquimolaren Verhältnis, wohingegen die Sylgard[®] 184-Probe nur ein vermindertes Signalverhältnis

4. Ergebnisse

festgestellt werden kann. Dies wird allerdings aufgrund der Tatsache, dass keine Allylbanden beobachtet werden, im geringeren Maße gewichtet.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass auch für die untersuchten kommerziellen Silikone die Dipolmodifizierung in analoger Weise realisiert werden kann.

4.4.5. DSC-Messungen

DSC-Messungen wurden durchgeführt, um den Einfluss der Dipoladdition auf die thermischen Eigenschaften der Silikone zu untersuchen (vgl. Abbildung 4.27).

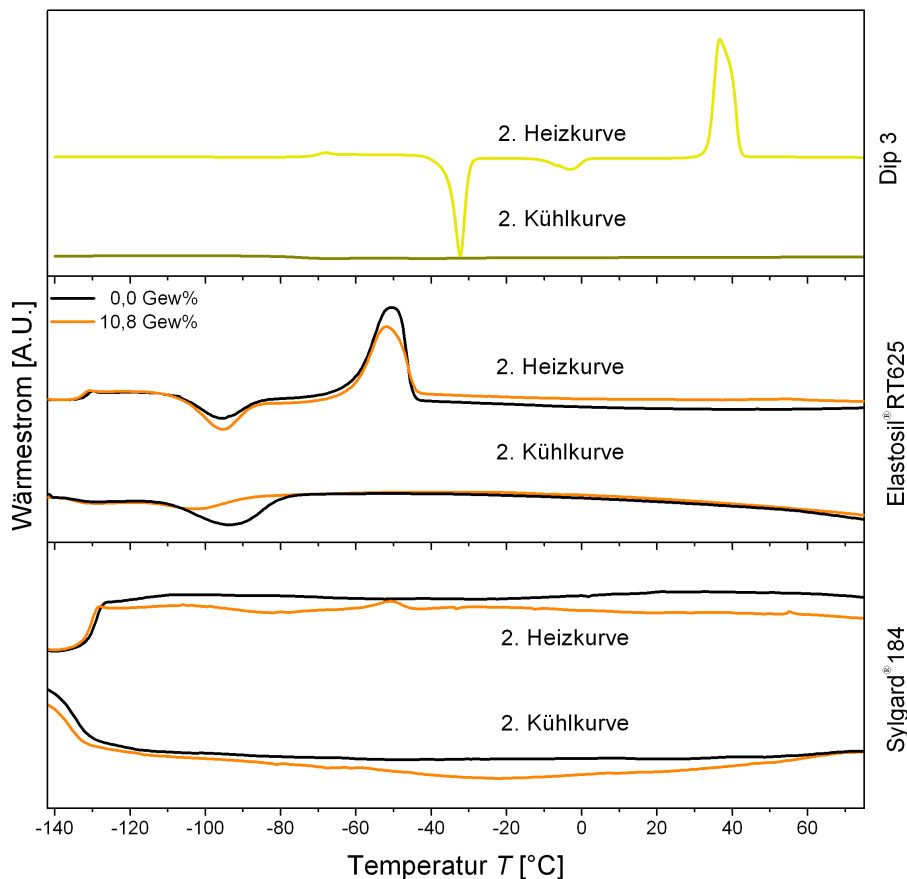


Abbildung 4.27.: DSC-Messkurven des reinen Dipols (oben), des Sylgards®184 (Mitte) und des Elastosils®RT625 (unten). Hierbei sind jeweils die zweiten Kühl- und Heizkurven dargestellt.

In einem Temperaturintervall von $T = -150$ bis 75°C wurde der reine Dipol als Referenz und von beiden Silikonen (Elastosil®RT625, Sylgard®184) jeweils zwei Filme ($\nu = 0,0$ und $10,8 \text{ Gew}\%$) untersucht. Die Glasstufe T_g beider Silikone liegt bei $T_g = -130^\circ\text{C}$ und

4. Ergebnisse

ändert sich nicht durch die Dipolmodifikation. Bei Abkühlung des Elastosils[®]RT625 bilden die PDMS-Ketten bei $T = -90^{\circ}\text{C}$ eine kristalline Phase aus, die während des Aufheizens der Probe bei $T = -50^{\circ}\text{C}$ schmilzt. Durch die Dipolanbindung wird das Kristallisationsverhalten der PDMS-Ketten gestört, so dass die entsprechenden Peaks weniger ausgeprägt sind. Das unmodifizierte Sylgard[®]184 zeigt neben der Glasstufe keine anderen Phasenübergänge. Ein kleiner Peak ist bei dem Aufheizen des dipolmodifizierten Materials sichtbar (bei $T = -50^{\circ}\text{C}$), der im Bereich des Kristallisationspeaks des Elastosils[®]RT625 liegt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die PDMS-Ketten des Sylgard[®]184 bei hohem Dipolgehalt ebenfalls geringe kristalline Anteile besitzen. Es ist davon auszugehen, dass die Dipole analog zur DMS-V25-Reihe homogen in den Elastomermatrices verteilt sind und keine separaten Phasen bilden.

4.4.6. Dielektrische Spektroskopie

Das dielektrische Verhalten von Elastosil[®]RT625- und Sylgard[®]184-Filmen wurde mittels DRS untersucht (siehe Abbildung 4.28).

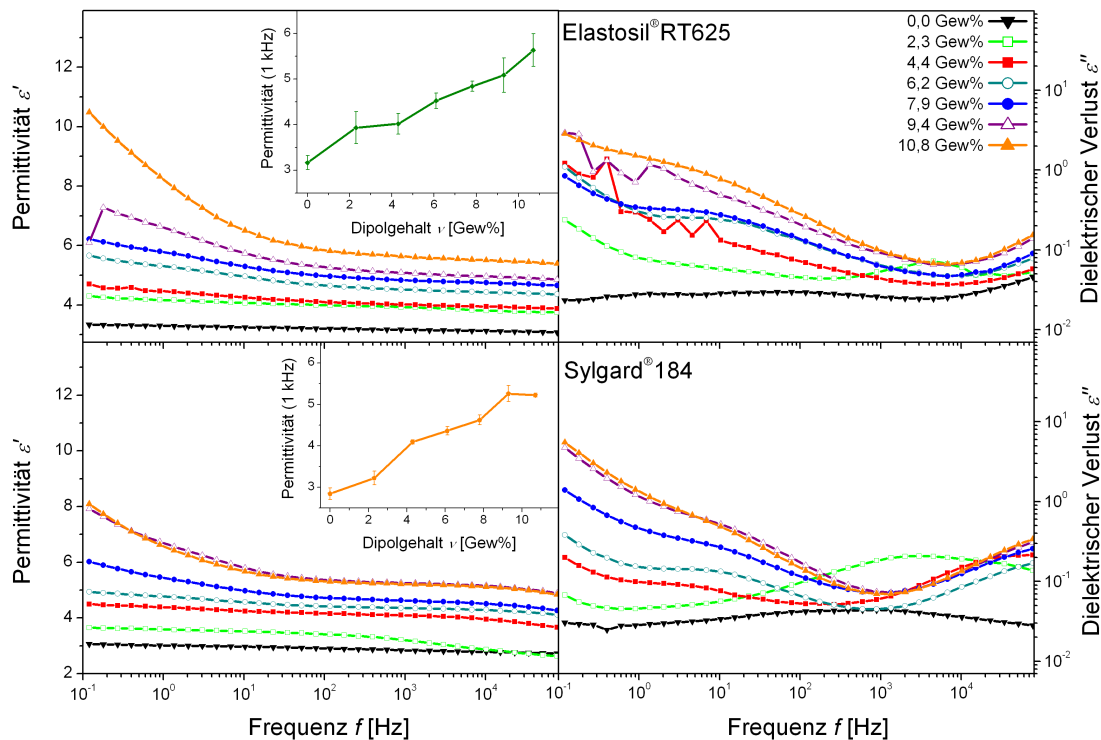


Abbildung 4.28.: Dielektrische Eigenschaften von Elastosil[®]RT625 (oben) und Sylgard[®]184 (unten). Hierbei sind jeweils der Real- (links) und Imaginärteil (rechts) der Permittivität dargestellt. Der Einschub zeigt die Permittivität bei 1 kHz in Abhängigkeit vom Dipolgehalt.

4. Ergebnisse

Beide Silikone haben unmodifiziert eine Permittivität von $\varepsilon_{r,0} \approx 3$. Mit zunehmendem Dipolgehalt steigt die Permittivität für beide Matrices kontinuierlich an. Der Anstieg im niederfrequenten Bereich ($f = 0,1 - 100$ Hz) wird durch Elektrodenpolarisation hervorgerufen (vgl. Kapitel 2.1.4) und führt in Aktuationsmessungen der Materialien nicht zu höheren Dehnungen. Zur Auswertung kommt daher der Plateau-Wert von ε_r bei 1 kHz, wobei der Anstieg ähnlich verläuft wie bei den DMS-V-Materialien aus Kapitel 4.2. Es werden Werte von $\varepsilon_{r,\max} = 5,6$ bei maximalem Dipolgehalt erreicht, was einer Verdopplung des Ausgangswertes nahe kommt. Die elektrischen Verluste nehmen für beide Silikone ebenfalls mit steigendem Dipolgehalt zu.

4.4.7. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Elastomere wurden mit Zugversuchen untersucht. Abbildung 4.29 zeigt den Young-Modul Y in Abhängigkeit vom Dipolgehalt ν .

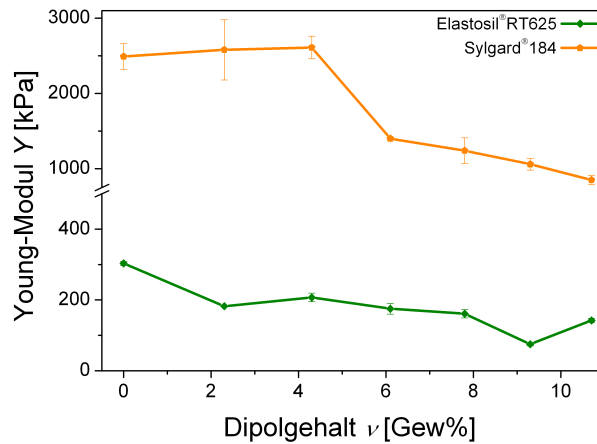


Abbildung 4.29.: Young-Moduli der Silikone Sylgard[®]184 und Elastosil[®]RT625 in Abhängigkeit vom Dipolgehalt ν .

Der Modul der unmodifizierten Materialien liegt bei $Y = 2500$ kPa (Sylgard[®]184) bzw. $Y = 300$ kPa (Elastosil[®]RT625). Die Steifigkeit des Sylgard[®]184-Films stimmt gut mit dem publizierten Wert ($Y = 2600$ kPa [141]) überein, allerdings konnte der publizierte Wert für Elastosil[®]RT625 von $Y = 1000$ kPa [142] nicht bestätigt werden. Durch die Dipolanbindung wird Elastosil[®]RT625 kontinuierlich weicher, bis zu einem Wert von $Y = 170$ kPa für den höchsten Dipolgehalt. Der Modul von Sylgard[®]184 bleibt im Rahmen der Fehlerbalken bis zu einem Dipolgehalt von $\nu = 4$ Gew% konstant. Danach sinkt er deutlich ab (von 2500 kPa auf 1500 kPa) und fällt für höhere Dipolgehalte weiter bis zu einem Minimum von $Y = 950$ kPa. Zusammen mit der Permittivitätserhöhung ent-

steht ebenfalls ein synergetischer Effekt, der zu deutlich höheren Aktuationsdehnungen führen sollte.

4.4.8. Elektrischer Durchbruch

Die elektrische Durchbruchfeldstärke wurde für alle Materialien bestimmt und wird in Abbildung 4.30 dargestellt. Für beide Silikone sinken die Werte für hohe Dipolgehalte. Im Rahmen des Messfehlers bleibt die Durchbruchfeldstärke der Sylgard®184-Proben für Dipolgehalte bis $\nu = 4$ Gew% zunächst konstant bei ca. $E_{BD} = 140$ V/ μ m. Werden höhere Dipolmengen eingemischt, fällt sie stark ab bis zu $E_{BD} = 60$ V/ μ m für den maximalen Dipolgehalt. Für Elastosil®RT625 ist ein fast gleichmäßiger Abfall von $E_{BD} = 75$ auf 30 V/ μ m zu beobachten. Bei einer Auftragung der relativen Messwerte des elektrischen Durchschlags in Abhängigkeit von den relativen Koeffizienten aus Young-Modul und Permittivität sieht man für Elastosil®RT625 einen linearen Zusammenhang, wohingegen dies für Sylgard®184 nicht der Fall ist. Die Ergebnisse bestätigen, dass Elastosil®RT625 aufgrund der elektromechanischen Instabilität versagt. Für Sylgard®184 ist zwar kein linearer Zusammenhang erkennbar, was allerdings an den nicht zu unterschätzenden Messfehler von E_{BD} für niedrige Dipolgehalte liegen kann. Trotz der geringen Durchbruchfeldstärke für hohe Dipolgehalte sind die Werte immer noch ausreichend, insbesondere wenn es um Anwendungen geht, die nur niedrige Betriebsspannungen benötigen.

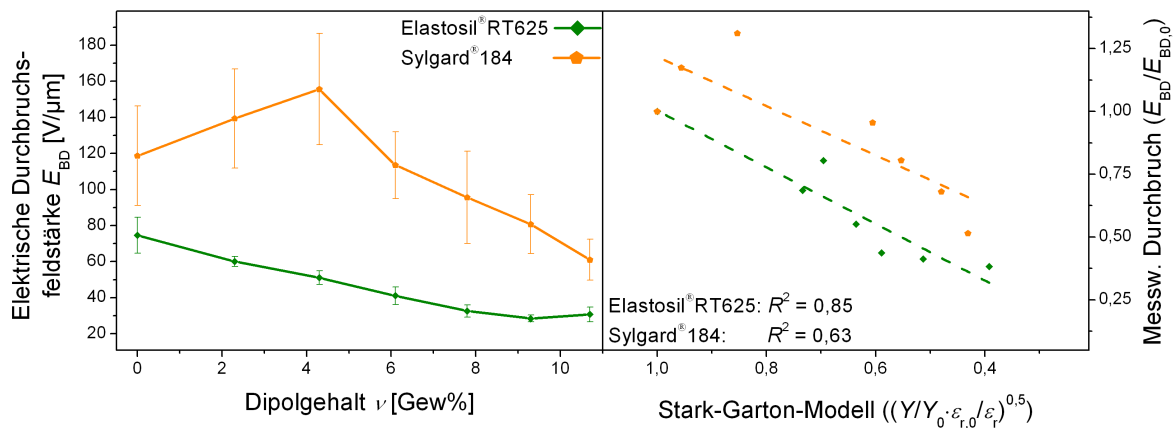


Abbildung 4.30.: Durchbruchfeldstärke der Silikone Sylgard®184 und Elastosil®RT625 in Abhängigkeit vom Dipolgehalt ν .

4.4.9. Aktuatiionsmessungen

Die Aktuatiionsdehnungen beider Matrices wurden für jeweils drei unterschiedliche Dipolkonzentrationen ($\nu = 0,0, 6,1$ und $10,8$ Gew%) mit „pure shear“-Aktuatoren in der „constant force“-Konfiguration bis zum elektrischen Durchbruch gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.31 dargestellt.

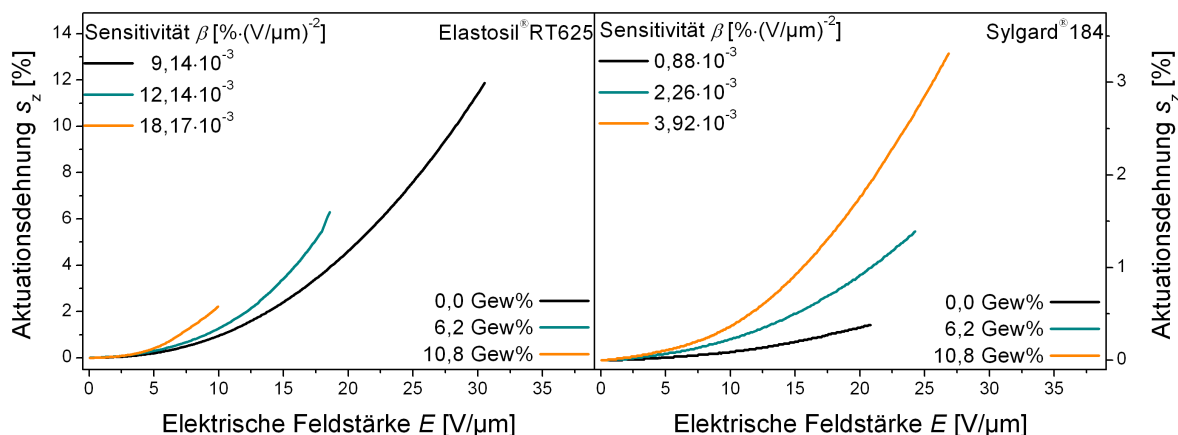


Abbildung 4.31.: Aktuatiionskurven von Sylgard®184- und Elastosil®RT625-Filmen mit unterschiedlichen Dipolgehalten. Die Sensitivitäten sind tabellarisch enthalten und werden durch eine quadratische Anpassung der Kurven ermittelt.

Bei Elastosil®RT625-Filmen wird deutlich, dass sie mit steigendem Dipolgehalt schneller versagen, wie in den Durchbruchexperimenten in Abschnitt 4.4.8 gezeigt wurde. Ähnliches ist bei Sylgard®184-Filmen zu erwarten, allerdings scheinen hier Filme mit hohem Dipolgehalt höhere Felder auszuhalten. Die Sensitivität β wird durch eine quadratische Anpassung der Aktuatiionskurven erhalten. Bei Elastosil®RT625 verdoppelt sich der Wert für den maximalen Dipolgehalt, bei Sylgard®184 wird er vervierfacht. Das Ergebnis ist das Resultat des synergistischen Effekts von Permittivitätserhöhung und Materialerweichung.

4.4.10. Zusammenfassung

Das One-Step-Verfahren ist auf kommerzielle Systeme anwendbar, wobei allerdings einige Anpassungen hinsichtlich Katalysator-Konzentration und Prozessierung beachtet werden müssen. Durch Festkörper ¹³C-NMR-Spektren konnte nachgewiesen werden, dass die Dipolanbindung vollständig erfolgt. FTIR-Messungen zeigen eine schnelle Vernetzung der Silikone. Für beide Matrices wird die Permittivität analog zu den DMS-V-Filmen (siehe Kapitel 4.2) erhöht. Der Einfluss auf die Mechanik ist im Vergleich zu den DMS-V-

4. Ergebnisse

Materialien weniger ausgeprägt, wobei Gründe hierfür schwer herauszuarbeiten sind, da die Inhaltsstoffe der kommerziellen Systeme unbekannt sind. Bei Elastosil[®]RT625 und Sylgard[®]184 verringert sich die elektrische Durchbruchfeldstärke durch die Dipolanbindung, was mit der elektromechanischen Instabilität zu erklären ist. Insgesamt erreicht Sylgard[®]184 nur niedrige Aktuationsdehnungen, wie durch die hohe Steifigkeit zu erwarten war. Die Sensitivitäten sind hierbei vergleichbar zu den Proben der DMS-V31-Reihe. Elastosil[®]RT625 erreicht aufgrund der geringen Steifigkeit schon unmodifiziert sehr hohe Auslenkungen, die durch die Dipolanbindung noch erhöht werden. Die Sensitivitäten liegen oberhalb der Werte vergleichbarer DMS-V41-Proben. Das vorgestellte Verfahren prinzipiell geeignet, um auf einfache Weise die aktuatorischen Eigenschaften technischer Silikone zu verbessern.

4.5. Verwendung hochmolekularer HMS-Netzketten zur Dipolanbindung am Beispiel HMS-064

4.5.1. Einleitung

In den bisherigen Untersuchungen wurde gezeigt, dass es möglich ist, Dipolmoleküle durch das One-Step-Verfahren in vinylterminierte PDMS-Matrices zu integrieren. Im Bereich der LC-Elastomere werden organische mesogene Moleküle durch ein anderes Verfahren an Silikonketten gebunden. Hierbei werden Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymere mit hoher Funktionalität verwendet. Diese Ketten werden mit einigen kurzen divinylterminierten PDMS-Ketten verbunden und die verbleibenden MeHSiO-Einheiten mit mesogenen Gruppen umgesetzt. In Kapitel 2.2.4 wurde bereits das Beispiel einer solchen Reaktion, das von Finkelmann *et al.* [57] eingeführt wurde, vorgestellt.

Eine Übertragung des Verfahrens auf DEAs ist insofern interessant, da Dipole bei einer Anbindung an das Polymerrückgrat noch homogener in der Matrix verteilt wären. Ein großes Hindernis, Siloxane auf diese Weise für DEAs nutzen zu können, stellt die mangelnde kommerzielle Erhältlichkeit langer HMS-Netzketten dar. Werden kurze HMS-Ketten als Netzketten verwendet, entsteht ein Netzwerk mit hoher Netzwerkdichte, das dementsprechend zu steif wäre. Zudem sollte ein ausreichend hoher Anteil an reaktiven Gruppen in dem Molekül vorliegen, um neben der Vernetzung eine ausreichend hohe Dipoldichte zu gewährleisten. Eines der wenigen verfügbaren HMS-Moleküle, auf das diese Bedingungen zutreffen, ist das HMS-064, welches eine mittlere Molmasse von $M = 60000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einen Anteil von ca. 6 mol% an MeHSiO-Gruppen aufweist. In dieses System wurden unterschiedliche Dipole (Dip 3, Dip 6, Dip 7) eingebracht, um zusätzlich auch den Einfluss des Dipolmoments auf die Permittivität und die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Filme zu untersuchen.

4.5.2. Filmbildung

Die Filme werden im Gieß-Verfahren präpariert. Die verschiedenen Lösungen, welche genutzt werden um dipolhaltige Filme zu erstellen, beinhalten einen Masterbatch (HMS-064, DMS-V03, hydrophobisierte SiO₂-Partikel) und eine bestimmte Dipolmenge. Hierbei sind HMS-064 die Netzketten, die mit kurzen DMS-V03-Ketten verknüpft werden ($\approx 3,5$ Ketten pro HMS-Kette). Die Netzketten haben dann noch ausreichend funktionale MeHSiO-Gruppen, um Dipole anzubinden. Um eine vollständige Reaktion von

4. Ergebnisse

Vernetzungsketten und Dipolen zu gewährleisten wird ein etwa 1,2facher Überschuss der MeHSiO-Einheiten gewählt. In den verschiedenen A-Komponenten liegen jeweils ähnliche molare Konzentrationen der Dipolmoleküle vor. Die Vernetzungsreaktion wird initiiert, in dem die B-Komponente (100 Gew% Pt-Kat. „Catalyst EP“ in der 132,4fachen Menge CHCl_3) zugegeben wird. Das Mischungsverhältnis beträgt für alle Filme $A : B = 4 : 1$ mL. Dies resultiert in einer Pt-Kat.-Konzentration von etwa 1 Gew% im finalen Film. Die Zusammensetzung der A-Lösungen ist in Tabelle 4.6 gegeben. Um die Eigenschaften eines Silikons ohne Dipole zu simulieren, wurde tert.-Butyl-dimethylallyloxysilan (TBDMAS) verwendet. Für eine Permittivitätserhöhung, wurden die Dipole Dip 3, Dip 6 und Dip 7 in das HMS-064 gemischt. Die Molekülstrukturen sind im folgenden Kapitel 4.5.3 in Abbildung 4.32 noch einmal dargestellt. Der Dipolgehalt der hergestellten Filme ist identisch zu den Gewichtsanteilen der Dipole in der A-Komponente.

Tabelle 4.6.: Prozentuale Zusammensetzung der unterschiedlichen A-Komponenten für HMS-064-Filme. Die Prozentangaben sind Gew% und die Masse von Chloroform ein Vielfaches der Masse der Silikon- bzw. Dipolkomponenten. Die Angaben basieren auf den verwendeten Einwaagen, die im Experimenterteil angegeben sind.

Lösung A	TBDMAS	Dip 3	Dip 6	Dip 7
HMS-064	76,2 %	75,8 %	74,6 %	75,4 %
DMS-V03	1,1 %	1,1 %	1,1 %	1,1 %
SiO ₂	13,8 %	13,7 %	13,3 %	13,6 %
Dipol	8,9 %	9,5 %	11,0 %	9,9 %
CHCl ₃	×4,0	×4,1	×4,0	×4,0

4.5.3. Festkörper-¹³C-NMR

Um die vollständige Anbindung der Dipole nachzuweisen, wurden Festkörper-¹³C-NMR-Spektren aller hergestellten Dipolfilme aufgenommen (vgl. Abbildung 4.32).

Die Peakintensitäten der Basisstruktur des Dipols (*A*) werden mit den charakteristischen Peaks für die Dipolanbindung (*B*) verglichen. Die Peaks der (*A*)-Gruppe ändern ihre Intensität durch die Dipolanbindung nicht, während sich die olefinische Gruppe der Dipole umsetzt und die charakteristischen (*B*)-Peaks entstehen. Hierbei werden nur solche Peaks für (*A*) hinzugezogen, die nicht durch andere Peaks überlagert werden.

In allen Spektren ist erkennbar, dass ein hoher Anteil der Dipole kovalent an die Netzketten gebunden ist, wie die Peakintegral-Verhältnisse der jeweiligen Dipolbasisstruktur (*A*) zu den charakteristischen Peaks der Dipolanbindung (*B*) zeigen. Weiterhin sind

4. Ergebnisse

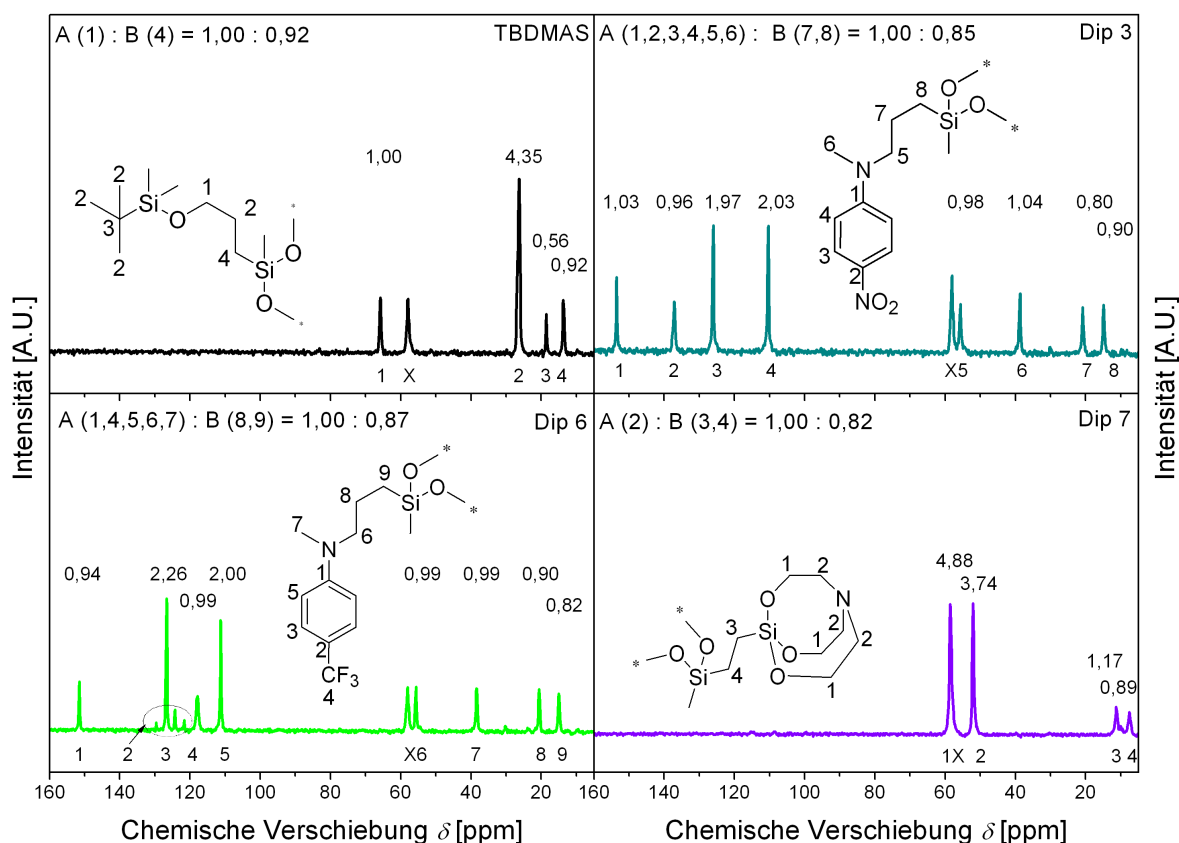


Abbildung 4.32.: Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren der HMS-064-Reihe. NMR-Signale unterhalb von $\delta = 5$ ppm werden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Nummern unter den Peaks zeigen die Zuordnung anhand der jeweiligen Strukturformel. Das Peakintegral ist oberhalb des entsprechenden Signals eingetragen. Das Verhältnis von $A : B$, welches die charakteristischen Signale für die Dipolanbindung (B) mit denen der Basisstruktur (A) in Relation setzt ist zusätzlich eingeblendet. Durch Überlagerungen von bestimmten Signalen, werden nur die in Klammern angegeben Peaks zur Berechnung des Verhältnisses berücksichtigt.

keine Allyl-Signale, die von ungebundenen Dipolen stammen, erkennbar. Dies wird als zusätzliches Indiz einer nahezu vollständigen Umsetzung gewertet.

4.5.4. Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften der dipolhaltigen HMS-064-Silikone wurden mittels DRS untersucht und sind in Abbildung 4.33 dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Höhe des Dipolmoments der Dipole einen entscheidenden Einfluss auf die Permittivität der Systeme hat. Der Wert für das TBDMAS liegt, wie für Standard-PDMS-Systeme üblich, bei $\epsilon_r = 3,1$. Die höchste Permittivität ist für

4. Ergebnisse

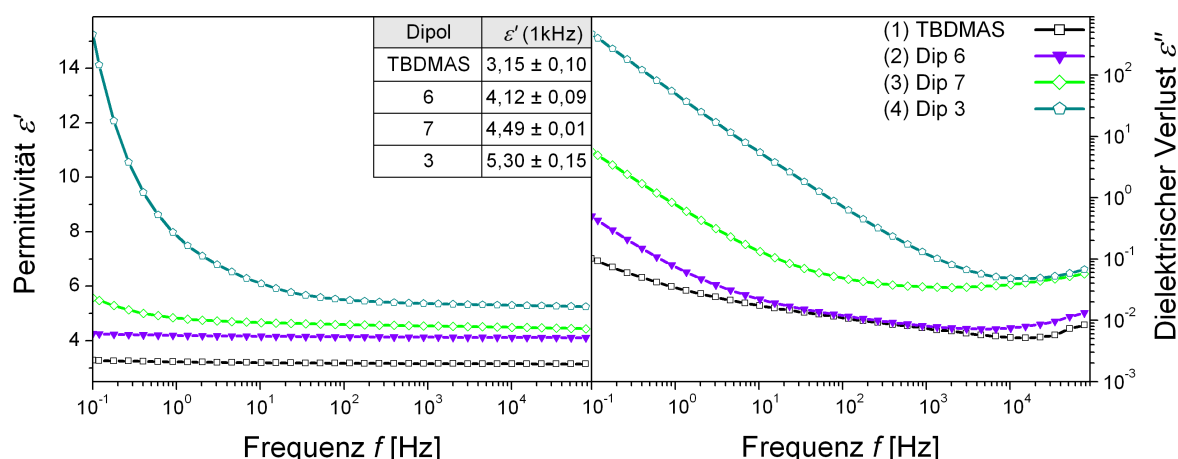


Abbildung 4.33.: Dielektrische Untersuchungen von Filmen der HMS-064-Reihe. Real- (links) und Imaginärteil (rechts) der Permittivität sowie die Permittivitäten bei Frequenzen von $f = 1$ kHz (in tabellarischer Form) sind enthalten.

Filme, die Dip 3 enthalten, gemessen worden ($\epsilon_r = 5,3$). Bei einem vergleichbaren Dipolgehalt werden in den DMS-V-Materialien (Kapitel 4.2) geringfügig kleinere Werte gefunden (DMS-V41, $\nu = 9,4$ Gew%, $\epsilon_r = 4,9 \pm 0,2$). Die Dipole Dip 6 und Dip 7 erreichen vergleichbare Permittivitätswerte ($\epsilon_r = 4,1/4,5$), wobei auch das Dipolmoment der Verbindungen ähnlich ist. Der Permittivitätsanstieg bei niedrigen Frequenzen, der durch Elektrodenpolarisation verursacht wird (Kapitel 2.1.4), ist für Dip 3 markant und wenig ausgeprägt für die Dipole Dip 6 und Dip 7.

4.5.5. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der HMS-064-Reihe wurden mit Zugversuchen untersucht. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7.: Young-Moduli Y verschiedener Filme der HMS-064-Reihe.

HMS-064-Film	TBDMAS	Dip 3	Dip 6	Dip 7
Y [kPa]	841 ± 9	290 ± 18	1046 ± 46	260 ± 5

Die Dipole beeinflussen die mechanischen Eigenschaften auf unterschiedliche Weise. Das Basismaterial mit dem TBDMAS als Dipol hat einen Young-Modul, der vergleichbar mit dem des DMS-V41 ist. Das Basismaterial ist weich genug für DEA-Anwendungen. Durch die Addition der Dipole Dip 3 und Dip 7 wird das Material sehr weich, was vorteilhaft für DEAs ist. Das Elastomer wird durch die Zugabe von Dip 6 steifer.

4. Ergebnisse

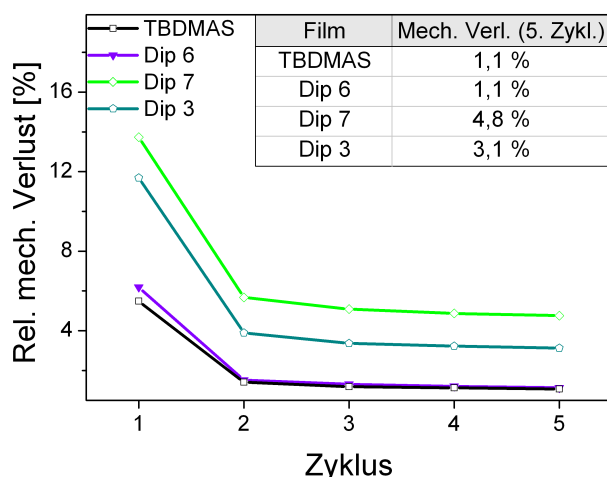


Abbildung 4.34.: Relative mechanische Verluste der Filme aus der HMS-064-Reihe, die durch Hystereseexperimente aufgezeichnet wurden. In tabellarischer Form ist der mechanische Verlust im fünften Zyklus enthalten.

Bei einer Untersuchung der mechanischen Verluste (Abbildung 4.34) stellt man fest, dass alle Filme sehr geringe Verluste aufweisen. Der vergleichsweise hohe Verlust im ersten Zyklus wird durch den „Mullins-Effekt“ verursacht (vgl. Kapitel 2.2.3). Der höchste Verlust wird für Dip 7 festgestellt, der allerdings im fünften Zyklus lediglich 5 % beträgt. Somit liegen hochelastische dipolhaltige Silikone vor, die vor allem für Anwendungen, bei denen das Kriechen⁸ von Proben problematisch ist, genutzt werden können. Vergleicht man den Verlust im fünften Zyklus zwischen einer Probe von HMS-064-Dip 3 und DMS-V41 ($\nu = 9,4$ Gew%), so sind die Verluste des HMS-064-Films nur etwa halb so groß (3,1 % gegenüber 5,8 %).

4.5.6. Quellungsversuche

Die dipolhaltigen Filme wurden in Chloroform gequollen, um den Gelgehalt w_{Gel} der Proben erfassen zu können. Details sind in Kapitel 4.2.8 und im Experimententeil (Kapitel A.3.4) nachzulesen. Durch die Extraktion der ungebundenen Komponenten des Netzwerks, sind Rückschlüsse auf die Vollständigkeit der Kettenverknüpfung bzw. Dipolanbindung möglich. In Tabelle 4.8 sind die Gelgehalte der verschiedenen Matrices gelistet.

⁸Kriechvorgänge treten in viskoelastischen Materialien auf und bezeichnen Vorgänge, bei denen sich Proben, die mit einer konstanten mechanischen Spannung belastet werden, zeitabhängig weiter deformieren.

4. Ergebnisse

Tabelle 4.8.: Gelgehalt w_{Gel} der Filme der HMS-064-Reihe.

HMS-064-Film	TBDMAS	Dip 3	Dip 6	Dip 7
w_{Gel} [Gew%]	86,4	75,3	83,6	84,3

Insgesamt sind hohe Gelanteile von etwa $w_{\text{Gel}} = 85$ Gew% bzw. im Fall von Dip 3 $w_{\text{Gel}} = 75$ Gew% feststellbar. Der Gelgehalt des HMS-064-Dip 3 ist nahezu identisch mit dem Wert einer Probe von DMS-V41 mit 9,4 Gew% Dipol ($w_{\text{Gel}} = 75,6$ Gew%) aus Kapitel 4.2. Untersuchungen der Extrakte von HMS-064-Filmen (Dip 3 und Dip 6) mittels Dünnschichtchromatographie⁹ liefern Indizien, dass kein ungebundener Dipol vorliegt. Es ist wahrscheinlich, dass die Dipole kovalent an die Netzketten gebunden sind, aber die Menge der Vernetzerketten nicht ausreicht, um alle HMS-064-Netzketten zu verknüpfen.

4.5.7. Elektrischer Durchbruch

Der elektrische Durchbruchfeldstärke für die Filme der HMS-064-Reihe wurde bestimmt und die Ergebnisse sind Tabelle 4.9 zu entnehmen.

Tabelle 4.9.: Elektrische Durchbruchfeldstärken E_{BD} der Filme der HMS-064-Reihe.

HMS-064-Film	TBDMAS	Dip 3	Dip 6	Dip 7
E_{BD} [V/ μm]	63 ± 17	35 ± 6	61 ± 11	40 ± 7

Für alle Filme liegt die Durchbruchfeldstärke zwischen $E_{\text{BD}} = 30 - 65$ V/ μm . Hierbei zeigt sich, dass an den steiferen Filmen prinzipiell höhere Werte gemessen werden, als an den weichen. Dies ist durch die elektromechanische Instabilität (siehe Kapitel 2.1.5) zu erklären.

4.5.8. Aktuationsmessungen

Aktuationsmessungen der HMS-064-Reihe wurden mit „pure shear“-Aktuatoren in der „constant force“-Konfiguration realisiert. Die Aktuatoren wurden bis zum elektrischen Durchbruch gemessen, wobei die entsprechenden Kurven in Abbildung 4.35 dargestellt sind.

⁹Kieselgel, Laufmittel Hex : EE = 4 : 1

4. Ergebnisse

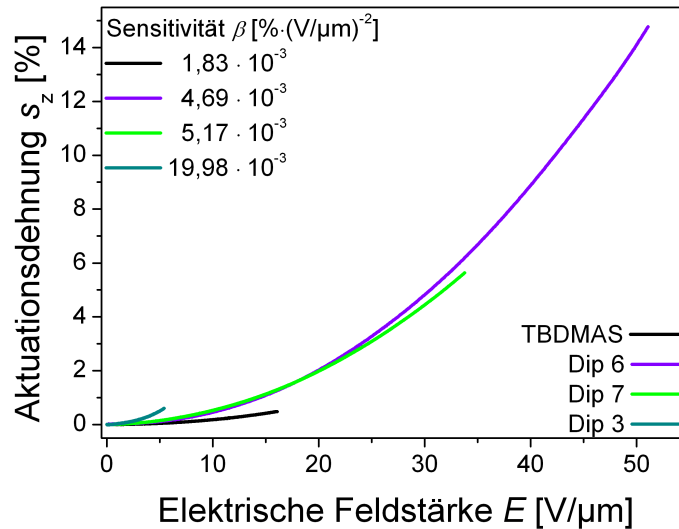


Abbildung 4.35.: Messkurven der Aktuationsdehnung der HMS-064-Reihe. Die Sensitivitäten, die durch Anpassung der Messkurven erhalten werden, sind zusätzlich angegeben.

Allgemein kann festgestellt werden, dass die HMS-064-Filme mit Dip 3 und TBDMAS schon bei sehr geringen Feldstärken aufgrund des elektrischen Durchbruchs zerstört werden. Dieses Verhalten war bei mehreren Bauteilen festzustellen. Das Aktuationsverhalten der TBDMAS-Probe ist, bis auf den Durchbruch, vergleichbar mit einer DMS-V41-Probe. Dies stimmt gut mit der Tatsache überein, dass die gemessenen Moduli der beiden Filme ähnlich sind. Für Dip 6 und Dip 7 werden vergleichbare Sensitivitäten festgestellt. Das Ergebnis überrascht ein wenig, da HMS-064-Filme mit Dip 7 deutlich weicher als HMS-064-Filme mit Dip 6 sind und zudem eine höhere Permittivität haben. Die höchsten Aktuationsleistung erreicht ein Film von HMS-064 mit Dip 3, der eine Sensitivität von $\beta \approx 20 \cdot 10^{-3} \% \cdot (\text{V}/\mu\text{m})^{-2}$ aufweist.

4.5.9. Zusammenfassung

Das reziproke Verfahren zeigt, dass es möglich ist unterschiedliche Dipole an HMS-Ketten, die mit kurzen divinylterminierten PDMS-Ketten vernetzt werden, zu binden. Hiermit wird bewiesen, dass das Verfahren, das von den LC-Elastomeren adaptiert wurde, auch für DEA-Anwendungen nutzbar ist und dass sich verschiedene Dipole für die Verbesserung von DEAs eignen. Es konnte gezeigt werden, dass das Dipolmoment der Dipole einen hohen Einfluss auf die erreichbare Permittivität der Materialien hat. Ebenso beeinflussen die Moleküle die mechanischen Eigenschaften, wobei die geringen mechanischen Verluste aller Proben im Vergleich zu den DMS-V-Materialien aus Kapitel 4.2

4. Ergebnisse

besonders hervorzuheben sind. Durch die gewählte Zusammensetzung der Lösung wurden ausreichend weiche Folien erhalten, die einen Gelgehalt von $w_{\text{Gel}} = 75 - 85 \text{ Gew}\%$ aufweisen. Die gemessene Durchbruchfeldstärke der Filme ist akzeptabel, wobei einige der Bauteile in Aktuaktionstests sehr früh versagen. HMS-064-Filme mit Dip 3 erreichen sehr hohe Sensitivitätswerte, wobei teilweise nur Dehnungen von unter 1 % erreicht werden. Weitere Optimierungen sind notwendig, um entsprechende Aktuatoren bei höheren Feldstärken betreiben zu können. Eine Erhöhung der Zahl an vernetzenden Ketten könnte den Gelgehalt der Proben erhöhen. Es ist zu untersuchen, ob dies zu zuverlässigeren Bauteilen in den Aktuationsmessungen führt.

4.6. Dipolmodifiziertes Siloxan 993-CNATS in DMS-V41-Matrix

4.6.1. Einleitung

Das One-Step-Verfahren zeigt die Möglichkeit, Permittivität und Young-Modul simultan positiv zu beeinflussen. Das Verfahren ist sehr einfach und führt zu homogenen Filmen. Als alternativer Ansatz wurden bereits Polymerblend-Systeme getestet (vgl. Kapitel 4.1.4), die allerdings alle zu inhomogenen Filmen führten. Hierbei wurden nur dipolmodifizierte Siloxane getestet, welche mit aromatischen Dipolen modifiziert waren. Statt dieser Strukturen können kleinere polare Moleküle, wie beispielsweise Allylcyanid, an HMS-Moleküle gebunden werden. Die Wechselwirkungen solcher Gruppen sind untereinander weniger stark und zusätzlich kann aufgrund des kleineren Molekülvolumens und der daraus resultierenden geringeren sterischen Hinderung eine höhere Dipoldichte an der HMS-Kette erreicht werden. Auch haben polare Moleküle hohe Dipolmomente bzw. Permittivitäten. Beispiele für Methylhydrosiloxane, die mit Allylcyanid modifiziert wurden, finden sich in polymeren Festkörperelektrolyten [144], wurden aber bisher nicht für DEAs verwendet. Ein Nachteil ist die mangelnde Kompatibilität zur Silikonmatrix, die durch Polaritätsunterschiede entsteht und zur Phasenseparation führen kann. Um eine Entmischung zu vermeiden, werden daher zusätzliche Trimethylsilan-Gruppen an die HMS-Kette gebunden, um eine höhere Kompatibilität zum PDMS zu gewährleisten. Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits publiziert [145].

4.6.2. Probenpräparation

Synthese des Produktes 993-CNATS

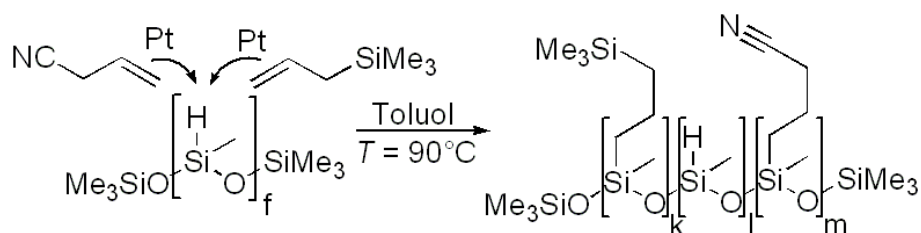


Abbildung 4.36.: Synthese des Produktes 993-CNATS. Die molaren Verhältnisse der einzelnen Gruppen wurden durch ¹H-NMR bestimmt und betragen *k* : *l* : *m* = 0, 2 : 0, 1 : 0, 7

4. Ergebnisse

Die Herstellung des Produktes 993-CNATS erfolgt über die Hydrosilylierung von Allylcyanid (AllCN) und Allyltrimethylsilan (ATS) mit HMS-993 (vgl. A.2.12). Die polaren Cyano-Gruppen führen zu einer erhöhten Permittivität, während Trimethylsilan-Gruppen die Kompatibilität zur Matrix sicherstellen. Die Synthese ist in Abbildung 4.36 schematisiert. Bei der Synthese reagieren etwa 10 mol% MeHSiO-Gruppen nicht, was etwa drei Gruppen pro Molekül entspricht. Durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes wurde ein Molverhältnis der Gruppen von ATS (k) : MeHSiO (l) : AllCN (m) = 0,2 : 0,1 : 0,7 festgestellt. Der Anteil der Cyanopropyl-Gruppen an der Gesamtmasse des Moleküls beträgt etwa 35 Gew%. Die restlichen MeHSiO-Einheiten könnten während der Filmbildung mit vinylterminierten PDMS-Ketten reagieren, was einen Einfluss auf die Netzwerkbildung zur Folge hätte. Um die Reaktivität der Einheiten zu testen, wird das Produkt in einem ersten Versuch als Vernetzer verwendet, der den eigentlichen Vernetzer in einem DMS-V41-Film ersetzt. Bei diesem Experiment kommt es zu keiner Filmbildung. Als Grund hierfür wird angenommen, dass die restlichen MeHSiO-Einheiten sterisch gehindert sind. Das Produkt muss demnach bei der Stöchiometrie der Matixkomponenten nicht berücksichtigt werden und wird somit als unreaktives Additiv betrachtet.

Filmbildung

Die Filme werden in einem Gieß-Verfahren präpariert. Das verwendete Silikon ist DMS-V41 ($M = 62.700 \text{ g/mol}$), das mit dem Vernetzer HMS-301 ($M = 1900 - 2000 \text{ g/mol}$, $f = 7,51$) verknüpft wird. Hierbei die Lösungen A (DMS-V41) und B aus Kapitel 4.2 verwendet und eine variable Menge an 993-CNATS wird über Lösung C zugeführt. Die Zusammensetzung der drei Lösungen ist in Tabelle 4.10 gegeben.

Die Komponenten werden im Verhältnis A : B : C = 4 : 0,5 : 0 – 8 mL gemischt, was zu acht unterschiedlichen Konzentrationen von 993-CNATS in der Matrix resultiert. Der Gehalt an 993-CNATS ν variiert von $\nu = 0,0$ bis 38,9 Gew%, was einem Dipolgehalt von 0,0 bis 13,8 Gew% entspricht.

4. Ergebnisse

Tabelle 4.10.: Prozentuale Zusammensetzung der Lösungen A, B und C für DMS-V41-993-CNATS-Filme. Die Prozentangaben sind Gew%, wobei die Chloroformmasse ein Vielfaches der Masse der Silikon-Komponenten ist. Die Anteile werden aus den jeweiligen Einwaagen berechnet (vgl. Experimentalteil A.3.1, A.2.12). Die Zusammensetzung der Lösungen A und B sind identisch mit denen aus Kapitel 4.2.

A (DMS-V41-Matrix)	B (Vernetzer)	C (Additiv)
84,4% DMS-V41	100% HMS-301	100% 993-CNATS
14,9% SiO ₂		
0,6% Pt-Kat.		
×4 CHCl ₃	×40 CHCl ₃	×15 CHCl ₃

4.6.3. DSC-Messungen

DSC-Messungen wurden durchgeführt, um den Einfluss des Additivs auf die thermischen Eigenschaften des Silikons zu untersuchen. Hierzu wurde das reine 993-CNATS und DMS-V41-Filme mit variablen Anteilen des Additivs in einem Temperaturintervall von $T = -140$ bis 100°C untersucht (vgl. Abbildung 4.37).

Für das reine 993-CNATS wird ein Glasübergang bei einer Glasktemperatur von $T_g = -70^\circ\text{C}$ beobachtet. In den Kurven der Silikonfilme ist die beschriebene Glasstufe nicht zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass das Additiv homogen verteilt ist und keine individuellen Domänen bildet. Als Phasenübergänge des Silikons sind zum einen der Schmelz- und Kristallisationspeak bei $T = -50^\circ\text{C}$ und $T = -70^\circ\text{C}$ zu nennen, die sich durch die 993-CNATS-Addition nur minimal ändern. Zum anderen verringert sich die Glasktemperatur von $T_{g,0} = -128^\circ\text{C}$ für das unmodifizierte Silikon zu $T_{g,\text{Max}} = -134^\circ\text{C}$ für den maximalen Gehalt des Additivs. Die Verringerung der Glasstufe ist ein charakteristisches Merkmal für Weichmacher.

4. Ergebnisse

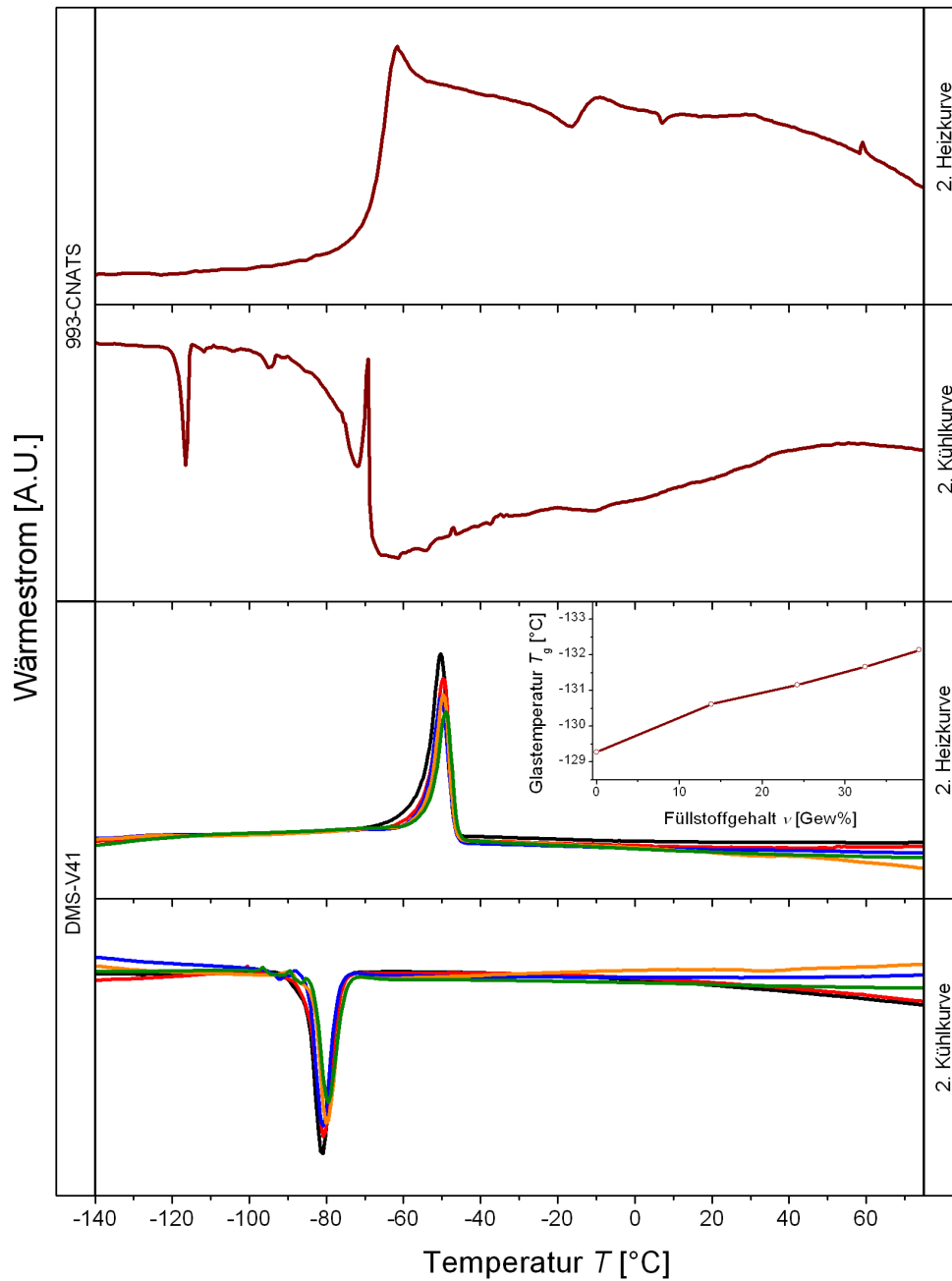


Abbildung 4.37.: DSC-Messungen des reinen 993-CNATS (braun, oben) und der modifizierten Silikone (unten). Hierbei wurden Proben mit 993-CNATS-Anteilen von $\nu = 0,0$ (schwarz), 13,8 (rot), 24,2 (blau), 32,4 (orange) und 38,9 (oliv) Gew% untersucht. In dem Einschub ist die Änderung der Glasstufe T_g mit steigendem ν zu sehen.

4.6.4. Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrischen Eigenschaften der Silikone mit verschiedenen 993-CNATS-Gehalten wurden mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie (DRS) bestimmt (siehe Abbildung 4.38)

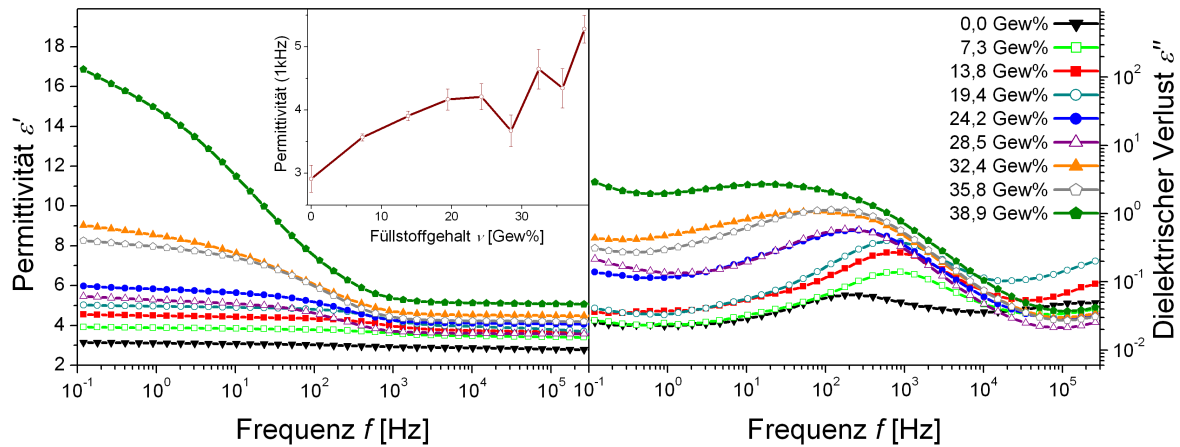


Abbildung 4.38.: Dielektrische Eigenschaften von DMS-V41-Filmen mit variablen Anteilen des 993-CNATS. Der Real- (links) und Imaginärteil (rechts) der Permittivität sind gezeigt, wobei der Einschub die Permittivität ϵ_r bei 1 kHz in Abhängigkeit von ν darstellt.

Für alle Frequenzen f ist eine Zunahme der Permittivität mit steigendem Anteil des 993-CNATS ersichtlich. Der Anstieg in dem Frequenzbereich $f = 0,1 - 100$ Hz gibt keinen repräsentativen Wert für die Permittivität wieder, da er durch die Polarisation der Elektrode hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 2.1.4). Ausgewertet werden Permittivitäten im Plateaubereich, der bei Frequenzen von $f = 1$ kHz beginnt. Hier steigt ϵ_r kontinuierlich mit ν bis zu einem Maximum von $\epsilon_r = 5,5$ an, das etwa dem Doppelten des Ausgangswertes entspricht. Mit steigendem 993-CNATS-Gehalt nimmt der Fehler der Einzelmessung merkbar zu, womit die Streuung der Messwerte oberhalb von $\nu = 20$ Gew% erklärt werden kann. Die dielektrischen Verluste ϵ'' nehmen ebenfalls zu, sind allerdings deutlich geringer als die Verluste für die DMS-V41-Filme, die im One-Step-Verfahren hergestellt wurden (vgl. Kapitel 4.2).

4.6.5. Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss von 993-CNATS auf die mechanischen Eigenschaften wird in Abbildung 4.39 gezeigt. Der Young-Modul Y sinkt von einem Wert von $Y = 900$ kPa für die unmodifizierte Matrix auf $Y = 250$ kPa für den höchsten Anteil des 993-CNATS. Der Effekt kann

4. Ergebnisse

durch das zusätzliche Volumen des Additivs erklärt werden, durch das die Netzwerkdicke ζ verringert wird. Um die Vermutung zu stützen, wird der Zusammenhang zwischen Netzwerkdicke und Young-Modul aus der Theorie der Gummi-Elastizität verwendet (vgl. Kapitel 2.2.2). Hierbei ist T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante.

$$Y = 3 \cdot k_B T \cdot \zeta \quad (4.5)$$

Die Netzwerkdicke ist die Zahl der „aktiven Netzketten“ in einem bestimmten Volumen. Eine „aktive Netzketten“ ist in dem Fall eine PDMS-Kette, die an zwei Stellen mit dem makroskopischen Netzwerk verbunden ist. Die Zahl dieser Ketten ergibt sich aus der Gesamtzahl aller PDMS-Ketten n_{PDMS} , wenn der Polymerfilm als Gesamtvolumen V_{Ges} betrachtet wird. Eine solche Kette ist keine Netzketten mehr, wenn sie ein loses, ungebundenes Ende hat, oder an ein loses Vernetzermolekül gebunden ist.

$$Y = 3k_B T \frac{n_{\text{PDMS}}}{V_{\text{Ges}}} \quad (4.6)$$

Das Gesamtvolumen ist die Summe der Volumina der einzelnen Komponenten in den Lösungen A, B und C. Die Menge von Matrix und Vernetzer bleiben konstant (und werden zum Volumen V_0 zusammengefasst), variabel ist das Volumen des Additivs V_F .

$$Y = 3k_B T \frac{n_{\text{PDMS}}}{V_0 + V_F} \quad (4.7)$$

Die Menge an Lösung A bleibt unverändert, somit ist die Zahl der Netzketten konstant. Zur Vereinfachung wird die Konstante k eingeführt ($k = 3k_B T \cdot n_{\text{PDMS}}$). Das Volumen des Additivs kann mit einer einfachen Relation ausgedrückt werden. Das Volumen (V_F), das durch eine beliebige Menge n der Lösung C addiert wird, ist n -mal so groß, wie das Volumen, das durch $C = 1$ mL ($V_{F,C1}$) hinzugefügt wird. Letzteres ist eine Konstante. Es gilt: $V_F = n \cdot V_{F,C1}$, woraus folgt:

$$Y = \frac{k}{V_0 + n \cdot V_{F,C1}} \quad (4.8)$$

Die Gleichung kann umgestellt werden, so dass eine Geradengleichung entsteht.

$$Y^{-1} = n \cdot \frac{V_{F,C1}}{k} + \frac{V_0}{k} \quad (4.9)$$

4. Ergebnisse

Wenn ein unreaktives Additiv vorliegt, das keinen Einfluss auf den Vernetzungsprozess hat, so wird die Änderung der Steifigkeit nur durch die Volumenzunahme und der daraus resultierenden verringerten Netzwerkdicke hervorgerufen. Nach Gleichung 4.9 sollte dann ein linearer Zusammenhang zwischen dem inversen Young-Modul und der Menge des Additivs vorliegen. Diese Auftragung ist im Einschub der Abbildung 4.39 gezeigt und eine lineare Abhängigkeit ist deutlich erkennbar.

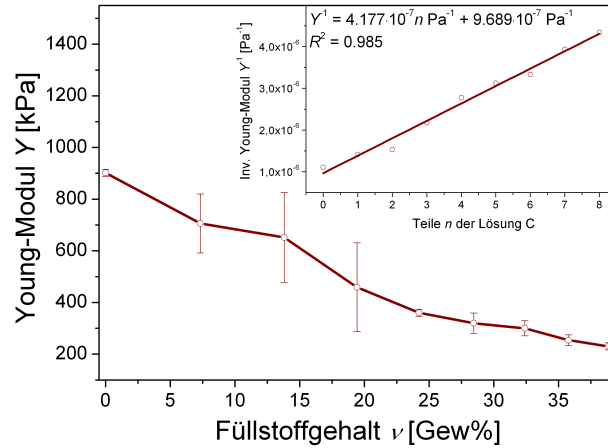


Abbildung 4.39.: Young-Moduli der DMS-V41-Reihe in Abhängigkeit vom 993-CNATS-Anteil ν . Der Einschub zeigt eine Auftragung des inversen Young-Moduls in Abhängigkeit von der Menge n der Lösung C.

4.6.6. Elektrischer Durchbruch

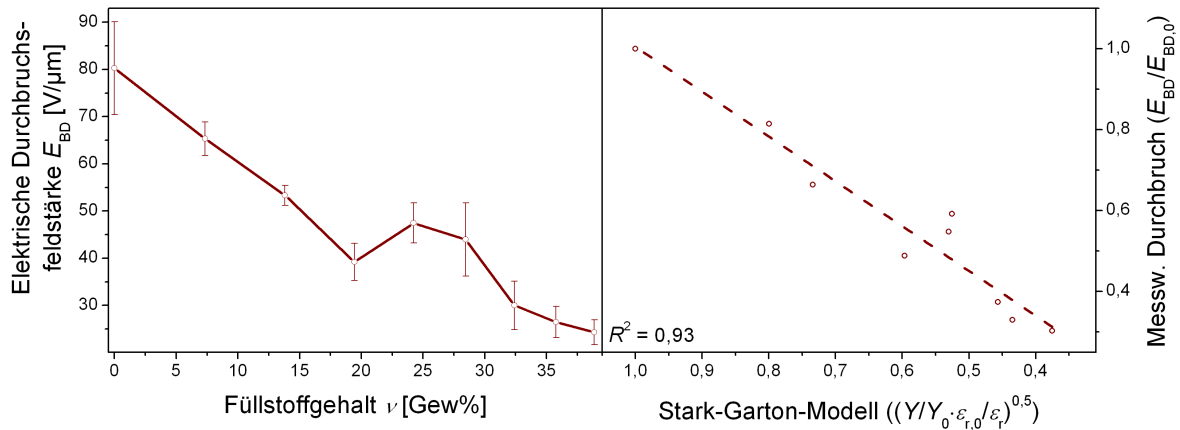


Abbildung 4.40.: Durchbruchfeldstärke E_{BD} verschiedener DMS-V41-Proben in Abhängigkeit vom Anteil ν des 993-CNATS.

Für alle Konzentrationen des 993-CNATS wurde die elektrische Durchbruchfeldstärke E_{BD} bestimmt (Abbildung 4.40). Diese sinkt mit steigendem Anteil des 993-CNATS

von $E_{BD} = 80 \text{ V}/\mu\text{m}$ des unmodifizierten Films auf $E_{BD} = 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ für die höchste Konzentration des Additivs. Dieser Wert ist ausreichend für DEA-Anwendungen, bei denen nur niedrige Spannungen benötigt werden. Bei einer Auftragung der relativen Messwerte des elektrischen Durchbruchs gegen die Wurzel der Relativwerte aus Young-Modul und Permittivität (vgl. Stark-Garton-Modell in Kapitel 2.1.5) ist ein linearer Zusammenhang sichtbar. Folglich wird der Durchbruch durch die elektromechanische Instabilität verursacht.

4.6.7. Aktuatiionsmessungen

Die Aktuatiionseigenschaften von Proben mit unterschiedlichen 993-CNATS-Anteil ν wurden mit „pure shear“-Aktuatoren in der „constant force“-Konfiguration bis zum elektrischen Durchbruch gemessen (Abbildung 4.41).

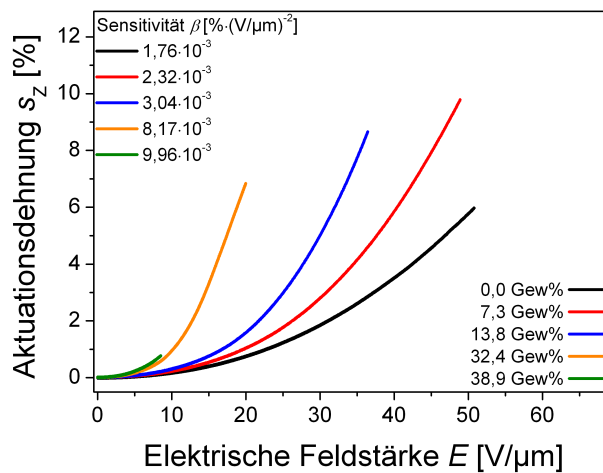


Abbildung 4.41.: Aktuatiionskurven verschiedener DMS-V41-Proben mit unterschiedlichem 993-CNATS-Anteil. Die Sensitivitäten β sind tabellarisch eingefügt.

Die Messungen zeigen, dass die Aktuatiionsdehnungen s_z sich mit steigendem Gehalt des 993-CNATS verbessern. Die sinkende elektrische Durchbruchfeldstärke ist im Graphen anhand der Maximalauslenkung erkennbar. Die Sensitivität steigt kontinuierlich und beträgt bei maximalen Gehalt des Additivs 550 % des Wertes der unmodifizierten Matrix.

4.6.8. Kompatibilität zu anderen PDMS-Matrices

Um die Kompatibilität von 993-CNATS zu anderen Matrices besser beurteilen zu können, wurde das Molekül mit zusätzlichen 5 mol% des intensiv-gelben Farbstoffes Dip 3 modi-

4. Ergebnisse

fiziert. Die Synthese ist in Kapitel A.2.13 beschrieben. Es wird angenommen, dass sich durch den geringen Anteil an Dip 3 das Phasenverhalten grundsätzlich nicht ändert. Etwa 30 Gew% des Additivs wurden in die Silikone Elastosil[®]RT625 und Sylgard[®]184 gemischt. Zum Vergleich wurde ebenfalls ein Film mit DMS-V41 hergestellt. Die Filme wurden fotografiert und mikroskopisch untersucht (siehe Abbildung 4.42).

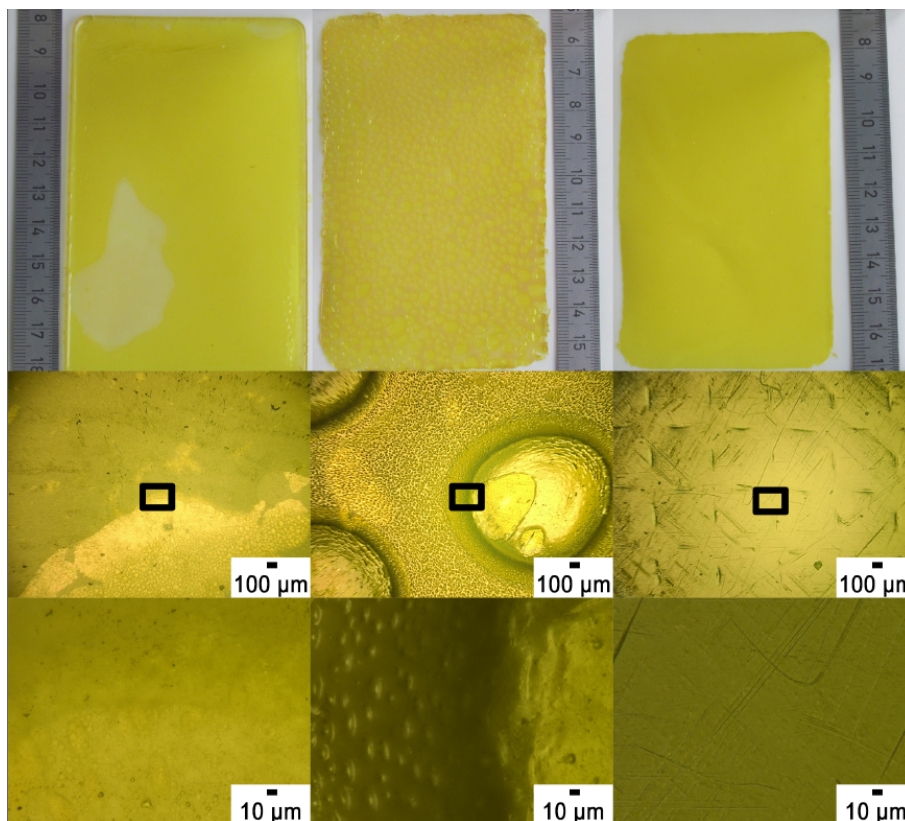


Abbildung 4.42.: Fotografien und Mikroskopaufnahmen des Farbstoff-markierten Additivs in den Elastomeren Sylgard[®]184 (links), Elastosil[®]RT625 (Mitte) und DMS-V41 (rechts).

Eine homogene Verteilung des farbstoffmarkierten 993-CNATS ist im Film des DMS-V41 zu sehen. Bei Elastosil[®]RT625 liegt das entsprechende Additiv phasensepariert vor und es bildet sphärische Domänen im Film aus. Bei Filmen mit Sylgard[®]184 verteilt sich das farbstoffmarkierte Additiv homogen, allerdings tritt eine makroskopisch sichtbare separate Phase auf, die kein gelb-markiertes Produkt enthält. Es ist davon auszugehen, dass sich eine HMS-Komponente des Sylgard[®]184 entmischt, da nur ein partiell vernetzter Film vorliegt. Die Versuche wurden ebenfalls mit dem unmarkierten Produkt durchgeführt, welches auch das beschriebene Verhalten zeigte. Dadurch wird die Vermutung gestützt, dass das Phasenverhalten durch Dip 3 weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Das

Additiv scheint inkompatibel zu einigen Komponenten der kommerziellen Silikone zu sein.

Es wurde ein geeignetes Verhältnis von Trimethylsilan- zu Cyano-Gruppen gefunden, um eine homogene Verteilung in DMS-V41-Filmen bei hohen Dielektrizitätskonstanten zu gewährleisten. Die Integration in kommerzielle Matrices gelingt nicht, da eine Phasenseparation stattfindet. Gezielte weitere Anpassungen der Zusammensetzung des 993-CNATS sind daher notwendig, um das gezeigte Prinzip auch auf kommerzielle Systeme übertragen zu können.

4.6.9. Zusammenfassung

Das Einmischen des 993-CNATS führt zu homogenen DMS-V41-Filmen, wie Mikroskopaufnahmen und DSC-Messungen beweisen. Es wird kein Einfluss auf die Filmbildung beobachtet, obwohl das Produkt noch reaktive MeHSiO-Einheiten besitzt. Durch die Modifikation des DMS-V41-Basismaterials mit 993-CNATS werden die Eigenschaften stark verbessert. Bei maximalen 993-CNATS-Anteil ν steigt die Permittivität ϵ_r fast um den Faktor zwei und das Material wird gleichzeitig aufgrund der sich ändernden Netzwerkdichte weicher (Young-Modul Y sinkt um den Faktor drei). Der synergetische Effekt beider Eigenschaftsänderungen führt zu einer erhöhten Aktuationsleistung (Sensitivität β) von 550 %. Durch das weichere Material wird die Durchbruchfeldstärke E_{BD} verringert, was durch die elektromechanische Instabilität zu erklären ist. Insgesamt erweist sich dieser Ansatz als alternatives, erfolgreiches Konzept gegenüber dem One-Step-Verfahren bzw. der Verwendung hochmolekularer HMS-Netzketten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem in der Arbeit entwickelten Konzept zur chemischen Modifizierung von Silikonelastomeren mit organischen Dipolen konnte ein neuer Weg zu dielektrischen Elastomeren mit verbesserten Eigenschaften aufgezeigt werden. Die Aktuationsperformance der Materialien konnte erheblich gesteigert werden, was im Rückschluss den Betrieb der DEAs bei deutlich geringeren Spannungen erlaubt. Damit konnte das Hauptziel der Arbeit erreicht werden.

Für die Modifizierung mit organischen Dipolen wurden Silikone gewählt, die mittels der Hydrosilylierungsreaktion vernetzen. Diese Reaktion ist vorteilhaft, da sie vergleichsweise unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit ist und ohne die Bildung von Nebenprodukten verläuft. Bei der Reaktion reagieren lange vinylterminierte PDMS¹-Ketten unter Platin-Katalyse mit Methylhydrosiloxan-haltigen Vernetzern². Für Testzwecke wurde zunächst das DMS-V31-System der Firma Gelest Inc. gewählt, das mit dem Vernetzer HMS-301 vernetzt wird.

Eine Modifizierung durch organische Dipole wurde gewählt, da sie aufgrund ihres kleinen Volumens homogen auf molekularer Ebene verteilt werden können. Die Prozessierung der Dipole ist aufgrund ihrer Löslichkeit sehr einfach und es konnten deutlich höhere Permittivitäten erzielt werden. Für die Permittivität ist das Dipolmoment des Moleküls maßgeblich, das in bestimmten push-pull Dipolen, wie z.B. dem 4-Nitroanilin, besonders hoch ist (vgl. Kapitel 2.1.1).

Zur Vermeidung von Phasenseparation werden die organischen Dipole kovalent an die Silikone gebunden. Hierfür kann die gleiche Reaktion genutzt werden, mit der auch das Netzwerk verknüpft wird. Dipole müssen hierfür eine endständige Doppelbindung aufweisen und dementsprechend funktionalisiert werden. Bei den hergestellten Dipolen

¹Polydimethylsiloxan

²HMS-Moleküle, mit reaktiven MeHSiO-Einheiten

5. Zusammenfassung und Ausblick

handelte es sich um alkylierte Anilinderivate, die in *para*-Position eine Tricyanovinyl- (Dip 2), Nitro- (Dip 3), 4-Nitroazobenzol- (Dip 4) bzw. Trifluormethylgruppe (Dip 6) trugen. Das kommerziell erhältliche Vinylsilatran (Dip 7) wurde ebenfalls untersucht. Die Funktionalisierung gelang in hohen Ausbeuten.

Um Dipole kovalent an das Netzwerk zu binden, wurde ein sehr geeignetes Verfahren etabliert, welches als „One-Step-Verfahren“ bezeichnet wird. Hierbei reagieren die funktionalisierten Dipole mit Vernetzermolekülen im selben Reaktionsschritt, bei dem auch das Netzwerk geknüpft wird. Um sicherzustellen, dass sowohl Netzketten, als auch Dipole einen Reaktionspartner haben, muss mehr Vernetzer in das System gemischt werden. Dieses Verfahren ist sehr einfach durchzuführen und führt zu homogenen Filmen. Der Dipol N-Allyl-N-methyl-p-nitroanilin (Dip 3) wurde sehr intensiv getestet und es können Dipolgehalte bis ca. 14 Gew% erreicht werden. Werden höhere Dipolgehalte integriert, verlieren die resultierenden Filme ihre elastischen Eigenschaften.

Neben dem DMS-V31 wurden zusätzlich zwei PDMS-Ketten mit verschiedenen Polymerisationsgraden DP verwendet, die in unterschiedlichen Netzkettenlängen resultieren (DMS-V25, $DP = 230$; DMS-V31, $DP = 380$; DMS-V41, $DP = 840$). Damit standen drei Silikonmatrices mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zur Verfügung.

Die Filmbildungsreaktion wurde mithilfe verschiedener Methoden untersucht. In FTIR-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Viskosität des PDMS einen Einfluss auf die Filmbildungsgeschwindigkeit hat. Dipolhaltige DMS-V25-Filme vernetzen am schnellsten innerhalb einiger Stunden, während DMS-V41-Filme am langsamsten vernetzen und ein Heizschritt notwendig ist um die Reaktion zu komplettieren. Festkörper- ^{13}C -NMR-Messungen beweisen, dass der Dipol in allen Matrices kovalent an HMS-Moleküle gebunden ist. Bei einer Untersuchung der thermischen Eigenschaften der modifizierten Silikone konnten nur minimale Veränderungen im Vergleich zum unmodifizierten PDMS beobachtet werden. In Quellungsversuchen wurde festgestellt, dass bis zu 40 Gew% nicht kovalent gebundene Anteile aus dem Netzwerk extrahiert werden können. Die Extrakte bestehen hauptsächlich aus Vernetzermolekülen, welche Dipole und/oder PDMS-Netzketten tragen. Diese Solphase fungiert als Weichmacher in der Matrix.

Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften zeigt, dass bei maximalem Dipolgehalt die Permittivität aller Matrices verdoppelt werden konnte. Zusätzlich werden die

5. Zusammenfassung und Ausblick

Silikone mit steigendem Dipolgehalt aufgrund der Solphase weicher. Durch die verringerten Moduli und höheren Permittivitäten sank die elektrische Durchbruchfeldstärke aufgrund der elektromechanischen Instabilität.

Unterschiede sind in der Steifigkeit der Elastomere erkennbar. So ist DMS-V31 das steifste und DMS-V41 das weichste Elastomer. DMS-V25 sollte aufgrund der kleinsten Netzkettlänge eigentlich die höchste Steifigkeit besitzen. Jedoch ist DMS-V31 steifer, da die Matrix mit vordispersierten SiO_2 -Partikeln geliefert wurde, die eine höhere Zahl an OH-Gruppen an der Partikeloberfläche ausweisen. Diese SiO_2 -Partikel können über Wasserstoffbrückenbindungen physikalische Netzpunkte zu PDMS-Ketten eingehen und hierdurch das Material steifer machen. In DMS-V25 und DMS-V41 werden hydrophobisierte SiO_2 -Partikel gemischt, die eine deutlich geringere OH-Zahl an der Oberfläche aufweisen. Mit steigendem Dipolgehalt gleichen sich die gemessenen Young-Moduli der drei Elastomere an.

Durch den synergetischen Effekt aus Permittivitätserhöhung und Materialerweichung steigt die Aktuationsleistung um 500 % für DMS-V31 und um 350 % bei DMS-V41. Die viskosen Anteile der Elastomere zu dem Young-Moduls sind in den langsamen Geschwindigkeiten, mit denen die Aktuationsexperimente durchgeführt werden, zu vernachlässigen. Somit hängt der Young-Modul hauptsächlich von dem Aufbau des Netzwerks ab, wodurch für DMS-V41 für jede Dipolkonzentration eine etwa doppelt so hohe Aktuationsleistung wie für DMS-V31 zu beobachten ist.

DMS-V25-Filme zeigen ungewöhnliches Aktuationsverhalten. Bei den Filmen ist für hohe Dipolgehalte ein enormer Anstieg der erreichten Aktuationsdehnung feststellbar. Dies tritt auf, obwohl sich die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften der Filme ähnlich zu denen der DMS-V31- und DMS-V41-Reihe verhalten. Das Material verbessert sich um den Faktor 40 und erzielt bessere Aktuationsleistungen als das vielverwendete DEA-Material VHB™ 4905 (3M). Dies ist reproduzierbar gemessen worden und es bedarf weiterer Untersuchungen, um diesen Anstieg genau erklären zu können.

Anhand der DMS-V25-Reihe wurde der Einfluss der extrahierbaren Solphase untersucht. Hierzu wurden Filme in Quellungsversuchen extrahiert und mit Originalfilmen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die mechanischen als auch die dielektrischen Eigenschaften durch die Extraktion negativ beeinflusst werden. In Aktuationsexperimen-

5. Zusammenfassung und Ausblick

ten zeigte sich, dass die Solphase einen entscheidenden Einfluss auf das hervorragende Aktuationsverhalten der DMS-V25-Filme hat.

Das One-Step-Verfahren wurde weiterhin auf die technischen Silikonprodukte Elastosil[®] RT625 und Sylgard[®]184 übertragen. Trotz unbekannter Zusammensetzung der Systeme wurden für beide Matrices sehr homogene Filme erhalten. Es wird daher angenommen, dass dieses Konzept zur Dipolmodifizierung von Silikonem wahrscheinlich für alle Silikonprodukte verwendet werden kann, die durch eine Hydrosilylierung vernetzt werden. Der Anstieg der Permittivität und die Verringerung der Steifigkeit sind auch hier nachweisbar. Die Aktuationsleistung der Materialien verbessert sich deutlich.

Ein analoges One-Step-Verfahren, bei dem lange HMS-Netzketten (HMS-064) mit wenigen kurzen divinylterminierten PDMS-Ketten (DMS-V03) verküpft werden, ist zusätzlich erprobt worden. Anhand dieses Systems wurden drei unterschiedliche Dipole (Dip 3, Dip 6, Dip 7) getestet. Ein Einfluss des Dipolmoments und der Molekülstruktur der Dipole auf dielektrische und mechanische Eigenschaften ist nachweisbar. Im Aktuationstest erreichen die entsprechenden Filme gute Aktuationsleistungen, wobei einige Proben sehr früh aufgrund des elektrischen Durchbruchs versagen.

Letztendlich konnte ein weiteres Verfahren entwickelt werden, bei dem dipolmodifizierte HMS-Ketten als nicht-reaktives Additiv in PDMS-Matrices eingemischt wurden. Hierfür wurde eine HMS-Kette mit Allylcyanid und Allyltrimethylsilan modifiziert. Allylcyanid hat ein geringeres Dipolmoment als die verwendeten aromatischen Dipole, dafür aber ein kleineres Molekülvolumen, so dass aufgrund der hieraus geringeren sterischen Hinderung eine höhere Dipoldichte an der HMS-Kette möglich ist. Eine ausreichende Kompatibilität konnte erreicht werden, indem zusätzlich Allyltrimethylsilane an die Seitenkette gebunden wurden. Dieses angepasste Additiv wurde in unterschiedlichen Anteilen (bis zu 40 Gew%) in die DMS-V41-Matrix gemischt. Durch die polaren Nitril-Gruppen wird die Permittivität des Materials bei maximalen Gehalt des Additivs fast verdoppelt. Zusätzlich fungiert das Molekül als Weichmacher und der Young-Modul wird gesenkt. Dies senkt die Durchbruchfeldstärke, führt allerdings zu Materialien mit einer erhöhten Aktuationsleistung von 550 %. Die Einbringung dieses Produktes in Elastosil[®]RT625 und Sylgard[®]184 resultierte in einer Phasenseparation, so dass deutlich wurde, dass jede Silikonmatrix eine angepasste Zusammensetzung der entsprechenden Moleküle erfordert.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Insgesamt hat sich die chemische Modifizierung von Silikonelastomeren mit organischen Dipolen als äußerst erfolgreiches und einfaches Konzept herausgestellt, um Materialien mit hohen Aktuationsleistungen zu erhalten, die bei deutlich geringeren Spannungen verwendet werden können. Die Verbesserung in der Aktuationsleistung beträgt bei maximalen Dipolgehalt je nach Silikon zwischen 100 bis 4000 %. Hieraus kann abgeleitet werden, dass entsprechende Aktuatoren je nach Material bei Spannungen von 70 % (Elastosil[®]RT625) bis 20 % (DMS-V25) der ursprünglich benötigten Spannung betrieben werden können.

Die Einfachheit des Verfahrens und die erreichte Performanceverbesserung der Elastomere war mit ausschlaggebend dafür, dass diese Materialien in einem industriegeführten Projekt auf ihre technische Anwendbarkeit getestet werden.

Die hier vorgestellten Entwicklungen bieten eine breite Basis für viele weitergehende Forschungen. Folgende Aspekte können weiterführend zu den hier präsentierten Arbeiten untersucht werden

- Weitergehendere Forschungen sollten durchgeführt werden, um das außerordentlich gute Aktuationsverhalten von DMS-V25-Filmen mit hohem Dipolgehalt zu erklären.
- Bei HMS-064-Filmen sollte es angestrebt werden, die Durchbruchfeldstärke zu erhöhen. Eine Erhöhung des Gelgehaltes und die daraus resultierende Änderung in den mechanischen und elektrischen Eigenschaften wäre in diesem Zusammenhang zu untersuchen.
- Angepasste Additive für technische Silikone sollten entwickelt werden. Hierbei wäre eine Variation des Verhältnisses von Allylcyanid zu Allyltrimethylsilan denkbar. Weitergehend können auch andere kleinere polare Moleküle für entsprechende Additive untersucht werden.
- Weitere Dipolstrukturen für das One-Step-Verfahren sollten einbezogen werden. So wäre z.B. die Einbringung der Dipole Dip 6 und Dip 7 in DMS-V41 zu untersuchen und die Veränderung der Materialeigenschaften mit Änderung des Dipols in diesen Silikonen zu erfassen.
- Es sollte der Vernetzer variiert werden. So könnte beispielsweise die Vernetzung mit HMS-Molekülen, die einen höheren Anteil an MeHSiO-Gruppen haben, getestet

5. Zusammenfassung und Ausblick

werden. Dies würde zu einer höheren Dipoldichte, bzw. einem höheren Dipolgehalt führen.

- In dipolmodifizierte Silikone können zusätzlich hochpermittive anorganische Partikel eingebracht werden. Hierdurch ist eine zusätzliche Steigerung der Permittivität zu erzielen.

Für eine industrielle Implementierung der Technologie sollten ergänzende Studien zwecks Langzeitstabilität, Temperaturbeständigkeit oder Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse durchgeführt werden. Zusätzlich kann das vorgestellte Verfahren auf andere Vernetzungsreaktionen und Elastomere übertragen werden. Bei einer passenden Funktionalisierung können auch Dipole in Elastomere integriert werden, die durch radikalische Polymerisation, Polykondensation oder andere Polyadditionsreaktionen vernetzen. Hierdurch lassen sich auch Acrylate oder Polyurethane modifizieren, welche neben Silikonen die wichtigsten Materialklassen für DEA-Anwendungen darstellen. Eine Übertragbarkeit auf Acrylate ist interessant, da sie mittels UV-Härtung vernetzen können. Die Reaktion ist innerhalb weniger Sekunden beendet, so dass Filme schnell produziert und so beispielsweise hohe Stückzahlen und Schichten von Stapelaktuatoren zu fertigen sind. Weiterhin wird schon jetzt in Zusammenarbeit mit industriellen Partnern an einer Übertragbarkeit auf Polyurethane gearbeitet.

A. Experimenteller Teil

A.1. Silikonkomponenten

Für die Durchführung der verschiedenen Reaktionen mit Silikonkomponenten, ist eine genaue Kenntnis der mittleren Funktionalität f der verwendeten Bausteine wichtig. Die Funktionalität gibt die Zahl an reaktiven Gruppen an, die im Durchschnitt pro Molekül verfügbar sind. Bei vinylterminierten Ketten sind dies immer zwei, wohingegen sich die Funktionalität der Polymere mit Methylhydrosiloxan (MeHSiO)-Einheiten aus dem molaren Anteil dieser Gruppen ableitet und berechnet werden muss. Hierzu ist die mittlere Molmasse \bar{M} des Polymers zu berücksichtigen, die vom Hersteller angegeben ist. Sie addiert sich aus den Produkten von Molmasse M_i und deren numerischem Anteil N_i der jeweiligen Monomereinheiten im MeHSiO-haltigen Polymer. Die Methylhydrosiloxan- (N_A , $M_A = 60,13$ g/mol), Dimethylsiloxan- (N_B , $M_B = 74,15$ g/mol) und endständigen Trimethylsiloxyl-Gruppen ($N_T = 2$, $M_T = 89,19$ g/mol) sind zu berücksichtigen. Der durchschnittliche relative Anteil der MeHSiO-Gruppen \bar{x}_A ist zusätzlich bekannt.

$$\bar{M} = N_A M_A + N_B M_B + 2M_T \qquad \bar{x}_A = \frac{N_A}{N_A + N_B + 2}$$

Die Gleichungen werden nach N_B aufgelöst und gleichgesetzt, wodurch N_A , welches gleichbedeutend mit der Funktionalität f ist, berechnet werden kann. Die Polymere HMS-991 und HMS-993 haben keine Dimethylsiloxan-Gruppen, weshalb deren Beitrag bei der Berechnung von f nicht zu berücksichtigen ist (in Formel A.1 $M_B = 0$).

$$f = N_A = \frac{\bar{M} - 2M_T + 2M_B}{M_A + \frac{M_B}{\bar{x}_A} - M_B} \qquad (\text{A.1})$$

Der Polymerisationsgrad (degree of polymerization, DP) der HMS-Reihe kann ähnlich abgeschätzt werden. Die Zuordnung der Gruppen A, B und T folgt den vorherigen Erklärungen.

A. Experimenteller Teil

$$DP = N_A + N_B + 2 \quad \bar{x}_A = \frac{N_A}{DP} \quad \bar{M} = N_A M_A + N_B M_B + 2M_T$$

Werden diese drei Formeln passend umgestellt, kann eine Gleichung für den Polymerisationsgrad der Copolymere erhalten werden.

$$DP = \frac{\bar{M} - 2M_T + 2M_B}{\bar{x}_A(M_A - M_B) + M_B} \quad (\text{A.2})$$

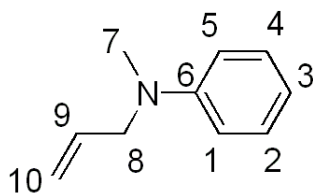
Der DP der Homopolymere (HMS-991, HMS-993, DMS-Derivate) lässt sich einfacher abschätzen, da sie auf Basis eines Monomers (N , M_M) und entsprechenden Endgruppen ($N_E = 2$, M_E) aufgebaut sind. Für HMS-991 und HMS-993 ($M_M = M_A$, $M_E = M_T$) und DMS-Moleküle mit einer endständigen Vinylgruppe ($M_M = M_B$, $M_E = M_V = 102,24$ g/mol) sind jeweils andere Parameter zu verwenden.

$$DP = \frac{\bar{M} - 2M_E}{M_M} + 2 \quad (\text{A.3})$$

A.2. Dipolsynthesen

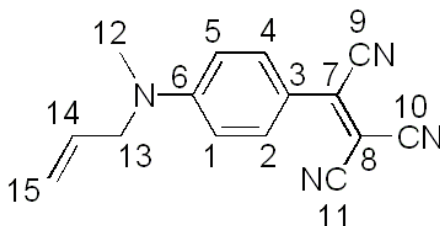
Alle Materialien für die folgenden Synthesen, außer Silikonkomponenten und anders gekennzeichnete Chemikalien, werden von Sigma-Aldrich bezogen. Für Hydrosilylierungsreaktionen werden zwei unterschiedliche Karstedt-Katalysatoren verwendet. Die Platin-Komplexe liegen in Xylol (ABCR, 2, 1–2, 4 Gew% Pt, AB146697) oder in einem Silikonöl („Catalyst EP“, 1,0 Gew% Pt, Wacker Chemie) vor. Sämtliche Allylverbindungen werden durch eine direkte N-Allylierung eines Anilins mit Allylalkohol unter Verwendung eines Palladium-Katalysators nach Yang *et al.* hergestellt [132].

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden mit einem Unity INOVA 500 (Varian Inc.) Spektrometer aufgezeichnet. In NMR-Spektren von Polymeren werden die Protonensignale der angebondenen Strukturen stark verbreitert, so dass nur breite Singulettssignale zu erkennen sind. Entsprechende Spektren werden speziell gekennzeichnet (^1H -NMR*). Elementaranalysen werden mittels eines entsprechenden Analysegerätes (FlashEA 1112 CHNS/O Elemental Analyzer, Thermo Scientific) durchgeführt. Schmelzpunkte werden mit dem digitalen Schmelzpunktmessgerät SMP 10 (Stuart) gemessen.

A.2.1. N-Allyl-N-methylanilin (Dip 1)

Dip 1 wird als Vorstufe von Dip 2 und 4 hergestellt. 0,23 g (1,0 mmol) Palladium-(II)-acetat, 19 g Molsieb MSA4 und 1,02 g (3,9 mmol) Triphenylphosphin werden in einem Dreihalskolben vorgelegt. Es werden 400 mL absolutes Benzol sowie 7,0 mL (23,1 mmol) Titan-(IV)-isopropoxid, 10,5 mL (97,0 mmol) N-Methylanilin und ein Überschuss von 10,0 mL (146,3 mmol) Allylalkohol zugegeben. Das Gemisch wird unter Rückfluss bei konstantem Rühren (500 rpm) bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ unter Argon erhitzt. Nach 7 h wird die Reaktion beendet, das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hex : EE = 4 : 1). Man erhält 9,87 g (67,0 mmol, 69,1 %) eines orangenen Öls als Produkt.

$^1\text{H-NMR}$: 7,2 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, H: 2,4), 6,7 (dt, $J = 7,5$ Hz, 3H, H: 1,3,5), 5,8 (m, 1H, H: 9), 5,1 (m, 2H, H: 10), 3,9 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, H: 8), 2,9 (s, 3H, H: 7) ppm.

A.2.2. N-Allyl-N-methyl-4-(tricyanovinyl)anilin (Dip 2)

Dip 2 wird durch eine elektrophile Addition von Tetracyanoethylen (TCNE) an Dip 1 hergestellt [146]. 1,80 g (12,2 mmol) Dip 1 werden in 10 mL Pyridin in einem 100 mL Zweihalskolben mit Rührer vorgelegt und auf $T = 0^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 1,72 g (13,4 mmol) TCNE werden in 15 mL Pyridin gelöst und in einer Spritze über ein Septum bei konstantem Rühren (600 rpm) langsam zu dem Gemisch gegeben. Nach kurzer Reaktionszeit verfärbt sich die Lösung rot. Das bei der Reaktion entstehende HCN wird über ein Gasableitrohr in eine wässrige NaOH-Lösung geleitet. Nach kompletter TCNE-Zugabe wird das Gemisch eine halbe Stunde bei 0°C gerührt und anschließend eine Stunde auf $T = 60^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Das Gemisch wird auf 0°C gekühlt und 20 mL Eisessig langsam adiiert. Bei ständigem Rühren wird der Kolben mindestens 15 Minuten mit Druckluft gespült, so dass die entstandenen Reaktionsgase in die Natronlauge geleitet werden.

A. Experimenteller Teil

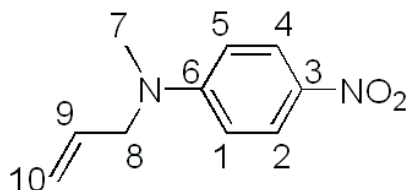
Zu dem flüssigen Reaktionsgemisch werden 100 mL Eiswasser gegeben, der ausfallende rote Feststoff filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Natronlauge aus der Waschflasche sowie die flüssigen Rückstände der Reaktion, werden mit Wasserstoffperoxid aufgearbeitet, bevor sie entsorgt werden, um Cyanide zu beseitigen. Der Feststoff wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hex : THF = 2 : 3) gereinigt, was zu 2,88 g (11,6 mmol, 94,9 %) rot-violetter Nadeln als Produkt führt, mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{Smp}} = 153 - 155^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,1$ (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, H: 2,4), 6,8 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, H: 1,5), 5,8 (m, 1H, H: 14), 5,3 (d, $J = 10,3$ Hz, 1H, H: 15), 5,1 (d, $J = 17,1$ Hz, 1H, H: 15), 4,1 (d, $J = 4,6$ Hz, 2H, H: 13), 3,2 (s, 3H, H: 12) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 154,6$ (1C, C: 6), 137,5 (1C, C: 7), 132,9 (2C, C: 2,4), 130,5 (1C, C: 14), 117,6 (2C, C: 9,15), 114,4 (1C, C: 3), 113,9 (1C, C: 10), 113,6 (1C, C: 11), 112,4 (2C, C: 1,5), 78,0 (1C, C: 8), 54,9 (1C, C: 13), 38,7 (1C, C: 12) ppm.

Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4$: C: 72,6, H: 4,9, N: 22,6; gefunden: C: 72,9, H: 5,5, N: 20,4.

A.2.3. N-Allyl-N-methyl-4-nitroanilin (Dip 3)

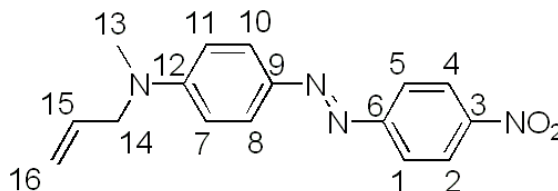


Zur Herstellung von Dip 3 werden 10,03 g (65,9 mmol) N-Methyl-4-nitroanilin und ein Überschuss von 8,0 mL Allylalkohol (117,6 mmol) in 360 mL absolutem Toluol gelöst, das über 15 g Molsieb MSA4 steht. Für die katalysierte Reaktion fügt man 0,15 g (0,7 mmol) Palladium-(II)-acetat, 5,0 mL (16,9 mmol) Titan-(IV)-isopropoxid und 0,69 g (2,6 mmol) Triphenylphosphin hinzu. Das Gemisch wird unter Rühren bei 85°C für 12 h unter Rückfluss in einer Argonatmosphäre erhitzt. Anschließend filtriert man die Lösung und trennt das Gemisch mehrmals säulenchromatographisch (Kieselgel, Hex : EE = 4 : 1), was zu 12,39 g (64,5 mmol, 97,8 %) eines gelb-orangen Öls als Produkt führt. Das Öl kristallisiert im Kühlschrank, wobei der Schmelzpunkt bei $T_{\text{Smp}} = 38 - 40^{\circ}\text{C}$ liegt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,1$ (d, $J = 9,5$ Hz, 2H, H: 2,4), 6,6 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, H: 1,5), 5,8 (m, 1H, H: 9), 5,2 (d, $J = 10,3$ Hz, 1H, H: 10), 5,1 (d, $J = 17,1$ Hz, 1H, H: 10), 4,0 (m, 2H, H: 8), 3,1 (s, 3H, H: 7) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): 153,6 (1C, C: 6), 136,9 (1C, C: 3), 131,4 (1C, C: 9), 126,0 (2C, C: 2,4), 116,7 (1C, C: 10), 110,3 (2C, C: 1,4), 54,7 (1C, C: 8), 38,4 (1C, C: 7) ppm.
 Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$: C: 62,5, H: 6,3, N: 14,6; gefunden: C: 62,7, H: 6,0, N: 14,8.

A.2.4. 4-(Allylmethylamino)-4'-nitroazobenzol (Dip 4)



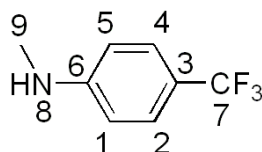
Ein Überschuss von 9,87 g (67,1 mmol) Dip 1 wird in verdünnter Salzsäure gelöst und 9,83 g (41,5 mmol) des Diazoniumsalzes 4-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat in einer zweiten Salzsäurelösung vorgelegt. Die Lösungen werden unter Kühlen bei $T = -5^\circ\text{C}$ vereint, wodurch eine starke Rotfärbung der Lösung entsteht. Anschließend stellt man mit Natriumacetat einen pH-Wert von 4 ein. Hierdurch fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Der Feststoff wird in Etanol umkristallisiert, wodurch 11,0 g (37,1 mmol, 90 %) des Produktes als grünlich glänzende Nadeln ausfielen. Der Schmelzpunkt beträgt $T_{\text{Smp}} = 119 - 121^\circ\text{C}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): 8,3 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, H: 2,4), 7,9 (dd, 4H, H: 1,5,8,10), 6,8 (d, $J = 9,3$ Hz, H: 7,11), 5,9 (m, 1H, H: 15), 5,2 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H, H: 16), 5,1 (d, $J = 17,3$ Hz, 1H, H: 16) 4,1 (d, $J = 4,6$ Hz, 2H, H: 14) 3,1 (s, 3H, H: 13) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 126,8$ (1C, C: 6), 152,6 (1C, C: 3), 147,3 (1C, C: 12), 143,8 (1C, C: 9), 132,1 (1C, C: 15), 126,1 (2C, C: 8,10), 124,7 (2C, C: 2,4), 122,6 (2C, C: 1,5), 116,7 (2C, C: 7,11), 54,8 (1C, C: 14), 38,4 (1C, C: 13) ppm.

Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$: C: 64,9, H: 5,4, N: 18,9; gefunden: C: 65,7, H: 5,5, N: 19,1.

A.2.5. N-Methyl-4-(trifluormethyl)anilin (Dip 5)



Dip 5 wird nach einer Methode von Sun *et al.* [133] synthetisiert. Hierfür wird zunächst ein Propionsulfonsäure-modifiziertes Zeolith (MCM-41- SO_3H) als heterogener Katalysator hergestellt. 1,03 g MCM-41 werden in einem Kolben eingewogen, in eine Argon-Atmosphäre gebracht und 3,5 h bei $T = 120^\circ\text{C}$ in einem Ölbad ausgeheizt. Nach dem

A. Experimenteller Teil

Abkühlen des Kolbens, wird über ein Septum 60 mL absolutes Toluol und 2,0 mL Mercaptopropyltriethoxysilan addiert. Bei konstantem Rühren (600 rpm) wird das Gemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt, woraufhin der Feststoff filtriert, mehrmals mit Toluol gewaschen und über Nacht bei $T = 70^{\circ}\text{C}$ getrocknet wird. Das Zeolith wird anschließend über Nacht mit einer Mischung aus Methanol und Wasserstoffperoxid (5,7 mL MeOH, 8,6 mL H_2O_2) gerührt und hierdurch oxidiert. Im folgenden Schritt wird das Produkt filtriert und mit destilliertem Wasser sowie Ethanol gewaschen, woraufhin 30 mL 0,1 M Schwefelsäure zugegeben werden. Das Gemisch rührt 4,5 h, wird gefiltert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der Feststoff neutral ist. Nach dem Trocknen über Nacht bei $T = 70^{\circ}\text{C}$ werden 0,49 g eines weißen Pulvers als Produkt erhalten. Die Präsenz der Propionsulfonsäuregruppen kann mit einer thermogravimetrischen Analyse (TGA)¹ nachgewiesen werden, wie in Abbildung A.1 gezeigt. Der Massenverlust in dem Temperaturbereich ähnelt den publizierten Messwerten des entsprechenden Zeoliths, welche in dem Zusatzteil des zitierten Artikels zu finden sind.

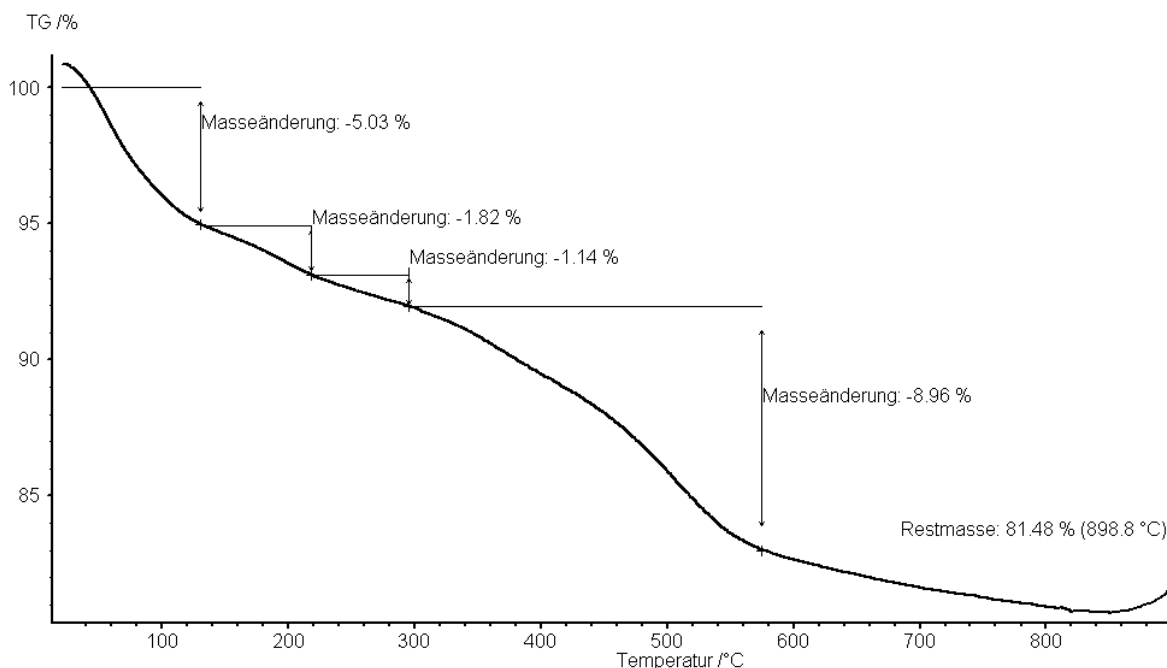


Abbildung A.1.: TGA-Analyse des Propionsäure-modifizierten Zeoliths.

Zur Herstellung von Dip 5 werden 16,1 g (100 mmol) 4-(Trifluormethyl)anilin (Chem-pur), 0,4 g des Katalysators MCM-41- SO_3H und 44,6 g (300 mmol) Triethylorthoformiat in einem Zweihalskolben mit Vigreuxkolonne auf $T = 120^{\circ}\text{C}$ erhitzt, wobei das Nebenprodukt Ethanol während der Reaktion kontinuierlich abdestilliert wird. Der Verlauf

¹Netzsch TG 209 F1 Iris; Temperaturintervall: 20 – 900°C

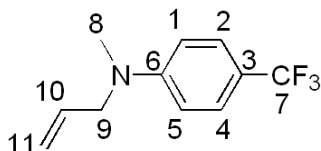
A. Experimenteller Teil

der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (Alox, Hex : EE = 9 : 1) verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und dreimal mit ca. 20 mL THF gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 60 mL THF aufgenommen. Für die folgende Reduzierung wird eine Suspension, bestehend aus 7,55 g (200 mmol) Natriumborhydrid und 12,0 g (200 mmol) konzentrierter Essigsäure in 200 mL THF hergestellt. Der in THF aufgenommene Rückstand aus dem ersten Reaktionsschritt wird während einer Stunde zu der Suspension getropft und das Gemisch zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam 0,1 N Natronlauge zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Das Gemisch wird zweimal mit 200 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wird der Rückstand säulenchromatographisch (Alox, Hex : EE = 15 : 1) getrennt. 15,18 g (86,7 mmol, 86,7 %) eines farblosen Öls werden als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,4$ (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H: 2,4), 6,6 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, H: 1,5), 4,0 (s, $J = 29,9$ Hz, 1H, H: 8), 2,8 (d, $J = 3,6$ Hz, 3H, H: 9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 151,7$ (1C, C: 6), 126,4 (2C, C: 2,4), 124,0 (1C, C: 3), 118,3 (1C, C: 7), 111,3 (2C, C: 1,5), 30,0 (1C, C: 9) ppm.

A.2.6. N-Allyl-N-methyl-4-(trifluormethyl)anilin (Dip 6)



15,18 g (86,7 mmol) Dip 5, 0,96 g (3,66 mmol) Triphenylphosphin, 0,197 g (0,88 mmol) Palladium-(II)-acetat sowie 19,5 g Molsieb MSA4 werden in einem Kolben vorgelegt und unter Argon mit 300 mL abs. Toluol versetzt. Anschließend werden 6,15 g (20,5 mmol) Titan-(IV)-isopropoxid und ein Überschuss von 7,28 g (125 mmol) Allylalkohol zugegeben und das Stoffgemisch 24 h unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hex : EE = 9 : 1) gereinigt. 15,1 g (70,2 mmol, 81 %) Produkt werden in Form eines schwach gelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,5$ (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H: 2,4), 6,7 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H: 1,5), 5,9 (ddt, $J = 17,1, 10,3, 4,8$ Hz, 1H, H: 10), 5,2 - 5,1 (m, 2H, H: 11), 4,0 (m,

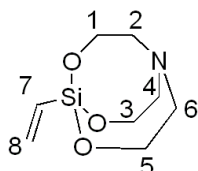
A. Experimenteller Teil

2H, H: 9), 3,0 (s, 3H, H: 8) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 151,4$ (1C, C: 6), 132,6 (1C, C: 10), 126,4 (3C, C: 2,3,4), 117,5 (1C, C: 7), 116,3 (1C, C: 11), 111,2 (2C, C: 1,5), 54,7 (1C, C: 9), 38,0 (1C, C: 8) ppm.

Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}$: C: 61,4, H: 5,6, N: 6,5; gefunden: C: 62,1, H: 6,1, N: 6,5.

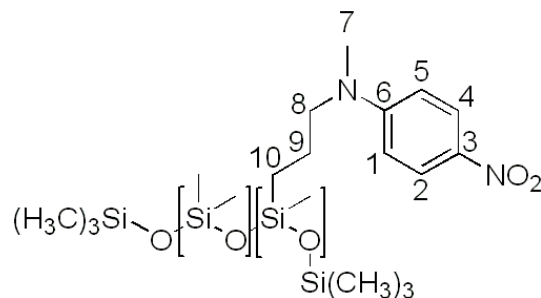
A.2.7. Vinylsilatran (Dip 7)



Der Dipol Vinylsilatran (Chempur) kann käuflich erworben werden. 1,00 g Dip 7 wurden säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: EE) aufgearbeitet, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. 0,77 g des weißen Feststoffes werden nach der Trennung isoliert.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,0$ (m, 1H, H: 7), 5,8 (m, 2H, H: 8), 3,8 (t, $J = 5,9$ Hz, 6H, H: 1,3,5), 2,9 (t, 6H, H: 2,4,6) ppm.

A.2.8. ((4-Nitrophenyl)methylaminopropyl)methylsiloxan-dimethylsiloxan-copolymer (x_F-301-3)



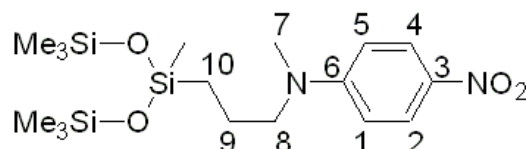
Von dem Vernetzer HMS-301 werden 1,0 g (0,51 mmol, 3,85 mmol MeHSiO) in 15 mL Chloroform gelöst und zusammen mit 0,02 g Platin-Katalysator („Catalyst EP“) in einem 100 mL Kolben vorgelegt. Ein leichter Überschuss von 0,85 g Dip 3 (4,2 mmol) wird addiert und das Gemisch 12 h bei konstantem Rühren (500 rpm) bei einer Temperatur von $T = 70^\circ\text{C}$ unter Rückfluss erhitzt. Bei der Reaktion entstehen im Lösungsmittel unlösliche Anteile, die abfiltriert werden. Chloroform wird entfernt und der Rückstand in möglichst wenig THF gelöst. Nach Zugabe einer etwa vierfachen Menge MeOH fällt

das Produkt aus. Es wird filtriert mit MeOH gewaschen und getrocknet. Zur Einwaage kommen 0,26 g eines braunen hochviskosen Öls als Produkt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine MeHSiO-Einheiten mehr, so dass davon ausgegangen werden kann, dass alle Gruppen umgesetzt wurden. Die Molmasse M_{Pr} des Produktes kann auf Basis der Molmasse der Edukte (\overline{M}_{301} , M_{Dip3}) und der Funktionalität f von HMS-301 berechnet werden. Das Produkt wird in 5,70 g Chloroform gelöst, um es in Silikone (DMS-V31) einzubringen.

$^1\text{H-NMR}^*$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,1$ (s, 2H, H: 2,4), 6,6 (s, 2H, H: 1,4), 3,4 (s, 2H, H: 8), 3,0 (s, 3H, H: 7), 1,6 (s, 2H, H: 9), 0,5 (s, 2H, H: 10), 0,0 (s, 23H, H: CH_3SiO) ppm.

$$M_{\text{Pr}} = \overline{M}_{301} + f \cdot M_{\text{Dip3}} = 3393 \text{ g/mol}$$

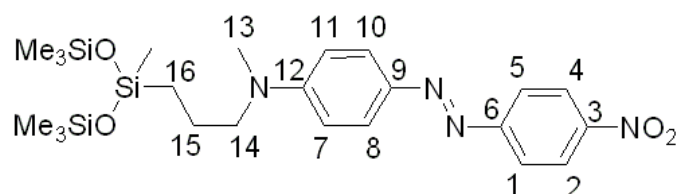
A.2.9. (Bis(trimethylsiloxy)methylsilylpropyl)-(4-nitrophenyl)-methylamin (3HMTS)



1,21 g (5,4 mmol) Bis(trimethylsiloxy)methylsilan (HMTS) werden in 10 mL Chloroform gelöst und 0,03 g Pt-Katalysator („Catalyst EP“) sowie 0,87 g (4,5 mmol) Dip 3 zugegeben. Das Gemisch wird 10 h unter Rückfluss erhitzt, eingeengt und anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol) aufgearbeitet. Man erhält 1,73 g (4,2 mmol, 92,1 %) eines orangenen Öls als Produkt. Es wird in 41,30 g Chloroform gelöst, um es in Silikone (DMS-V31) einzubringen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,1$ (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, H: 2,4), 6,6 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, H: 1,5), 3,4 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H: 8), 3,1 (s, 3H, H: 7), 1,6 (m, 2H, H: 9), 0,5 (t, $J = 8,3$ Hz, 2H, H: 10), 0,1 (m, 21H, H: CH_3SiO) ppm.

A.2.10. 4-((Bis(trimethylsiloxy)methylsilylpropyl)methylamino)-4'-nitroazobenzol (4HMTS)

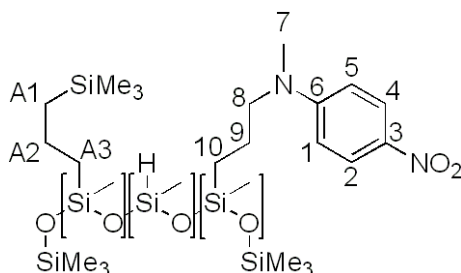


A. Experimenteller Teil

2,0 g (9,0 mmol) Bis(trimethylsiloxy)methylsilan (HMMS) wurden mit 2,66 g (9,0 mmol) Dip 4 sowie 0,1 g Pt-Katalysator („Catalyst EP“) in 20 mL Chloroform gelöst und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Hiernach wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und das Edukt säulenchromatographisch (Kieselgel, PE : THF = 6 : 1) abgetrennt. Das Produkt wurde anschließend durch Umkristallisation mit Ethanol erhalten. Es liegen 1,33 g (2,57 mmol, 28,6%) eines bronzefarbenen, metallisch glänzenden Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{Smp}} = 87 - 89^{\circ}\text{C}$ vor. Es wird in 26,09 g Chloroform gelöst, um es in Silikone (DMS-V31) einzubringen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,3$ (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, H: 2,4), 7,9 (dd, 4H, H: 1,5,8,10), 6,7 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, H: 7,11), 3,4 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, H: 14), 3,0 (s, 3H, H: 13), 1,7 (m, 2H, H: 15), 0,5 (t, $J = 8,3$ Hz, 2H, H: 16), 0,1 (m, 21H, H: CH_3SiO) ppm.

A.2.11. ((4-Nitrophenyl)methylaminopropyl)methylsiloxan-(trimethylsilylpropyl)methylsiloxan-methylhydrosiloxan-copolymer (x_P-991-3)



1,04 g HMS-991 (0,65 mmol, 15,37 mmol MeHSiO) werden mit 0,01 g Pt-Katalysator („Catalyst EP“) in 20 mL Chloroform vorgelegt und 1,21 g (6,30 mmol) Dip 3 sowie 0,71 g (6,21 mmol) Allyltrimethylsilan (ATS) zugegeben. Das Gemisch wird bei 70°C für 10 h unter Argon erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wird 2 h mit Methanol gerührt. Das Produkt ist unlöslich in MeOH, so dass Verunreinigungen mit dieser Phase entfernt werden können. Die MeOH-Phase wird abpipettiert und unlösliche Rückstände aus dem Kolben und der Pipette werden in Chloroform gelöst. Die Methanolphase wird einrotiert und erneut in Methanol gelöst. Auch hierbei bleiben ebenfalls Rückstände zurück, die in Chloroform gelöst werden. Die MeOH-Phase wird nun verworfen und alle chloroformlöslichen Teile vereint und erneut einrotiert. Der Gesamtprozess wird dreimal wiederholt, wodurch 3,22 g eines braunen Öls als Produkt gewonnen werden. Die Verhältnisse der einzelnen Gruppen können einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entnommen werden und betragen ATS (a) : MeHSiO (b) : Dip 3 (c) =

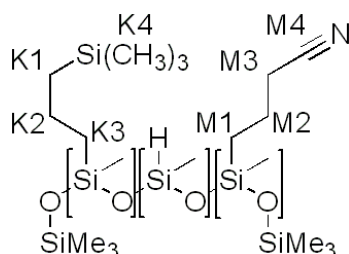
0,4 : 0,2 : 0,4. Die Molmasse des Polymers wird basierend auf diesen Verhältnissen, der ursprünglichen Funktionalität f und den Molmassen der Ausgangskomponenten ($\overline{M}_{991}, M_{\text{ATS}}, M_{\text{Dip}}$) berechnet. Ebenfalls kann die Funktionalität f_{Pr} des Produktes aus den Verhältnissen berechnet werden. Das Produkt wird in 22,84 g Chloroform gelöst, um Versuche zur Filmbildung von Silikonen am System DMS-V31 zu unternehmen.

$^1\text{H-NMR}^*$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,0$ (s, 2H, H: 2,4), 6,5 (s, 2H, H: 1,4), 4,7 (s, 0,5H, H: MeHSiO), 3,3 (s, 2H, H: 8), 3,0 (s, 3H, H: 7), 1,6 (s, 4H, H: 9,A2), 0,5 (s, 6H, H: 10,A1,A3), 0,0 (s, 25H, H: CH_3SiO) ppm.

$$M_{\text{Pr}} = \overline{M}_{991} + a \cdot f \cdot M_{\text{ATS}} + c \cdot f \cdot M_{\text{Dip}} = 4498 \text{ g/mol}$$

$$f_{\text{Pr}} = b \cdot f = 3,1$$

A.2.12. (Cyanopropyl)methylsiloxan-methylhydrosiloxan-(trimethylsilylpropyl)methylsiloxan-copolymer (993-CNATS)



3,40 g HMS-993 (1,51 mmol, 52,73 mmol MeHSiO) sowie 2,6 mL (16,36 mmol) Allyltrimethylsilan (ATS) und 4,0 mL (49,49 mmol) Allylcyanid (AllCN) werden in 100 mL Toluol gelöst. Ein Überschuss der Allylkomponenten wird gewählt, um eine möglichst vollständige Reaktion der MeHSiO-Einheiten zu gewährleisten. Nach der Addition von 0,1 mL Platin-Katalysator (ABCR) wird die Mischung 22 h bei $T = 90^\circ\text{C}$ unter Argon bei ständigem Rühren erhitzt. In geringen Mengen entsteht ein unlösliches Reaktionsprodukt, das nach Reaktionsende abfiltriert wird. Im Anschluss werden das Lösungsmittel sowie eventuell nicht reagierte Edukte abrotiert und der Rückstand über Nacht im Vakuum getrocknet, wodurch 7,41 g eines leicht gelblichen Öls isoliert werden. Basierend auf $^1\text{H-NMR}$ -Analysen kann das Verhältnis der Gruppen bestimmt werden (AllCN (k) : MeHSiO (l) : ATS (m) = 0,7 : 0,1 : 0,2). Die molare Masse M_{Pr} sowie die Funktionalität f_{Pr} des Produktes werden aus der Funktionalität des Eduktes f sowie den molaren Massen ($\overline{M}_{993}, M_{\text{AllCN}}, M_{\text{ATS}}$) der Reaktanden und den Verhältnissen im Polymer berechnet. Das komplette Produkt wird in 110,61 g Chloroform gelöst, um es in Silikonfilme einzubringen (vgl. Kapitel 4.6).

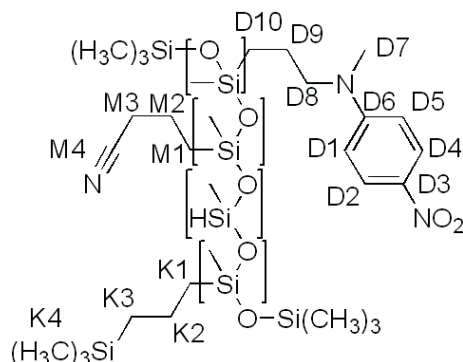
$^1\text{H-NMR}^*$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,7$ (s, 0,1H, H: MeHSiO), 2,4 (s, 2H, H: M3), 1,7 (s,

2H, H: M2), 1,4 (s, 1,2H, H: K2), 0,8 (s, 2H, H: M1), 0,6 (s, 0,5H, H: K1,K3), 0,1 (s, 5,1H, H: CH₃SiO), 0,0 (s, 2,6H, H: K4) ppm.

$$M_{Pr} = \overline{M}_{993} + k \cdot f \cdot M_{AllCN} + m \cdot f \cdot M_{ATS} = 4688 \text{ g/mol}$$

$$f_{Pr} = l \cdot f = 3,5$$

A.2.13. (Cyanopropyl)methylsiloxan-methylhydrosiloxan-(trimethylsilylpropyl)methylsiloxan-methylsilylpropyl-(4-nitrophenyl)-methylamin-copolymer (993-CNATS-D)



Das Produkt 993-CNATS-D ist das farbstoffmarkierte Äquivalent des Produktes 993-CNATS. Um das Phasenverhalten des Additivs besser beurteilen zu können, wird in geringen Mengen der intensiv-gelbe Farbstoff Dip 3 an die Siloxankette gebunden. Hierdurch lässt sich sowohl eine Reinigung des Produktes, als die Kompatibilität zu Silikonmaterialien besser überprüfen. Für die Synthese werden 3,21 g (1,43 mmol, 49,15 mmol MeHSiO) HMS-993 sowie 0,59 g (3,07 mmol) Dip 3 in 100 mL Toluol gelöst und mit 3,5 mL (43,30 mmol) Allylcyanid (AllCN), 2,5 mL (15,73 mmol) Allyltrimethylsilan (ATS) sowie 0,1 mL Platin-Katalysator (ABCR) in einer Argonatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Verunreinigungen konnten durch Ausrühren mit Methanol entfernt werden. Zur Einwaage kommen 2,95 g eines gelblichen Öls als Produkt. Das Verhältnis der Einzelkomponenten (AllCN (k) : MeHSiO (l) : ATS (m) : Dip 3 (d) = 0,65 : 0,08 : 0,22 : 0,05) wird aus einem ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die molare Masse M_{Pr} sowie die Funktionalität f_{Pr} des Produktes werden aus der Funktionalität des Eduktes f sowie den molaren Massen (\overline{M}_{993} , M_{AllCN} , M_{ATS} , M_{Dip3}) der Reaktanden und den Verhältnissen im Polymer berechnet. Das gesamte Öl wird in 43,07 g CHCl₃ gelöst, um es in verschiedene Polymermatrices (DMS-V41, Elastosil[®] RT 625, Sylgard[®] 184) einzubringen.

¹H-NMR* (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,1 (s, 0,1H, H: D2,D4), 6,6 (s, 0,1H, H: D1,D5), 4,7 (s, 0,1H, H: MeHSiO), 3,4 (s, 0,2H, H: D8), 3,1 (s, 0,2H, H: D7), 2,4 (s, 2H, H: M3), 1,7

(s, 2H, H: M2,D9), 1,4 (s, 0,5H, H:K2), 0,7 (s, 1,7H, H: M1), 0,6 (s, 1,6H, H: K1,K3,D10)
 0,1 (s, 4,9H, H: CH₃SiO), 0,0 (s, 3H, H: K4) ppm.

$$M_{Pr} = \overline{M}_{993} + k \cdot f \cdot M_{AllCN} + m \cdot f \cdot M_{ATS} + d \cdot f \cdot M_{Dip3} = 4949 \text{ g/mol} \quad f_{Pr} = l \cdot f = 2,8$$

A.3. Messmethoden und Probenverarbeitung

A.3.1. Allgemeine Informationen zur Filmbildung

Die Filme, die in dieser Arbeit gemessen wurden, sind im Gieß-Verfahren hergestellt worden. Hierfür standen Metallrahmen mit unterschiedlicher Größe zur Verfügung². Für die drei kleinen Rahmengrößen wurde ein ebenes Substrat aus Glas oder Stahl verwendet, auf das selbstklebende Teflonfolie (W + B Datentechnik) aufgebracht war. Die Dichtung dieser Rahmen wurden mit Tesa- und Scotchklebeband erstellt, wohingegen der größte Rahmen mit einer Metallplatte, auf der sich ein Teflonsubstrat befand, verschraubt und somit abgedichtet werden konnte. Nach dem Einfüllen der Reaktionsmischung wurden die Rahmen mit einer passenden Metallochplatte³ abgedeckt, um eine homogene Verdampfung des Lösungsmittels über Nacht zu gewährleisten. Die entstandenen Filme wurden 0,5 h auf einer Heizplatte (Präzitherm PZ 35, Harry Gestigkeit GmbH) bei $T = 120^\circ\text{C}$ erhitzt, um das restliche Lösungsmittel zu verdampfen und die Filmbildung abzuschließen.

Der Gewichtsanteil des Dipols ν wird mit der Masse des Dipols m_{Dip} über der Gesamtmasse m_{Ges} aller im Film befindlichen Komponenten bestimmt. Von den verwendeten Komponenten A, B und C müssen hierzu die für die Filmbildung entnommen Volumina (A, B, C), die Masse der nicht-flüchtigen Komponenten (m_A, m_B, m_C) und das Gesamtvolumen der jeweiligen Lösung (V_A, V_B, V_C) bekannt sein. Letzteres setzt sich additiv aus der jeweiligen Masse der Einzelkomponenten, dividiert durch ihre Dichte, zusammen. Die Dichte ρ des Dipole wird auf $\rho = 1 \text{ g/mL}$ geschätzt.

$$\nu = \frac{m_{Dip}}{m_{Ges}} = \frac{C \cdot \frac{m_{Dip}}{V_C}}{A \cdot \frac{m_A}{V_A} + B \cdot \frac{m_B}{V_B} + C \cdot \frac{m_C}{V_C}} \quad (\text{A.4})$$

²Innenmaße: $9,6 \times 6,0 \times 1,0 \text{ cm}^3$, $11,0 \times 7,0 \times 1,0 \text{ cm}^3$, $13,0 \times 9,6 \times 1,0 \text{ cm}^3$ mit einer Rahmenbreite von jeweils $0,5 \text{ cm}$; $15,0 \times 10,0 \times 0,8 \text{ cm}^3$ mit einer Rahmenbreite von $2,0 \text{ cm}$

³Größen (Lochdurchmesser/-abstände): $10,6 \times 7,0 \text{ cm}^2$ ($0,4 / 0,6 \text{ cm}$), $14,0 \times 10,6 \text{ cm}^2$ ($0,4 / 0,6 \text{ cm}$), $19,0 \times 14,0 \text{ cm}^2$ ($0,5 / 0,5 \text{ cm}$), mit jeweils einer Dicke von $1,0 \text{ cm}$

Einwaagen der Lösungen DMS-V25, DMS-V31, DMS-V41

Die Einwaagen der Lösungen A, B und C für DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filme sind in Tabelle A.1 dargestellt.

Tabelle A.1.: Verwendete Einwaagen und Mischungsverhältnisse (A : B : C) der Elastomerlösungen zur Herstellung von DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen.

Lösungen A (Matrix)	DMS-V25	DMS-V31	DMS-V41
Komponenten	56,87 g V-25 10,05 g SiO ₂ 0,43 g Pt-Kat. 269,66 g CHCl ₃	25,00 g DMS-V31S15 7,58 g DMS-V31 0,25 g Pt-Kat. 134,69 g CHCl ₃	54,62 g DMS-V41 9,66 g SiO ₂ 0,41 g Pt-Kat. 259,33 g CHCl ₃
Lösung	B (Vernetzer)	B (Vernetzer)	B (Vernetzer)
Komponenten	1,00 g HMS-301 40,00 g CHCl ₃	1,00 g HMS-301 40,00 g CHCl ₃	1,00 g HMS-301 40,00 g CHCl ₃
Lösung	C (Dipol)	C (Dipol)	C (Dipol)
Komponenten	1,00 g HMS-301 0,74 g Dip 3 38,28 g CHCl ₃	1,00 g HMS-301 0,74 g Dip 3 38,28 g CHCl ₃	1,00 g HMS-301 0,74 g Dip 3 38,28 g CHCl ₃
Filme	DMS-V25	DMS-V31	DMS-V41
A : B : C	4 : 1,5 : 0 – 8 mL	4 : 1 : 0 – 8 mL	4 : 0,5 : 0 – 8 mL

Die Zusammensetzung der Matrixlösungen A und B werden basierend auf den Herstellerangaben erstellt [139]. Alle Proben werden mit Chloroform verdünnt und als Platin-Katalysator wird der „Catalyst EP“ (1 Gew% Pt, Wacker Chemie) verwendet. DMS-V31 wird mit vordispersierten SiO₂-Partikeln (15 – 18 %) geliefert, wobei allerdings unklar ist, ob sich die prozentuale Angabe auf Volumen- oder Massenprozent bezieht. Für DMS-V25 und DMS-V41 werden oberflächenfunktionalisiertes SiO₂⁴ selbst eingemischt. Für die Dispergierung wird die entsprechende Menge an Partikeln eingewogen und die angegebene Masse der Matrix und des Platin-Katalysators zugegeben. Alle Komponenten werden in einem Überschuss Chloroform verdünnt und die Partikel werden fünf Minuten (100% Leistung, 90% Zyklus) unter Wasserkühlung mit einer Ultraschallspitze (Sonopuls HD 2200, Bandelin Electronic GmbH & Co.) homogenisiert. Nach dem Prozess muss die Chloroformmenge durch Einengen der Dispersion angepasst werden. Die Matrix DMS-V41 (Lösungen A und B) wird zusätzlich in der hier beschriebenen Form auch für die Versuche mit dem Produkt 993-CNATS (Kapitel 4.6) verwendet.

⁴amorph, hydrophobisiert durch Behandlung mit Hexamethyldisilazan, Partikelgröße: 20 nm, Gelest: SIS6962.0, ABCR: AB111364

Einwaagen der Lösungen Elastosil[®]RT 625 und Sylgard[®]184

Die kommerziellen Polymersysteme Elastosil[®]RT 625 und Sylgard[®]184, die jeweils aus zwei Komponenten bestehen, wurden entsprechend Tabelle A.2 verdünnt. Für beide Materialien beträgt die Menge an zusätzlichem Platin-Katalysator („Catalyst EP“, 1 Gew% Pt, Wacker Chemie) 0,9 Gew%. Das Mischungsverhältnis für Elastosil[®]RT625-Filme beträgt 4,5 : 0,5 : 0 – 6 mL, das für Sylgard[®]184-Filme 5 : 0,5 : 0 – 6 mL.

Tabelle A.2.: Verwendete Einwaagen der Lösungen zur Herstellung von Elastosil[®]RT625- und Sylgard[®]184-Proben.

Lösungen	Elastosil [®] RT 625 (A)	Elastosil [®] RT 625 (B)	Elastosil [®] RT 625 (C)
Komponenten	22,42 g Elastosil [®] A 89,82 g CHCl ₃	5,71 g Elastosil [®] B 0,58 g Pt-Kat. 25,25 g CHCl ₃	1,00 g HMS-301 0,74 g Dipol 3 30,63 g CHCl ₃
Lösungen	Sylgard [®] 184 (A)	Sylgard [®] 184 (B)	Sylgard [®] 184 (C)
Komponenten	34,04 g Sygard [®] A 0,35 g Pt-Kat. 103,43 g CHCl ₃	8,98 g Sylgard [®] B 27,12 g CHCl ₃	1,05 g HMS-301 0,77 g Dipol 3 23,41 g CHCl ₃

Die Lösungen von Sylgard[®]184 sind insgesamt konzentrierter, um dickere Folien zu prozessieren. Werden dünnere Schichten gegossen, so kommt es aufgrund der Substratoberfläche zur mangelnden Spreitung der Komponenten, wie in Abbildung A.2 zu sehen ist. Eine Erhöhung der Konzentration⁵ der Sylgard[®]A- und B-Komponente von 20 Gew% auf 33 Gew% führt zu ausreichend dicken Schichten.

Für Tests des elektrischen Durchbruchs werden Proben mit vergleichsweise dünnen Schichtdicken benötigt, um das Material vermessen zu können. Um diese Filme herzustellen werden die Sylgard[®]184-Komponenten B und C vereint und das Lösungsmittel verdampft über Nacht. Am nächsten Tag wird die entsprechende Menge Sylgard[®]184-Komponente A zugegeben und das Gemisch kurz verrührt, woraufhin die Lösung auf einem PET-Substrat gerakelt wird (Rakel: Bar Film Applicator, 4 Mils, BYK-Gardner GmbH, Prod.-Nr.: PA-5567). Nachdem das Lösungsmittel nach kurzer Zeit abgedampft ist, wird der Film für 0,5 h auf $T = 120^{\circ}\text{C}$ geheizt. Durch das Rakelverfahren werden ausreichend dünne Schichtdicken z erreicht ($z = 80 - 100 \mu\text{m}$), um Versuche zur Bestimmung des Durchschlags zu ermöglichen.

⁵Massenanteil der PDMS-Komponenten bezogen auf die Gesamtmasse von PDMS und Chloroform:
 $w_{\text{PDMS}} = m_{\text{PDMS}} / (m_{\text{PDMS}} + m_{\text{CHCl}_3})$



Abbildung A.2.: Foto eines Sylgard[®]184-Films ($\nu = 2,3$ Gew%), der aus Lösungen mit einer Konzentration der Silikon-Komponenten von 20 Gew% im Gieß-Verfahren erstellt wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels über Nacht erhält man einen mangelhaften Film.

Einwaagen Lösungen HMS-064

Zur Herstellung der Polymerfilme wird ein Masterbatch hergestellt, der die Netzketten (HMS-064) und den Vernetzer (DMS-V03) sowie oberflächenmodifizierte SiO₂-Partikel enthält (vgl. Tabelle A.3).

Tabelle A.3.: Einwaagen des Masterbatches (links) mit Massen m und Gewichtsanteil (Gew%) aller Komponenten. Der rechte Teil der Tabelle zeigt die Zusammensetzung der ¹H-NMR-Probe. Mit den gefundenen NMR-Intensitäten (x_i), kann die Zahl der MeHSiO-Einheiten pro Gramm berechnet werden.

Stoff	m [g]	Gew%	Stoff	m [g]	x_i
HMS-064	56,74	83,9	HMS-064	10,00	1,27
DMS-V03	0,81	1,2	DMS-V03	0,14	0,09
SiO ₂	10,08	14,9	Dip 6	1,48	1,00
Stoff	m [g]	Gew%	Stoff	m [mg]	x_i
HMS-064	62,82	83,7	HMS-064	590,6	0,97
DMS-V03	0,90	1,2	DMS-V03	8,4	0,07
SiO ₂	11,34	15,1	Dip 6	110,8	1,00

Basierend auf der mittleren Molmasse von HMS-064, werden pro Kette im Schnitt 3,5 Äquivalente DMS-V03 zugegeben, um das Netzwerk zu verknüpfen. Das Gemisch wird in einem Dreiwalzenwerk (Exakt 80E, Breiten des 1. und 2. Spalts: 30 / 5 μ m) homogenisiert. Ein Teil des Masterbatches wurde mit Dip 6 vermischt, um die Menge an funktionellen MeHSiO-Gruppen pro Gramm HMS-064 zu bestimmen. Dip 6 wird ver-

A. Experimenteller Teil

wendet, da eine vollständige Mischbarkeit des Silikons und des Dipols gegeben ist. Von dem entsprechenden Gemisch wurde ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt, aus dem die gemessenen relativen Intensitäten der ^1H -NMR-Signale (x_i) entnommen werden. Hieraus kann bei Kenntnis der eingewogenen Massen m_i und der molaren Massen M_i der Komponenten der gewünschte Wert berechnet werden.

$$\frac{n_{\text{MeHSiO}}}{1 \text{ g HMS-064}} = \frac{m_{\text{Dip6}}}{M_{\text{Dip6}}} \cdot \frac{x_{\text{MeHSiO}}}{x_{\text{Dip6}}} \cdot \frac{1}{m_{\text{HMS-064}}} \quad (\text{A.5})$$

Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, dass in beiden Masterbatches (MBs) die Zahl an V03-Ketten pro HMS-064 Molekül etwa 3,5 beträgt. Die Menge an reaktiven MeHSiO-Einheiten pro Gramm HMS-064 lässt sich für beide Batches nach Gleichung A.5 berechnen (MB1: 0,874 mmol/g HMS-064; MB2: 0,846 mmol/g HMS-064).

Basierend auf diesen Ergebnissen können die Lösungen zusammengestellt werden (vgl. Tabelle A.4). Die Dipole Dip 3, Dip 6 und Dip 7 sowie tert.-Butyldimethylallyloxysilan (TBDMAS) werden in verschiedenen Lösungen mit dem Masterbatch gemischt (Lösungen A). Es wird ein etwa 1,2-facher Überschuss der Methylhydrosiloxan-Einheiten in Bezug auf die olefinischen Gruppen gewählt, um eine komplette Reaktion der Vernetzungsketten und der Dipole sicherzustellen. Um die Vernetzungsreaktion zu starten wird eine verdünnte Platin-Katalysatorlösung („Catalyst EP“) zugegeben (Lösung B). Das Mischungsverhältnis beträgt A : B = 4 : 1 mL.

Tabelle A.4.: Einwaagen der Lösungen A (links) und Lösung B (rechts) für HMS-064-Filme.

Stoff	MB1, Dip 6	MB2, Dip 7	MB2, Dip 3	MB2, TBDMAS	Lösung B
MB	11,92 g	13,91 g	14,30 g	5,00 g	0,40 g Pt-Kat
Dipol	1,48 g	1,53 g	1,50 g	0,49 g	
CHCl_3	53,63 g	61,85 g	64,10 g	22,07 g	52,96 g CHCl_3

A.3.2. Fourier-Transform-Infrarot(FTIR)-Messungen

FTIR-Messungen wurden durchgeführt, um den qualitativen Verlauf des Verfilmungsprozesses zu analysieren. Die Lösungen A, B und C einer dipolhaltigen Probe ($\nu = 10,8 \text{ Gew}\%$, $V_{\text{Ges}} \approx 1 \text{ mL}$) werden gemischt, in einem FTIR-Spektrometer (Scimitar 2000 FT-IR, Varian Inc.) platziert und die Messung wird direkt danach gestartet. Absorptionsspektren (16 Scans pro Spectrum) werden über einen Zeitraum von 20 – 24 h

A. Experimenteller Teil

aufgezeichnet. Zunächst wird alle 30 s (während 1 h), danach alle 60 s (für ca. 2 h) und letztlich alle 300 s eine Messung durchgeführt. Nach etwa 15 – 18 h wird die Probe mit einem Heizelement (High Stability Temperature Controller, 4000 Series, Specac) für 30 Minuten auf eine Temperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ erhitzt, um die Filmbildung zu komplettieren. Nach dem Ausschalten kühlt die Probe über mehrere Stunden auf Raumtemperatur ab. Die Auswertung erfolgt mit dem zugehörigen Programm (Resolutions, Version 4.1.0.101). Ausgewertet wird der Peak ($\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$ -Schwingung) bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$. Diese ausgeprägte Bande beinhaltet die Vinylgruppen der PDMS-Ketten und die Allylgruppe des Dipols. Außerdem hat der Phenylring des Dipols einen Beitrag zu der Bande. Dies bestätigt sich in einem Vergleichsspektrum des nicht-allylierten N-Methyl-4-nitroanilins⁶, das ebenfalls eine ausgeprägte Bande bei $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. Aus diesem Grund sinkt die Bandenintensität nie auf null, obwohl alle Allyl- und Vinylgruppen reagiert haben. Die Schwingung des Rings wird dann als konstanter Hintergrund gemessen. Alle Messpeaks werden auf das Maximum der Messreihe normiert. Exemplarisch werden mehrere Messkurven der Probe DMS-V25, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Filmbildung aufgenommen wurden, in Abbildung A.3 dargestellt.

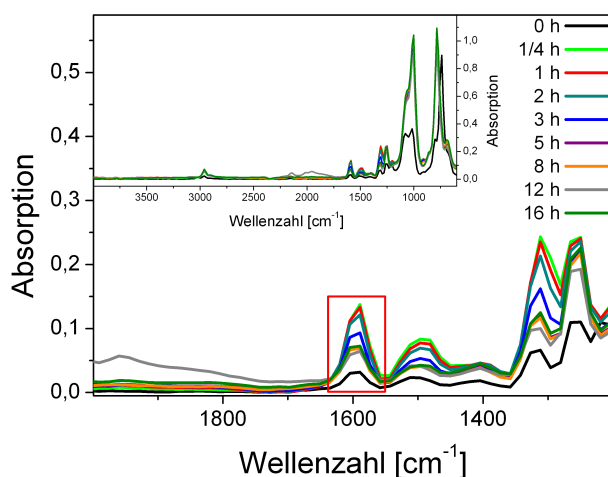


Abbildung A.3.: IR-Absorptionsspektren, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Filmbildung der Probe DMS-V25 ($\nu = 10,8 \text{ Gew}\%$) aufgezeichnet wurden. Der gezeigte Ausschnitt des Spektrums zeigt die Abnahme der Bande bei Wellenzahlen von 1600 cm^{-1} . Im Einschub ist das komplette Messspektrum zu sehen.

⁶Spectral Database for Organic Compounds, IR-Spektrum (KBr), (SDBS Nr.: 2630)

A.3.3. Festkörper- ^{13}C -NMR

Die Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren (zwischen 15.000 bis 20.000 Scans pro Spektrum) wurden unter Magic-Angle-Spinning (Rotationsfrequenz: 5,7 kHz) und ^1H -Entkopplung bei einer Messfrequenz von 100 MHz mit einem Varian Inova 400-Spektrometer aufgenommen. Von je einem unmodifizierten sowie einem dipolhaltigen Film ($\nu = 10,8$ Gew%) der Matrices DMS-V25, DMS-V31, DMS-V41, Elastosil[®] RT625 und Sylgard[®] 184 wurden jeweils Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden alle Filme der HMS-064-Reihe auf diese Weise charakterisiert. Die Spektren selbst werden im Ergebnisteil dargestellt, so dass an dieser Stelle nur die Verschiebungen gelistet werden. Bis zum Abschluss der Arbeit konnte nicht geklärt werden, um welchen Peak es sich bei $\delta \approx 59$ ppm handelt.

DMS-V25, DMS-V31, DMS-V41

Eine Darstellung der im Netzwerk vorhandenen Teilstrukturen der Filme DMS-V25, DMS-V31, DMS-V41 befindet sich in Abbildung A.4. Entsprechende Verschiebungen können im Folgenden eingesehen werden.

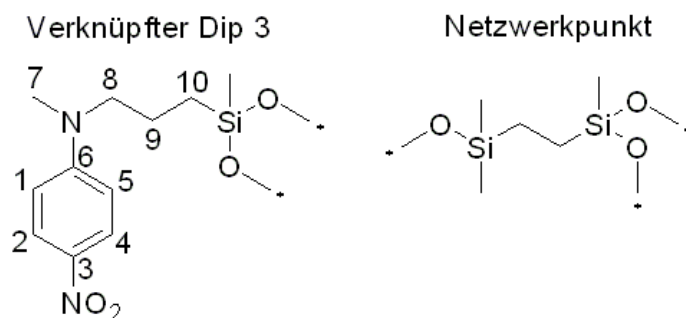


Abbildung A.4.: Darstellung der verknüpften Teilstrukturen in DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Filmen.

DMS-V25, 0,0 Gew% Dipol, ^{13}C -NMR (100,6 MHz): $\delta = 57,9$ (1C, C: ?), 8,9 (0,4C, C: OSiCH₂), 1,2 (39,1C, C: CH₃SiO) ppm.

DMS-V25, 10,8 Gew% Dipol, ^{13}C -NMR (100,6 MHz): $\delta = 153,6$ (1C, C: 6), 136,9 (1C, C: 3), 126,1 (2C, C: 2,4), 110,4 (2C, C: 1,5), 58,0 (1C, C: ?), 55,5 (0,9C, C: 8), 38,6 (1,1C, C: 7), 20,7 (0,9C, C: 9), 14,7 (0,8C, C: 10), 9,2 (0,3C, C: CH₂SiO), 1,3 (38,6C, C: CH₃SiO) ppm.

DMS-V31, 0,0 Gew% Dipol, ^{13}C -NMR (100,6 MHz): $\delta = 58,1$ (1,2C, C: ?), 1,4 (46,8C, C: CH₃SiO) ppm.

DMS-V31, 10,8 Gew% Dipol, ^{13}C -NMR (100,6 MHz): $\delta = 153,8$ (1C, C: 6), 137,0 (1C,

A. Experimenteller Teil

C: 3), 126,4 (2C, C: 2,4), 110,5 (2C, C: 1,5), 58,1 (1,3C, C: ?), 55,7 (1C, C: 8), 38,8 (1C, C: 7), 20,9 (1C, C: 9), 14,8 (0,9C, C: 10), 1,4 (47,1C, C: CH₃SiO) ppm.

DMS-V41, 0,0 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 57,9$ (1,2C, C: ?), 9,7 (0,2C, C: OSiCH₂), 1,4 (46,8C, C: CH₃SiO) ppm.

DMS-V41, 10,8 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 153,6$ (1C, C: 6), 136,8 (0,9C, C: 3), 126,1 (2C, C: 2,4), 110,3 (2C, C: 1,5), 57,9 (2,6C, C: ?), 55,6 (0,9C, C: 8), 38,6 (1,2C, C: 7), 20,6 (0,8C, C: 9), 14,7 (0,6C, C: 10), 9,7 (0,3C, C: CH₂SiO), 1,2 (90,1C, C: CH₃SiO) ppm.

Elastosil[®]RT625, Sylgard[®]184

Eine Darstellung der im Netzwerk vorhandenen Teilstrukturen der Filme Elastosil[®]RT625 und Sylgard[®]184 befindet sich in Abbildung A.5. In einem Spektrum von Elastosil[®]RT625 mit zu geringer Katalysatorkonzentration (Probe: Elastosil[®]RT625*, 10,8 Gew% Dipol) werden zusätzliche Signale gefunden, die den Allylgruppen des ungebundenen Dipols (Dip 3) zugeordnet werden können. Entsprechende Verschiebungen können im Folgenden eingesehen werden.

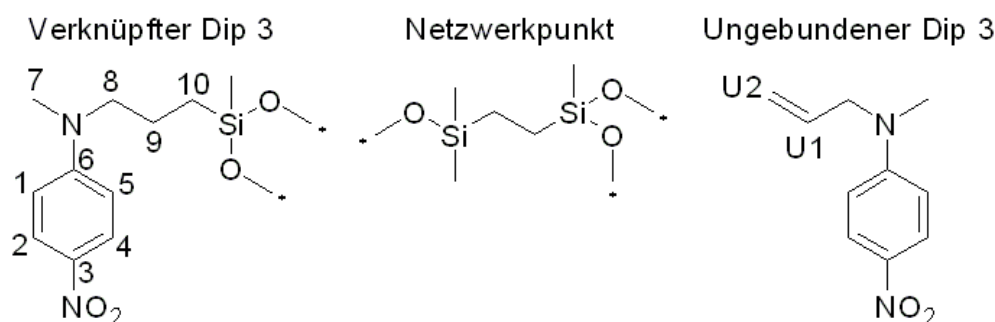


Abbildung A.5.: Darstellung der verknüpften Teilstrukturen in Sylgard[®]184- und Elastosil[®] RT625-Filmen.

Sylgard[®]184, 0,0 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 58,2$ (1,2C, C: ?), 10,1 (1C, C: CH₂SiO), 1,5 (56,1C, C: CH₃SiO) ppm.

Sylgard[®]184, 10,8 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 153,9$ (1,1C, C: 6), 137,1 (1C, C: 3), 126,4 (2C, C: 2,4), 110,7 (2,1C, C: 1,5), 58,3 (1,2C, C: ?), 55,9 (0,9C, C: 8), 38,9 (1,2C, C: 7), 20,9 (0,8C, C: 9), 15,0 (0,5C, C: 10), 9,6 (0,5C, C: CH₂SiO), 1,8 (53,4C, C: CH₃SiO) ppm.

Elastosil[®]RT625, 0,0 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 58,5$ (1,1C, C: ?), 10,3 (0,2C, C: CH₂SiO), 2,0 (45,1C, C: CH₃SiO) ppm.

A. Experimenteller Teil

Elastosil[®]RT625, 10,8 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 154,1$ (1,1C, C: 6), 137,4 (0,9C, C: 3), 126,6 (2,1C, C: 2,4), 110,9 (2,1C, C: 1,5), 58,5 (0,4C, C: ?), 56,1 (0,9C, C: 8), 39,1 (1,1C, C: 7), 21,2 (1,1C, C: 7), 15,2 (0,7C, C: 8), 12,1 (1,5C, C: CH₂SiO), 2,2 (46,1C, C: CH₃SiO) ppm.

Elastosil[®]RT625*, 10,8 Gew% Dipol, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 154,5$ (1C, C: 6), 137,6 (1C, C: 3), 133,0 (0,6C, C: U1), 126,7 (2C, C: 2,4), 117,4 (0,6C, C: U2), 111,2 (2,1C, C: 1,5), 58,6 (1,1C, C: ?), 55,8 (1C, C: 8), 39,1 (1,1C, C: 7), 21,3 (0,4C, C: 9), 15,3 (0,4C, C: 10), 9,9 (0,1C, C: CH₂SiO), 2,1 (42,3C, C: CH₃SiO) ppm.

HMS-064

Eine Darstellung der im Netzwerk vorhandenen Teilstrukturen der HMS-064-Reihe befindet sich in Abbildung A.6. Im Spektrum von HMS-064 mit Dip 7 überlagert sich der nicht identifizierte Peak des PDMS mit der SiOCH₂-Gruppe des Vinylsilatrans. Der Peak des Netzwerkpunktes kann nicht detektiert werden. Die Verschiebungen können im Folgenden eingesehen werden.

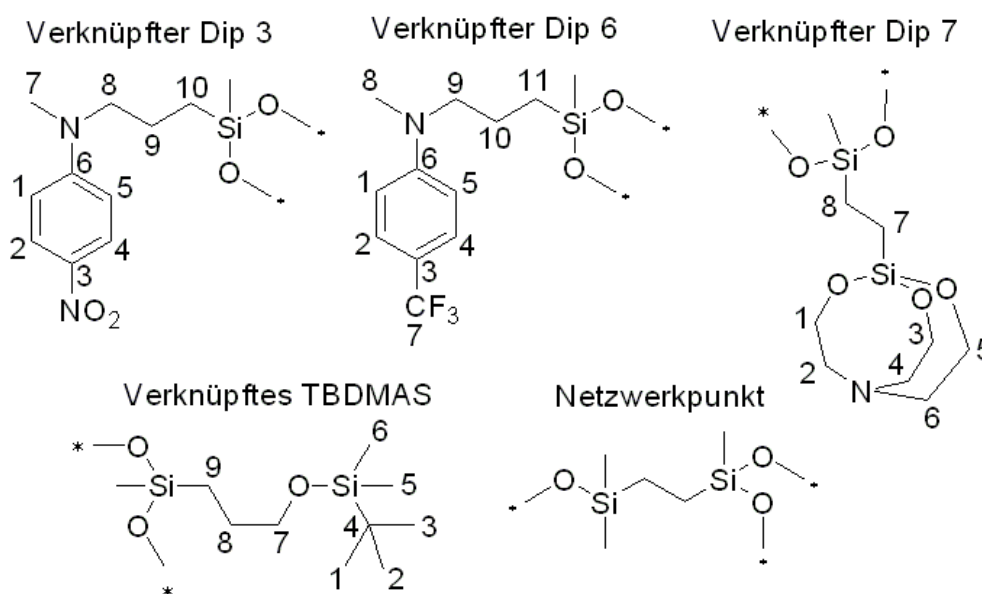


Abbildung A.6.: Darstellung der verknüpften Teilstrukturen in HMS-064-Filmen.

HMS-064 TBDMAS, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 65,8$ (1C, C: 7), 57,9 (1,3C, C: ?), 26,7 (4,4C, C: 1,2,3,8), 18,6 (0,6C, C: 4), 13,7 (0,9C, C: 9), 1,4 (48,9C, C: CH₃SiO), -4,9 (1,7C, C: 5,6) ppm.

HMS-064 Dip 3, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 153,8$ (1C, C: 6), 137,4 (1C, C: 3), 126,4 (2C, C: 2,4), 110,5 (2C, C: 1,5), 58,1 (1,7C, C: ?), 55,9 (1C, C: 8), 39,0 (1C, C: 7), 21,0

(0,8C, C: 9), 15,0 (0,8C, C: 10), 1,7 (56,9C, C: CH₃SiO) ppm.

HMS-064 Dip 6, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 151,7$ (0,9C, C: 6), 129,9 (0,1C, C: 3), 127,0 (2,3C, C: 2,3,4), 124,6 (0,3C, C: 3), 121,8 (0,1C, C: 3), 118,1 (1C, C: 7), 111,5 (2C, C: 1,5), 58,2 (1,2C, C: ?), 55,9 (1C, C: 9), 38,5 (1C, C: 8), 20,8 (0,9C, C: 10), 15,1 (0,8C, C: 11), 1,5 (46,6C, C: CH₃SiO) ppm.

HMS-064 Dip 7, ¹³C-NMR (100,6 MHz): $\delta = 58,5$ (4,9C, C: ?,1,3,5), 52,1 (3,7C, C: 2,4,6), 11,3 (1,2C, C: 7), 7,4 (0,9C, C: 8), 1,4 (57C, C: CH₃SiO) ppm.

A.3.4. Quellungsversuche

Mit Quellungsversuchen werden Bestandteile, die nicht kovalent an eine Silikonmatrix geknüpft sind, extrahiert. Vor der Quellung wird die genaue Masse eines Filmes (m_0) bestimmt, woraufhin dieser in einem 500 mL Becherglas oder einer Kristallisierschale platziert wird. Zu der Probe werden 200 – 300 mL Chloroform gegeben und das Gefäß abgedeckt. Die im Lösungsmittel löslichen Komponenten gehen hierdurch in die organische Phase über und können extrahiert werden. Für die folgenden Schritte werden die Extrakte in einem Kolben gesammelt, der vorher ausgewogen wurde. Nach der Quellung des Films über Nacht, wird das Lösungsmittel dekantiert und die Probe mehrmals mit Chloroform gewaschen. Der Quellvorgang wird mit frischem Chloroform wiederholt. Nach der zweiten Quellung und dem Dekantier- und Waschvorgang wird der Film für 4–5 h in etwa 200 mL Aceton gelagert, wobei die Mischung mehrmals vorsichtig gerührt wird. Das schlechtere Quellungsmittel Aceton wird verwendet, damit das Volumen des Films sinkt und Beschädigungen bei der Trocknung minimiert werden können. Die Acetonphase danach ebenfalls dekantiert und der noch getränkte Film auf einem Teflon-Substrat ausgebreitet. Während das restliche Lösungsmittel verdampft, muss der Film in regelmäßigen Abständen (abhängig vom Quellungsgrad) vom Substrat gelöst werden, um Rissbildung zu vermeiden. Der Film wird über Nacht im Vakuum getrocknet. Die kombinierten Rückstände aus Quellungs- und Waschvorgängen werden einrotiert und das Extrakt bleibt als Rückstand zurück. Mit der Masse des Extraktes m_E oder der Masse des gequollenen Filmes m_{Sw} kann der Gelgehalt w_{Gel} bestimmt werden.

$$w_{Gel} = \frac{m_{Sw}}{m_0} = \frac{m_0 - m_E}{m_0} \quad (\text{A.6})$$

Nachfolgend werden die Massen m_0 , m_E bzw. m_{Sw} aufgelistet, die zur Bestimmung des Gelgehalts der Proben in dieser Arbeit verwendet wurden. Hierbei gibt C den relativen

A. Experimenteller Teil

Anteil der Lösung C wieder. Durch die Mittelwertbildung aller Messungen bei einer Dipolkonzentration wird w_{Gel} erhalten.

Tabelle A.5.: Einwaagen aus den Quellungsversuchen von DMS-V25-Filmen.

Anteile C [mL]	w_{Gel} [Gew%]	Massen (m_0 / m_E) [g]:
0	95,3	(1,41 / 0,05), (1,11 / 0,05), (0,50 / 0,03), (1,46 / 0,07)
1	87,9	(0,42 / 0,09), (1,38 / 0,09), (1,09 / 0,09)
2	88,0	(1,18 / 0,11), (0,49 / 0,12), (1,75 / 0,17), (0,54 / 0,03), (1,07 / 0,09), (1,74 / 0,25)
3	83,3	(0,53 / 0,17), (1,45 / 0,15), (1,97 / 0,15)
4	80,2	(2,38 / 0,47), (1,98 / 0,46), (1,81 / 0,43), (1,58 / 0,19), (1,66 / 0,34)
5	79,5	(0,58 / 0,18), (1,37 / 0,18), (1,38 / 0,24)
6	71,3	(2,09 / 0,61), (4,10 / 1,79), (1,96 / 0,81), (0,69 / 0,19), (1,77 / 0,30), (0,87 / 0,19), (1,75 / 0,36)
7	78,9	(0,71 / 0,14), (1,82 / 0,41)
8	63,8	(1,85 / 0,74), (2,68 / 1,17), (1,41 / 0,42), (2,36 / 1,30), (0,64 / 0,24), (1,78 / 0,63), (2,57 / 0,90), (1,82 / 0,40), (1,91 / 0,53)

DMS-V25-Filme wurden nach dem Quellungsvorgang über Nacht im Vakuum-Trockenschrank getrocknet und anschließend erneut charakterisiert. Hierbei wurde darauf geachtet, das jeweils „Zwillinge“ getestet wurden. Das bedeutet, dass eine Hälfte des Films direkt nach der Filmbildung und die zweite Hälfte nach dem Quellungsvorgang vermessen wurde. Somit sind die meisten Messwerte der gequollenen und ungequollenen Proben direkt miteinander vergleichbar.

Tabelle A.6.: Einwaagen aus den Quellungsversuchen von DMS-V31-Filmen.

Anteile C	w_{Gel} [Gew%]	Massen (m_0 / m_{Sw}) [g]:
0	95,9	(1,90 / 1,82), (1,83 / 1,76), (1,91 / 1,83)
1	94,8	(1,73 / 1,64), (1,78 / 1,68), (1,86 / 1,77)
2	92,1	(1,86 / 1,73), (2,11 / 1,93), (2,06 / 1,89)
3	87,3	(2,17 / 1,89), (2,21 / 1,95), (2,16 / 1,87)
4	79,3	(2,11 / 1,65), (1,16 / 0,91), (2,36 / 1,92)
5	78,1	(2,43 / 1,89), (1,14 / 0,91), (2,48 / 1,90)
6	67,0	(2,43 / 1,70), (2,47 / 1,62), (2,26 / 1,48)
7	62,6	(2,53 / 1,59), (2,69 / 1,68), (2,63 / 1,64)
8	60,3	(2,96 / 1,83), (2,79 / 1,60), (0,76 / 0,47)

Tabelle A.7.: Einwaagen aus den Quellungsversuchen von DMS-V41-Filmen.

Anteile C	w_{Gel} [Gew%]	Massen (m_0 / m_E) [g]:
0	98,2	(1,13 / 0,02)
1	94,6	(1,66 / 0,09)
2	87,4	(1,75 / 0,22)
3	84,8	(1,38 / 0,21)
4	80,6	(1,24 / 0,24)
5	75,6	(0,78 / 0,19)
6	77,8	(0,54 / 0,12)
7	66,2	(1,45 / 0,49)
8	53,0	(1,66 / 0,78)

Tabelle A.8.: Einwaagen aus den Quellungsversuchen von HMS-064-Filmen.

Matrix	TBDMAS	Dip 3	Dip 6	Dip 7
m_0 [g]	0,37	0,89	0,61	1,02
m_{Sw} [g]	0,32	0,67	0,51	0,86
w_{Gel} [Gew%]	86,5	75,3	83,6	84,3

A.3.5. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

GPC-Messungen (Alliance e2695 GPC, Waters Corp.) werden durchgeführt, um die molare Massen der Komponenten aus verschiedenen Extrakten zu bestimmen. Die Extrakte von DMS-V25-, DMS-V31- und DMS-V41-Proben mit einem Dipolgehalt von $\nu = 10,8$ Gew% wurden analysiert. 100 μL einer verdünnten Lösung (7,97 mg Extrakt in 4 mL Tetrahydrofuran) wurden gegen Polystyrol-Standards bei $T = 25^\circ\text{C}$ gemessen (Eluent-Fluss: 1 mL/min, Laufzeit 50 min). Das UV-Signal (360 nm bzw. 257 nm) und der Brechungsindex wurden detektiert. Als Referenzproben wurden Dip 3, der Pt-Katalysator „Catalyst EP“, das Produkt x_F -301-3 und das Extrakt eines unmodifizierten DMS-V31-Films gemessen.

A.3.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Erste Untersuchungen des thermischen Verhaltens von dipolhaltigen Filmen der DMS-V31 Reihe wurden mit einem DSC 204 F1 Phoenix Spektrometer (Netzsch-Gerätebau GmbH) durchgeführt. Hierbei wurden 5 – 10 mg einer Probe auf $T = -100^\circ\text{C}$ gekühlt.

Die Glasstemperatur T_g des Silikons, welche bei etwa $T_g = -120^\circ\text{C}$ liegt, konnte mit diesem Equipment nicht gemessen werden. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von $T = -100$ bis 100°C zweimal mit einer Rate von 10 K/min erhitzt und gekühlt. Um die Glasstufe zu erfassen, wurden die thermischen Eigenschaften der folgenden Silikone mit einem DSC-Spektrometer (Diamond DSC-Spek, PerkinElmer) durchgeführt, welches tiefere Temperaturen erreichen kann. Hierbei wurden einige Milligramm der zu untersuchenden Filme auf $T = -150^\circ\text{C}$ gekühlt und zweimalig mit einer Rate von 20 K/min in einer Temperaturintervall von $T = -150$ bis 75°C erhitzt und abgekühlt.

Die folgenden Messungen wurden an der Universität Potsdam, Institut für Physik und Astronomie von Herrn Dipl.-Phys. Sebastian Risse durchgeführt. Die entsprechenden Messprotokolle wurden von ihm entworfen und die Messergebnisse für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

A.3.7. Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)

Die dielektrischen Eigenschaften der Filme wurden mit einem dielektrischen Relaxationsspektrometer (Alpha-Analyser, Novocontrol) gemessen. Hierfür wurden insgesamt fünf zirkulare Proben mit einem Durchmesser von 2,6 cm mit einem Laserschneider (VersaLaser) aus Elastomerfilmen geschnitten. Um einen guten elektrischen Kontakt zwischen der Filmoberfläche und den Elektroden (Durchmesser: 2,0 cm) des Messgerätes sicherzustellen, wurde beidseitig Goldpulver mit einer PET⁷-Maske aufgetragen. Der Real- und Imaginärteil der Permittivität (ϵ' , ϵ'') wurde in einem Frequenzbereich von $10^{-1} - 10^5$ Hz aufgezeichnet.

A.3.8. Zugversuche

Mittels Zugversuchen werden die mechanischen Eigenschaften der Elastomere untersucht. Hierfür werden jeweils drei Proben mit einer Größe von $1,0 \times 7,0 \text{ cm}^2$ mit einem Laserschneider (Versa Laser) aus Elastomerfilmen ausgeschnitten und in eine Zwick-Roell Z005 Maschine eingespannt, so dass die aktive Fläche $1,0 \times 5,0 \text{ cm}^2$ beträgt. Der Young-Modul wird mit einem normalen Zugversuch bestimmt. Hierbei werden die Filme mit einer konstanten Zugrate von $2,5 \text{ \%}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zum Reißen deformiert. Der Young-Modul wird aus der Steigung der ersten 10 % Dehnung des wahren Spannung-Dehnungs-Diagramms entnommen. Hysteresekurven werden aufgezeichnet, indem ein eingespann-

⁷Polyethylenterephthalat

ter Streifen der gleichen Größe bis 100 % gedehnt wird und hiernach auf 50 % Dehnung zurückgefahren wird. Das Elastomer wird vier weitere Male zwischen diesen beiden Punkten gedehnt und relaxiert. Der relative mechanische Verlust in einem Zyklus kann dann aus den zwei entsprechenden Messkurven des wahren Spannungs-Dehnungsdiagramms entnommen werden. Die Differenz der Integrale der Messkurven beschreibt die mechanische Energie, die pro Zyklus verloren wird. Im Fall der HMS-064-Reihe wurden entsprechende Filme nur in einem Bereich von 25 % bis 50 % gedehnt und relaxiert, da einige Proben bei Dehnungen unter 100 % gerissen sind.

A.3.9. Elektrischer Durchbruch

Die elektrische Durchbruchfeldstärke wurde bestimmt, indem zirkulare Proben mit einem Durchmesser von 1,2 cm aus einem Elastomerfilm mittels eines Lasersystems (VersaLaser) geschnitten werden. Die Proben (insgesamt 40 pro Material) wurden in einem Probenhalter auf PMMA⁸-Basis platziert. Zwei kugelförmige Metallelektroden mit einem Durchmesser von 0,6 cm wurden mit einer Kraft von 10 mN beidseitig gegen die Probe gepresst. Die Spannung wurde in einer Spannungsrampe mit $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zum elektrischen Durchbruch erhöht. Der durchschnittliche Wert für die Durchbruchfeldstärke wurde auf Basis einer Weibull-Statistik ermittelt.

A.3.10. Herstellung und Messung der Test-DEAs

Aktuationstests wurden mit „pure-shear“-Aktuatoren in der „constant force“ Konfiguration durchgeführt. Hierzu wurden PET-Rahmen auf Filme mit einem einkomponentigen Silikon (E4, Wacker Chemie) geklebt. Anschließend wurden sie beidseitig mit einem Carbon Black-Silikon-Komposit (CB: Printex XE, PDMS: Elastosil[®] RT 625, Wacker Chemie), welches in einer Hexan-Toluol-Mischung gelöst war, besprüht. Hierdurch wurden flexible Elektroden mit einer aktiven Fläche von $7,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ erhalten. Um eine bessere Isolation zwischen den Elektroden zu erreichen, wurden 0,5 cm des Randes auf jeder Seite mit einer PET-Maske abgedeckt. Der fertige Aktuator wurde in eine Zugversuchsmaschine (Zwick-Roell Z005) gespannt und die Elektroden mit adhäsiven Aluminiumband mit einer Hochspannungsquelle verbunden. Der Aktuator wurde um 10 % gestreckt und bei konstanter Kraft mit einer Rate von $5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zum elektrischen Durchbruch gemessen. Hierbei wurde die Dehnung über einen Analysator aufgezeichnet.

⁸Polymethylmethacrylat

Literaturverzeichnis

- [1] Röntgen, W. C. *Ann. Phys.* **247**, 771–786 (1880).
- [2] Carpi, F., De Rossi, D., and Kornbluh, R. *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers: Fundamentals, Materials, Devices, Models and Applications of an Emerging Electroactive Polymer Technology*. Elsevier, (2008).
- [3] Pelrine, R., Kornbluh, R., Pei, Q., and Joseph, J. *Science* **287**, 836–839 (2000).
- [4] Kornbluh, R., Pelrine, R., and Pei, Q. WorldWide ElectroActive Polymer (WWEAP) Newsletter Vol. 2, No. 2, (2000).
- [5] Pelrine, R., Kornbluh, R., Pei, Q., Stanford, S., Oh, S., Eckerle, J., Full, R., Rosenthal, M., and Meijer, K. In *Proceedings of Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, volume 4695, 126–137, (2002).
- [6] Pei, Q., Rosenthal, M. A., Pelrine, R., Stanford, S., and Kornbluh, R. D. In *Proceedings of SPIE Smart Structures and Materials*, volume 5051, 281–290, (2003).
- [7] Jordi, C., Michel, S., Kovacs, G., and Ermanni, P. *Sens. Actuators, A* **161**, 182–190 (2010).
- [8] Jung, K., Koo, J. C., Nam, J.-d., Lee, Y. K., and Choi, H. R. *Bioinspiration Biomimetics* **2**, S42–S49 (2007).
- [9] Carpi, F. and De Rossi, D. In *The First IEEE/RAS-EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics*, 1073–1078, (2006).
- [10] Kovacs, G., Lochmatter, P., and Wissler, M. *Smart Mater. Struct.* **16**, S306–S317 (2007).
- [11] Araromi, O. A. and Burgess, S. C. *Smart Mater. Struct.* **21**, 032001 (2012).

- [12] Weiss, F. M., Deyhle, H., Kovacs, G., and Müller, B. In *In Proceedings of SPIE, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, volume 8340, 83400A, (2012).
- [13] Gregorich, D., Heidner, M., Eidenschink, T., Jennings, A., and Alkhatib, Y. United States Patent 20120265286, (2012).
- [14] Choi, H. R., Koo, I. M., Jung, K., Roh, S.-G., Koo, J. C., Nam, J.-D., and Lee, Y. K. In *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, 427–442. John Wiley & Sons, Ltd (2009).
- [15] Matysek, M., Lotz, P., Flittner, K., and Schlaak, H. In *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, volume 7642, 76420D, 2010 (2010).
- [16] Cheng, A. WorldWide ElectroActive Polymer (WW-EAP) Newsletter Vol. 13, No. 1, (2011).
- [17] Kofod, G., Mc Carthy, D. N., Krissler, J., Lang, G., and Jordan, G. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 202901 (2009).
- [18] Döring, S., Kollosche, M., Rabe, T., Stumpe, J., and Kofod, G. *Adv. Mater.* **23**, 4265–4269 (2011).
- [19] Blum, M. in *Laser+Photonik* 03/2011, 62-63, (2011).
- [20] Kornbluh, R. D., Pelrine, R. E., Prahlad, H., Chiba, S., Eckerle, J. S., Chavez, B., Stanford, S. E., and Low, T. United States Patent 7557456, (2007).
- [21] Jean, P., Wattez, A., Ardoise, G., Melis, C., Van Kessel, R., Fourmon, A., Barrabino, E., Heemskerk, J., and Queau, J. P. In *Proceeding of SPIE Smart Structures and Materials*, 83400C–83400C, (2012).
- [22] Ashley, S. *Sci. Am.* **289**, 35–41 (2003).
- [23] Hückel, W. *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*. Number Bd. 1. Akademische Verlagsgesellschaft, (1956).
- [24] Dean, J. and Lange, N. *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill, (1992).
- [25] Lien, E., Guo, Z., Li, R., and Su, C. *J. Pharm. Sci.* **71**, 641–655 (1982).

- [26] Breitmaier, E. and Jung, G. *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*. Thieme, (2012).
- [27] Heiland, W., Hertel, P., Jovanovic, S., Lechner, D., Ans, J., and Lax, E. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Physikalisch-chemische Daten*. Springer, (1992).
- [28] Marder, S. R., Sohn, J. E., and Stucky, G. D., editors. *Materials for Nonlinear Optics*. American Chemical Society, Washington, DC, (1991).
- [29] Yesodha, S. K., Pillai, C. K. S., and Tsutsumi, N. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 45–74 (2004).
- [30] Pohl, H. A. and Pollak, M. *J. Chem. Phys.* **66**, 4031–4040 (1977).
- [31] Young, K. F. and Frederikse, H. P. R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 313–409 (1973).
- [32] Singh, R. *Solid State Physics*. Pearson Education India, (2011).
- [33] North, A. M. *Chem. Soc. Rev.* **1**, 49–72 (1972).
- [34] Jonscher, A. K. *Philos. Mag. B* **38**(6), 587–601 December (1978).
- [35] Coster, H. and Smith, J. *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **373**, 151–164 (1974).
- [36] Feldman, Y., Polygalov, E., Ermolina, I., Polevaya, Y., and Tsentsiper, B. *Meas. Sci. Technol.* **12**(8), 1355–1364 (2001).
- [37] Kallweit, R. *Untersuchung des dielektrischen Verhaltens polymerbasierter elektrorheologischer Flüssigkeiten*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2008).
- [38] Kremer, F. and Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, (2003).
- [39] Ieda, M. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-15**, 206–224 (1980).
- [40] Stark, K. H. and Garton, C. G. *Nature* **176**, 1225–1226 (1955).
- [41] Zhao, X. and Suo, Z. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061921 (2007).
- [42] Kolloosche, M. and Kofod, G. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 071904 (2010).

- [43] Dissado, L., Fothergill, J., Wolfe, S., and Hill, R. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-19**, 227–233 (1984).
- [44] Kuhn, W. *Colloid. Polym. Sci.* **76**, 258–271 (1936).
- [45] Rubinstein, M. and Panyukov, S. *Macromolecules* **35**, 6670–6686 (2002).
- [46] Rubinstein, M. and Colby, R. *Polymer Physics*. Oxford University Press, USA, (2003).
- [47] Kramer, O. *Br. Polym. J.* **17**, 129–133 (1985).
- [48] Diani, J., Fayolle, B., and Gilormini, P. *Eur. Polym. J.* **45**, 601–612 (2009).
- [49] Hanson, D. E., Hawley, M., Houlton, R., Chitanvis, K., Rae, P., Orler, E. B., and Wroblewski, D. A. *Polymer* **46**, 10989–10995 (2005).
- [50] Fragiadakis, D., Pissis, P., and Bokobza, L. *Polymer* **46**, 6001–6008 (2005).
- [51] Speier, J. L., Webster, J. A., and Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 974–979 (1957).
- [52] Karstedt, B. D. US Patent 3775452, (1973).
- [53] Marciniak, B. *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*. Springer London, Limited, (2009).
- [54] Esteves, A. C. C., Brokken-Zijp, J., Laven, J., Huinink, H. P., Reuvers, N. J. W., Van, M. P., and de With, G. *Polymer* **50**, 3955–3966 (2009).
- [55] Larsen, A. L., Hansen, K., Sommer-Larsen, P., Hassager, O., Bach, A., Ndoni, S., and Jorgensen, M. *Macromolecules* **36**, 10063–10070 (2003).
- [56] Larsen, A. L., Sommer-Larsen, P., and Hassager, O. *E-Polymers* **50**, 1–18 (2004).
- [57] Finkelmann, H., Kock, H.-J., and Rehage, G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2**, 317–322 (1981).
- [58] Finkelmann, H., Kock, H.-J., Gleim, W., and Rehage, G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **5**, 287–293 (1984).
- [59] Finkelmann, H. *Angew. Chem.* **99**, 840–848 (1987).

- [60] Zentel, R., Strobl, G. R., and Ringsdorf, H. *Macromolecules* **18**, 960–965 (1985).
- [61] Zentel, R. and Reckert, G. *Makromol. Chem.* **187**, 1915–1926 (1986).
- [62] Zentel, R. *Adv. Mater.* **1**, 321–329 (1989).
- [63] Küpfer, J. and Finkelmann, H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 717–726 (1991).
- [64] Mitchell, G. R., Davis, F. J., and Guo, W. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2947–2950 (1993).
- [65] Kim, S. T. and Finkelmann, H. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 429–433 (2001).
- [66] Stutz, H., Illers, K.-H., and Mertes, J. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **28**, 1483–1498 (1990).
- [67] Oppermann, W., Braatz, K., Finkelmann, H., Gleim, W., Kock, H. J., and Rehage, G. *Rheol. Acta* **21**, 423–426 (1982).
- [68] Bar-Cohen, Y. In *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, Bar-Cohen, Y., editor, volume 4695, (2002).
- [69] Baughman, R. *Synth. Met.* **78**, 339–353 (1996).
- [70] Foroughi, J., Spinks, G., Wallace, G., Oh, J., Kozlov, M., Fang, S., Mirfakhrai, T., Madden, J., Shin, M., Kim, S., and Baughman, R. *Science* **334**, 494–497 (2011).
- [71] Shahinpoor, M., Bar-Cohen, Y., Simpson, J. O., and Smith, J. *Smart Mater. Struct.* **7**, R15–R30 (1998).
- [72] Shahinpoor, M. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **6**, 307–314 (1995).
- [73] Bar-Cohen, Y., editor. *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles - Reality, Potential and Challenges*. SPIE Publications, (2004).
- [74] Kim, K. and Tadokoro, S. *Electroactive Polymers for Robotic Applications: Artificial Muscles and Sensors*. Electroactive polymers for robotic applications. Springer, (2007).
- [75] Lovinger, A. *Science* **220**, 1115–1121 (1983).
- [76] Su, J., Harrison, J. S., and St. Clair, T. In *Proceedings of the 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, volume 2, 811–814, (2000).

- [77] Chambers, M., Zalar, B., Remskar, M., Zumer, S., and Finkelmann, H. *Applied Physics Letters* **89**, 243116 (2006).
- [78] Ikeda, T., Nakano, M., Yu, Y., Tsutsumi, O., and Kanazawa, A. *Adv. Mater.* **15**, 201–205 (2003).
- [79] Lehmann, W., Skupin, H., Tolksdorf, C., Gebhard, E., Zentel, R., Krüger, P., Lösche, M., and Kremer, F. *Nature* **410**, 447–450 (2001).
- [80] Hirschmann, H., Meier, W., and Finkelmann, H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **13**, 385–394 (1992).
- [81] Pelrine, R. E., Kornbluh, R. D., and Joseph, J. P. *Sens. Actuators, A* **64**, 77–85 (1998).
- [82] Yang, G., Ren, W., Mukherjee, B., and Szabo, J. In *14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 237–240, (2004).
- [83] Wissler, M. and Mazza, E. *Sens. Actuators, A* **120**, 184–192 (2005).
- [84] Kofod, G. and Sommer-Larsen, P. *Sens. Actuators, A* **122**, 273–283 (2005).
- [85] Jungmann, M. and Schlaak, H. F. In *Proceedings of the Eurohaptics 2002*, (2002).
- [86] Matysek, M., L. P. F. K. and Schlaak, H. In *Conference Proceedings 11th International Conference on New Actuators (ACTUATOR '08)*, 872–875, (2008).
- [87] Carpi, F., Salaris, C., and De Rossi, D. *Smart Mater. Struct.* **16**, S300–S305 (2007).
- [88] Randazzo, M., Buzio, R., Metta, G., Sandini, G., and Valbusa, U. In *Proc. of SPIE Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, volume 6927, 69272D–69272D, (2008).
- [89] Kofod, G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 215405 (2008).
- [90] Szabo, J., Underhill, R., Rawji, M., and Keough, I. Technical report, Defence Research and Development Atlantic Dartmouth (Canada), (2006).
- [91] Dubois, P., Rosset, S., Koster, S., Stauffer, J., Mikhailov, S., Dadras, M., de Rooij, N.-F., and Shea, H. *Sens. Actuators, A* **130-131**, 147–154 (2006).

- [92] Rosset, S., Niklaus, M., Dubois, P., and Shea, H. R. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 470–478 (2009).
- [93] Jones, R., Wang, P., Lassen, B., and Sarban, R. In *Proceedings of 15th IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference*, 368–373, (2010).
- [94] Tanaka, T., Sato, M., and Kozako, M. In *Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP '04)*, 364–367, (2004).
- [95] Opris, D. M., Nüesch, F., Löwe, C., Molberg, M., and Nagel, M. *Chem. Mater.* **20**, 6889–6896 (2008).
- [96] Leitao, T., Picken, S. J., and Mendes, E. In *Advances in Science and Technology*, volume 54, 90–95, (2008).
- [97] Carpi, F. and De Rossi, D. *Mater. Sci. Eng., C* **24**, 555–562 (2004).
- [98] Li, J., Ma, P., Chow, W., To, C., Tang, B., and Kim, J.-K. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3207–3215 (2007).
- [99] Yuan, W., Hu, L., Yu, Z., Lam, T., Biggs, J., Ha, S. M., Xi, D., Chen, B., Senesky, M. K., Gruner, G., and Pei, Q. *Adv. Mater.* **20**, 621–625 (2008).
- [100] Araromi, O., Conn, A., Ling, C., Rossiter, J., Vaidyanathan, R., and Burgess, S. *Sens. Actuators, A* **167**, 459–467 (2011).
- [101] Kofod, G., Kornbluh, R., Pelrine, R., and Sommer-Larsen, P. In *Smart Structures and Materials 2001: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, volume 4329, 141–147, (2001).
- [102] Ha, S., Yuan, W., Pei, Q., Pelrine, R., and Stanford, S. *Adv. Mater.* **18**, 887–891 (2006).
- [103] Pelrine, R., Kornbluh, R., Joseph, J., Heydt, R., Pei, Q., and Chiba, S. *Mater. Sci. Eng., C* **11**, 89–100 (2000).
- [104] Soulimane, S., Pinon, S., Shih, W.-P., and Camon, H. *Procedia Engineering* **25**, 479–482 (2011).
- [105] McCarthy, D. N., Risse, S., Katekomol, P., and Kofod, G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 145406 (2009).

- [106] Kim, B., Park, Y. D., Min, K., Lee, J. H., Hwang, S. S., Hong, S. M., Kim, B. H., Kim, S. O., and Koo, C. M. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3242–3249 (2011).
- [107] Guiffard, B., Seveyrat, L., Sebald, G., and Guyomar, D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3053–3057 (2006).
- [108] Galantini, F., Gallone, G., and Carpi, F. In *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1203–1207, (2012).
- [109] Jung, K., Lee, J., Cho, M., Koo, J. C., do Nam, J., Lee, Y., and Choi, H. R. *Smart Mater. Struct.* **16**, S288 (2007).
- [110] Maryott, A. A. and Smith, E. R. Technical report, National Bureau of Standards Circular 514, (1951).
- [111] Su, J., Zhang, Q. M., Kim, C. H., Ting, R. Y., and Capps, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 1363–1370 (1997).
- [112] Stoyanov, H., Brochu, P., Niu, X., Della Gaspera, E., and Pei, Q. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 262902–262902–3 (2012).
- [113] Gallone, G., Carpi, F., De Rossi, D., Levita, G., and Marchetti, A. *Mater. Sci. Eng., C* **27**, 110–116 (2007).
- [114] Putson, C., Lebrun, L., Guyomar, D., Muensit, N., Cottinet, P.-J., Seveyrat, L., and Guiffard, B. *J. Appl. Phys.* **109**, 024104 (2011).
- [115] Stoyanov, H., Kollosche, M., McCarthy, D., Becker, A., Risse, S., and Kofod, G. In *Proceedings of Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, SPIE*, volume 7493, (2009).
- [116] Molberg, M., Crespy, D., Rupper, P., Nüesch, F., Manson, J. A. E., Löwe, C., and Opris, D. M. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3280–3291 (2010).
- [117] Stoyanov, H., Kollosche, M., McCarthy, D. N., and Kofod, G. *J. Mater. Chem.* **20**, 7558–7564 (2010).
- [118] Carpi, F., Gallone, G., Galantini, F., and De Rossi, D. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 235–241 (2008).
- [119] Huang, C. and Zhang, Q.-M. *Adv. Mater.* **17**, 1153–1158 (2005).

- [120] Carpi, F. and De Rossi, D. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12**, 835–843 (2005).
- [121] Ouyang, G., Wang, K., and Chen, X. Y. *J. Micromech. Microeng.* **22**, 074002 (2012).
- [122] Lotz, P., Matysek, M., Flittner, K., and Schlaak, H. F. In *Conference Proceedings 11th International Conference on New Actuators (ACTUATOR '08)*, 868–871, (2008).
- [123] Liu, Y. J., Liu, L. W., Zhang, Z., and Leng, J. S. *Smart Mater. Struct.* **18**, 095024 (2009).
- [124] Liu, L. W., Liu, Y. J., Zhang, Z., Li, B., and Leng, J. S. *Smart Mater. Struct.* **19**, 115025 (2010).
- [125] Jamal, E. M. A., Joy, P., Kurian, P., and Anantharaman, M. *Materials Science and Engineering: B* **156**, 24–31 (2009).
- [126] Quinsaath, J. E. Q., Nüesch, F., Hofmann, H., Michel, S., and Opris, D. M. Poster 2nd EuroEAP conference, Potsdam, Germany, (2012).
- [127] Zhang, Z., Liu, Y., and Leng, J. In *Proceedings of Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, volume 7642, 76420S–76420S–8, (2010).
- [128] Bueche, A. M. *J. Polym. Sci.* **25**, 139–149 (1957).
- [129] Mark, J. E., editor. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer New York, (2007).
- [130] Huang, X., Fang, X., Lu, Z., and Chen, S. *Journal of Materials Science* **44**, 4522–4530 (2009).
- [131] Voronkov, M. G., Mazheika, I. B., and Zelchan, G. I. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1**, 38–41 (1965).
- [132] Yang, S. and Chung, W. *Tetrahedron Lett.* **40**, 953–956 (1999).
- [133] Sun, N., Wang, S. A., Mo, W. M., Hu, B. X., Shen, Z. L., and Hu, X. Q. *Tetrahedron* **66**, 7142–7148 (2010).
- [134] Claisen, L. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **287**, 360–371 (1895).

- [135] Gibbons, W. M., Grasso, R. P., O'Brien, M. K., Shannon, P. J., and Sun, S. T. *Macromolecules* **27**, 771–776 (1994).
- [136] Rogers, M. T. and Panish, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4230–4232 (1955).
- [137] Kussmaul, B., Risse, S., Kofod, G., Waché, R., Wegener, M., McCarthy, D. N., Krüger, H., and Gerhard, R. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4589–4594 (2011).
- [138] Kussmaul, B., Risse, S., Wegener, M., Kofod, G., and Krüger, H. *Smart Materials and Structures* **21**, 064005 (2012).
- [139] Arkles, B. and Larson, G. *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*. Gelest Inc., Morrisville, PA (USA), (2004).
- [140] Lee, J. N., Park, C., and Whitesides, G. *Anal. Chem.* **75**, 6544–6554 (2003).
- [141] Schneider, F., Fellner, T., Wilde, J., and Wallrabe, U. *J. Micromech. Microeng.* **18**, 065008 (2008).
- [142] Kofod, G. *Dielectric elastomer actuators*. PhD thesis, Technical University of Denmark, September (2001).
- [143] Risse, S., Kussmaul, B., Krüger, H., and Kofod, G. *RSC Adv.* **2**, 9029–9035 (2012).
- [144] Lee, I., Song, G., Lee, W., and Suh, D. *J. Power Sources* **114**, 320–329 (2003).
- [145] Risse, S., Kussmaul, B., Krüger, H., and Kofod, G. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3958–3962 (2012).
- [146] Gibbons, W. M., Grasso, R. P., O'Brien, M. K., Shannon, P. J., and Sun, S.-T. European Patent EP 0554904B1, (1993).

Publikationsliste

Patente

Verfahren zur Herstellung Dielektrischer Elastomere mit erhöhter Permittivität

Krüger, H., Kussmaul, B., Kofod, G. und Risse, S.

Anmeldung 08/2010

Verfahren zur Herstellung hochpermittiver dielektrischer Elastomere unter Nutzung angepasster organischer Füllstoffe

Kussmaul, B., Krüger, H., Risse, S. und Kofod, G.

Anmeldung 12/2011

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

Enhancement of dielectric permittivity and electromechanical response in silicone elastomers: molecular grafting of organic dipoles to the macromolecular network

Kussmaul, B., Risse, S., Kofod, G., Waché, R., Wegener, M., McCarthy, D.N., Krüger, H. und Gerhard, R.

Adv. Funct. Mater. 21, 4589-4594 (2011)

Matrix stiffness dependent electro-mechanical response of dipole grafted silicones

Kussmaul, B., Risse, S., Wegener, M., Kofod, G. und Krüger, H.

Smart Mater. Struct. 21, 064005 (2012)

Synergistic improvement of actuation properties with compatibilized high permittivity filler

Risse, S., Kussmaul, B., Krüger, H. und Kofod, G.

Adv. Funct. Mater. 22, 3958-3962 (2012)

Versatile method for enhancement of electromechanical sensitivity of silicone elastomers

Risse, S., Kussmaul, B., Krüger, H. und Kofod, G.

RSC Adv. 2, 9029-9035 (2012)

On-line determination of FRET efficiency in drying latex films: correlation of inter-diffusion and particle deformation

Pohl, K., Kussmaul, B., Adams, J. und Johannsmann, D.

Rev. Sci. Instrum. 83, 063103 (2012)

Konferenzbeiträge und Poster

Vortrag SPIE 2012, 10. - 15. März 2012, San Diego, USA

Novel DEA Materials by chemical grafting of silicone networks on molecular level

Kussmaul, B., Risse, S., Kofod, G. und Krüger, H.

Poster Polydays 2010, 03. – 05. Oktober 2010, Berlin, D

Integration of push-pull-dipoles in silicon elastomers for permittivity enhancements of dielectric actuator materials

Kussmaul, B., Risse, S., Kofod, G. und Krüger, H.

Poster EuroEAP 2011, 08. – 09. Juni 2011, Pisa, I

Novel DEA materials by chemical grafting of silicone networks on molecular level

Kussmaul, B., Risse, S., Kofod, G. und Krüger, H.

Poster EuroEAP 2012, 29. – 30. Mai 2012, Potsdam, D

Smart fillers – intelligent plasticizers for superior silicone based DEA materials

Kussmaul, B., Risse, S., Kofod, G. und Krüger, H.

Poster EuroEAP 2012, 29. – 30. Mai 2012, Potsdam, D

High performance DEA materials by chemical grafting of silicone networks on molecular level

Kussmaul, B., Risse, S., Wegener, M., Kofod, G. und Krüger, H.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Kussmaul
Vorname: Björn
Geburtsdatum: 12. November 1981
Geburtsort: Hannover, Deutschland

Arbeitserfahrung

12/09 – 11/12 Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Doktorand beim Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung, Potsdam-Golm.

Ausbildung

12/09 – 04/13 Promotion im Bereich Polymerchemie an der Universität Potsdam.
10/02 – 07/09 Chemie-Studium an der TU Clausthal mit Vertiefung in physikalischer Chemie. Thema der Diplomarbeit: „Interdiffusion an trocknen- den Latex-Filmen untersucht mit Fluoreszenzmethoden“.
08/94 – 06/02 Gymnasium Herschelschule, Hannover.