

Elektrorheologie homogener Systeme: Nematische Flüssigkristalle und isotrope Polymerlösungen

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Andreas Eich

geb. in Neunkirchen, Rhein-Sieg-Kreis

Mainz 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Oktober 2002

Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit ist der Einfluss von elektrischen Feldern auf die Viskosität nematischer Flüssigkristalle sowie isotroper Polymerlösungen.

Für zwei thermotrope nematische Flüssigkristalle, 4-(*trans*-4'-*n*-Pentylcyclohexyl)-benzotrinitril (PCH-5) und 4-*n*-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB), wurde die Viskosität mit elektrorheologischen Messungen in Abhängigkeit von Feldstärke und Scherrate bestimmt. Alle Messwerte kommen bei Auftragung gegen $E^2/\dot{\gamma}$ auf einer Masterkurve zu liegen. Die Anpassung dieser Daten mit einer auf der hydrodynamischen Theorie von Ericksen und Leslie basierenden Gleichung liefert gleichzeitig die Scherviskositäten η_1 und η_2 sowie die Rotationsviskosität γ_1 in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten. Elektrorheologische Messungen stellen somit ein Verfahren zur Bestimmung dieser Viskositätskoeffizienten für Nematiten dar, wenn diese eine ausreichend große positive dielektrische Anisotropie aufweisen. Die bei dieser Methode auftretenden Fehler werden diskutiert und beurteilt.

Die gute Beschreibbarkeit des elektrorheologischen Verhaltens durch die bekannten Theorien zeigt zudem, welche viskosimetrischen und elektrischen Eigenschaften eine nematische Phase besitzen muss, damit sie eine für praktische Anwendungen interessante elektrorheologische Flüssigkeit darstellt: Sie muss neben einem breiten Temperaturbereich der nematischen Phase eine hohe dielektrische Anisotropie sowie einen großen Unterschied der Scherviskositäten η_1 und η_2 bei einem geringem Wert von η_1 aufweisen. Die große Differenz der Scherviskositäten lässt sich nur mit einer großen Rotationsviskosität γ_1 erreichen. In diesem Punkt sind die Anforderungen an Nematiten für einen Einsatz als ER-Flüssigkeit bzw. in Flüssigkristall-Anzeigen entgegengesetzt.

Bei den isotropen Polymerlösungen ließen sich für das System Decalin / Polystyrol die Widersprüche früherer Untersuchungen zum ER-Effekt im Bereich der Entmischungstemperatur klären. Während im Ein-Phasen-Gebiet nur eine geringe Viskositätsänderung im E -Feld aufgrund elektrohydrodynamischer Strömungen zu beobachten ist, tritt unterhalb der Entmischungstemperatur ein deutlicher, aber nicht reproduzierbarer ER-Effekt auf. Dieser ist auf einen Einfluss des E -Felds auf die Zwei-Phasen-Morphologie zurückzuführen.

Für das System Diethylbenzol / Isopentylcellulose wurde ein ebenfalls in einer früheren Arbeit¹ gefundener *negativer* elektrorheologischer Effekt (*Abnahme* der Viskosität im E -Feld) auf die Dissoziation von assoziierten Polymermolekülen zurückgeführt. Die Dissoziation erfolgt aufgrund der Wirkung des elektrischen Feldes auf freie Ladungen.

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

Die Angabe der Abkürzungen und Formelzeichen ist in zwei Listen unterteilt:

- Allgemeine Abkürzungen
- Spezielle Abkürzungen für nematische Flüssigkristalle

Vektorielle Größen und Tensoren sind fett dargestellt.

Allgemeine Abkürzungen

a	Teilchendurchmesser (bei zweiphasigen ERF)
a. c.	Wechselspannung
C	Parameter der Stärke von Ladungsinjektionen
C_0	Parameter der Restleitfähigkeit
c_i	Konzentration [Masse/Volumen] der Komponente i
\tilde{c}	Überlappungsgrad der Polymerknäuel
D, \mathbf{D}	Dielektrische Verschiebung
d. c.	Gleichspannung
DS	(bei Cellulosederivaten): Anzahl der substituierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucose-Einheit
E	angelegte (äußere) elektrische Feldstärke
\hat{E}	E -Feld-Amplitude bei Wechselfeldern
g	Spaltweite der Messgeometrie
j	Stromdichte
K	Ionen-Beweglichkeit
k_B	Boltzmann-Konstante
M	Molekulargewicht
M	Drehmoment (an der Messgeometrie des Viskosimeters)
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	massenmittleres Molekulargewicht
$M_{e,0}$	Elektrostatisches Drehmoment an der Messgeometrie bei Scherrate 0
N	Teilchenzahl pro Volumeneinheit (Konzentrationsmaß)
N_0	Konzentration dissoziierter Ionenpaare
N_i	Konzentration dissoziierter Ionen
p	induziertes Dipolmoment
P, \mathbf{P}	elektrische Polarisierung
Q	Ladung
q	= Q/V : Raumladungsdichte (Raumladung)
R	Allgemeine Gaskonstante
t_c	Mittlere Zeit zwischen der Kollision von Ionen
T_{cp}	Eintrübungstemperatur
t_m	Migrationszeit von Ladungen
T_{rheo}	viskosimetrische Entmischungstemperatur
U	elektrische Spannung

\hat{U}	Spannungsamplitude bei Wechselspannung
v, \mathbf{v}	Geschwindigkeit
w	potentielle Energie
w_i	Gewichtsbruch der Komponente i
ε	$= \varepsilon_0 \varepsilon_r$: Permittivität
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_r	Dielektrizitätszahl (Permittivitätszahl)
$\dot{\gamma}$	Scherrate
η	Viskosität
κ	Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]
μ	permanentes Dipolmoment
σ	Schubspannung
τ_c	Relaxationszeit von Raumladung aufgrund von Coulomb-Abstoßung

Spezielle Abkürzungen der Elektrorheologie nematischer Flüssigkristalle

a	Korrekturfaktor der Inneren Feldstärke E^i
c_0	$\cos(2\theta_0)$
c_w	$\cos(2\theta)$
E^i, \mathbf{E}^i	makroskopische Innere Feldstärke
g	ausrichtungsabhängiger Korrekturfaktor der Inneren Feldstärke E^i
\mathbf{n}	Achse der Vorzugsorientierung der nematischen Phase (Direktor)
$\Delta\varepsilon$	$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$: dielektrische Anisotropie
Γ	Drehmoment pro Einheitsvolumen (bei Nematen)
Γ_{ε}	dielektrisches Drehmoment
Γ_h	hydrodynamisches Drehmoment
Γ_{el}	elastisches Drehmoment
α_i	Hydrodynamische Koeffizienten der Leslie-Ericksen-Theorie
δ	Schichtdicke mit Oberflächenausrichtung
$\delta_x, \delta_y, \delta_z$	Einheitsvektoren in Richtung der Koordinatenachsen
ε_{\parallel}	Dielektrizitätszahl (Permittivität) bei Ausrichtung $\mathbf{n} \parallel \mathbf{E}$
ε_{\perp}	Dielektrizitätszahl (Permittivität) bei Ausrichtung $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}$
γ_1	Rotationsviskosität von Nematn
γ_1	$\eta_1 - \eta_2$
η_1	Scherviskosität (Mięsowicz-Viskosität), $\mathbf{n} \parallel \mathbf{v}$
η_{12}	Helfrich-Viskosität
η_2	Mięsowicz-Viskosität von Nematn, ($\mathbf{n} \parallel \nabla\mathbf{v}$)
η_3	Mięsowicz-Viskosität von Nematn, ($\mathbf{n} \perp \mathbf{v}$ und $\mathbf{n} \perp \nabla\mathbf{v}$)
φ	Winkel zwischen Scherebene und Direktor
θ	Winkel zwischen Fließ- und Direktorausrichtung in der Scherebene
θ_0	Winkel θ unter Fließausrichtung
ξ_i	Hydrodynamische Koeffizienten der Leslie-Ericksen-Theorie

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis.....	1
2 Einleitung und Motivation	4
3 Experimentelle Techniken.....	7
3.1 Allgemeiner Aufbau der Viskosimeter CV 100 und PK 100.....	7
3.2 Zylindermesseinrichtungen	7
3.2.1 Drehmoment und Schubspannung	8
3.2.2 Drehzahl und Scherrate	10
3.3 Elektrorheologische Messanordnung	12
3.3.1 Hochspannungsquellen	14
3.3.2 Strommessung	15
3.3.3 Messwerterfassung von Hochspannung und Strom	16
3.3.4 Elektrostatische Anziehungskraft zwischen Messbecher und Innenzylinder	17
3.3.5 Temperaturmessung im Viskosimeter	20
3.4 Beobachtung des <i>E</i> -Feld-Einflusses unter einem Mikroskop	22
4 Elektrorheologie nematischer Flüssigkristalle	23
4.1 Fließverhalten nematischer Flüssigkristalle: Einleitung	24
4.2 Scherviskositäten.....	25
4.3 Theorie des hydrodynamischen Verhaltens von Nematenn.....	26
4.3.1 Geschwindigkeitsgradient, Spannungstensor, Fließgesetze	27
4.3.2 Leslie-Ericksen-Theorie	32
4.3.3 Festgehaltener Direktor in Scherströmung: Scherviskositäten	33
4.3.4 Bewegung des Direktors unter Scherung: Strömungsausrichtung	35
4.3.5 Elastisches Drehmoment	38
4.4 Einfluss eines <i>E</i> -Felds: Elektrorheologie von Nematenn.....	39
4.4.1 Ausrichtung im elektrischen Feld: Elektrisches Drehmoment	39
4.4.2 Drehmomentbilanz	42
4.4.3 <i>E</i> -Feld im Inneren der Probe	43
4.5 Literaturdaten der untersuchten Nematenn PCH-5 und 5CB.....	46

4.6 Ergebnisse und Diskussion.....	51
4.6.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PCH-5 ohne / mit E -Feld	51
4.6.2 Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Feldstärke: Messprozedur	52
4.6.3 Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Feldstärke: PCH-5	53
4.6.4 Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Feldstärke: 5CB	60
<i>Ergebnisse der Messeinrichtung ER2</i>	60
<i>Ergebnisse der Messeinrichtung ER1</i>	64
<i>Vergleich der Messergebnisse beider Geometrien</i>	66
4.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse	67
4.6.6 Fehlerbetrachtung	69
<i>Temperaturfehler</i>	70
<i>Beschreibung des E^i-Felds</i>	70
<i>Fehler der Dielektrizitätskonstanten</i>	70
<i>Einfluss der Leitfähigkeit</i>	71
<i>Ausrichtung an den Oberflächen der Messgeometrie</i>	75
<i>Elektrostatische Anziehung zwischen Messbecher und Innenzylinder</i>	75
5 Elektrorheologie zweiphasiger Systeme.....	79
5.1 Eigenschaften und Zusammensetzung elektrorheologischer Suspensionen	79
5.2 Rheologische Eigenschaften	81
5.3 Polarisationsmechanismus des ER-Effekts	82
6 Elektrorheologie isotroper Polymerlösungen.....	85
6.1 Elektrohydrodynamische Strömungen	85
6.1.1 Elektrohydrodynamik und ER-Effekt	85
6.1.2 Leitfähigkeit und Raumladungen	86
6.1.3 Bereiche unterschiedlicher Stromleitung: Charakteristische Parameter	88
6.1.4 ER-Effekte in der Literatur, die auf EHD-Strömungen zurückzuführen sind	91
6.1.5 Systeme, deren ER-Effekte nicht auf EHD-Strömungen zurückzuführen sind	93
6.2 Decalin/Polystyrol	95
6.2.1 Vorarbeiten von P. Lange ²² und S. Enders ²³	95
6.2.2 Eigene Arbeiten	101
6.2.3 Diskussion der Ergebnisse	109
<i>E-Feld-Einfluss im Ein-Phasen-Bereich</i>	109
<i>E-Feld-Einfluss im Zwei-Phasen-Bereich</i>	112
6.2.4 Zusammenfassung	116

6.3 Diethylbenzol/Isopentylcellulose	117
6.3.1 Synthese und Charakterisierung der Isopentylcellulose	117
6.3.2 Peralkylierung von Isopentylcellulose: Tri-O-isopentylcellulose	118
6.3.3 Bestimmung des Natrium-Gehalts	120
6.3.4 Löslichkeit und verwendete Lösungsmittel	121
6.3.5 Rheologische und elektrorheologische Ergebnisse	123
<i>Ergebnisse aus der Diplomarbeit von S. Domes</i>	123
<i>Reproduzierbarkeit der (elektro-)rheologischen Ergebnisse</i>	126
<i>Kapillarviskosimetrie verdünnter Lösungen</i>	130
<i>Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Zeit</i>	132
<i>ER-Messungen mit Gleichfeldern wechselnder Polarität bzw. Wechselfeldern</i>	134
<i>Strom-Spannungs-Verlauf und elektrohydrodynamische Strömungen</i>	135
<i>Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse des Systems DEB/IPC</i>	138
6.3.6 Mechanismus des negativen ER-Effekts	138
<i>Konzentration der dissoziierten Ionen und deren Bildung</i>	140
<i>Ionenwanderung und Polymerdissoziation im E-Feld</i>	141
<i>Geschwindigkeit der Polymerdissoziation und elektrorheologischer Effekt</i>	143
<i>Bewertung der vorgeschlagenen ER-Mechanismen</i>	144
7 Vergleich der verschiedenen Systeme	146
8 Ausblick.....	148
Anhang A	150
Anhang B.....	151
Anhang C	159
Anhang D	160
Anhang E.....	163
Anhang F.....	164
Anhang G	167
Anhang H	168
Literaturverzeichnis.....	169

2 Einleitung und Motivation

Mit dem Begriff „Elektrorheologische Flüssigkeit (electrorheological fluid)“^a, abgekürzt ERF, bezeichnet man im weiteren Sinn alle Flüssigkeiten, die ihre rheologischen Eigenschaften bei Anlegen eines elektrischen Feldes reversibel ändern. Von praktischer Bedeutung ist insbesondere ein Anstieg der Viskosität oder das Auftreten einer Fließgrenze; beides wird als „elektrorheologischer Effekt“ bezeichnet und wurde in einer technisch verwendbaren Größenordnung in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts zunächst - und bis heute hauptsächlich - bei zweiphasigen Systemen gefunden. Hierbei handelt es sich um Suspensionen polarisierbarer fester Partikel (z. B. wasserhaltige Stärke, Silika oder Polyurethan) in der Größenordnung von 0,1 bis 100 μm , die in unpolaren Flüssigkeiten (Mineral- oder Silikonöl) dispergiert werden. Die zugrundeliegenden physikalischen und physikochemischen Phänomene und Mechanismen solcher Systeme wurden insbesondere seit Mitte der 80er Jahre verstärkt erforscht; so dass der gegenwärtige Stand der Forschung über zweiphasige ER-Flüssigkeiten bereits in mehreren Übersichtsartikeln dargestellt ist²⁻⁷. Parallel hierzu erfolgte die Entwicklung von Prototypen verschiedener Maschinen und Geräte für potentielle technische ER-Anwendungen, die hauptsächlich in der Patent-Literatur beschrieben sind, so z. B. für ER-Ventile, -Kupplungen, -Bremsen, -Stoßdämpfer^{8,9} oder -Aktoren¹⁰⁻¹².

Unter Aktoren versteht man Verbindungsglieder zwischen technischen Prozessen und dem informationsverarbeitenden Teil von elektrischen Steuerungen; sie haben die Aufgabe, die von Rechnern ausgegebenen Steuerungsinformationen in mechanische Arbeit umzusetzen. In Abb. 1 ist die Wirkungsweise eines hydraulischen ER-Aktors dargestellt: Durch Anlegen einer Spannung an die elektrorheologischen Ventile 1 und 3 bzw. 2 und 4 wird die Viskosität in den jeweiligen Zweigen einer hydraulischen Brückenschaltung erhöht und der Volumenstrom entsprechend reduziert. Hiermit lässt sich z. B. der Kolben eines Hydraulikzylinders ohne mechanische Ventile steuern. Die Verwendung elektrorheologischer statt mechanischer Ventile hat gewisse Vorteile: Solche Systeme lassen sich ohne aufwendige Zusatzgeräte an Rechner anschließen; sie sind leicht zu miniaturisieren und damit für die Mikrosystemtechnik interessant, und sie weisen nicht die typischen mechanischen Verschleißerscheinungen auf.

^a Synonym werden in der Literatur auch die Bezeichnungen „elektro-rheologisch“ und „elektroviskos“ (bzw. die entsprechenden englischen Begriffe) verwendet.

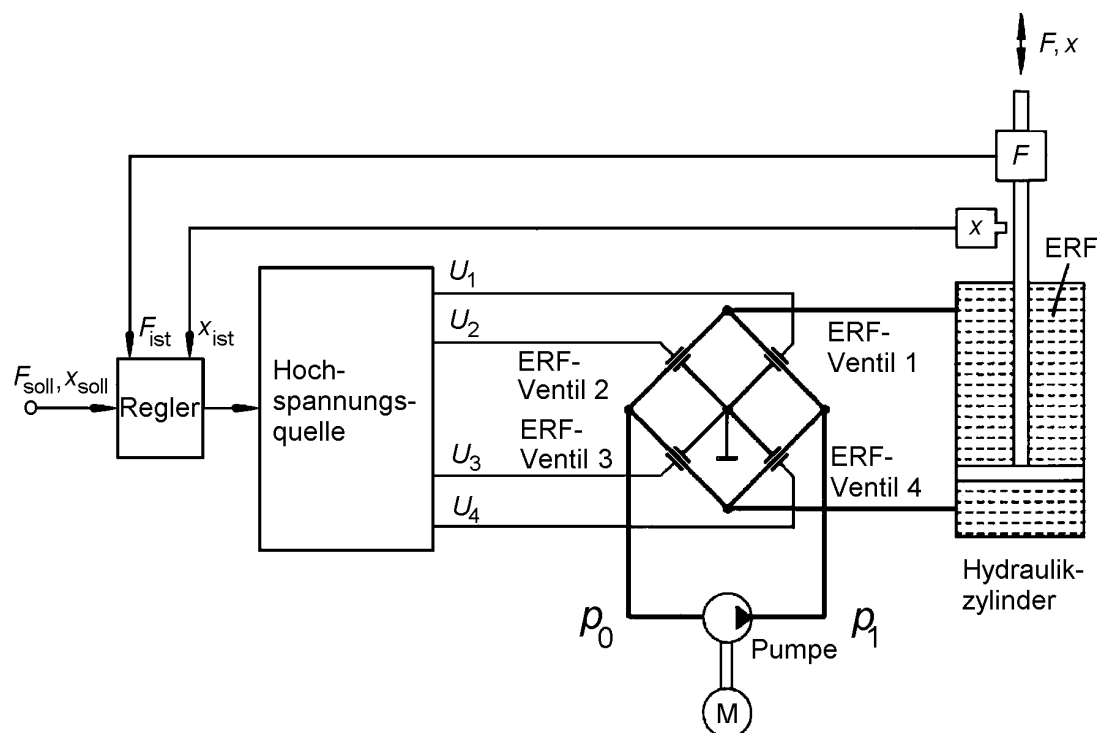


Abb. 1. Stell- und Positionierantrieb mit ERF-Ventilen^{13,12}.

Die Entwicklung sowohl der ER-Flüssigkeiten als auch der -Technologie sind Gegenstand der in zweijährigen Abstand abgehaltenen Elektrorheologie-Konferenzen¹⁴⁻¹⁹. Außerdem wurde unter Leitung des amerikanischen Energieministeriums eine Bestandsaufnahme der ER-Technologie durchgeführt und deren Entwicklungsmöglichkeiten beurteilt; hierzu existiert ein ausführlicher Bericht²⁰.

Suspensionen als ER-Flüssigkeiten besitzen entscheidende Nachteile, die ihre Einsatzmöglichkeiten in der Technik einschränken²¹: Bei einem Dichteunterschied zwischen Partikel- und Matrixphase sedimentieren die Partikel, wenn sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet. Da sich mit abnehmendem Volumenbruch der Partikel auch der ER-Effekt verringert, muss bei der Realisierung technischer Bauteile für eine ständige Durchmischung gesorgt werden. Bestehen die eingesetzten Partikel zudem aus harten Festkörpern, so wirken diese insbesondere bei hohen Scherraten abrasiv, d. h. durch mechanischen Abrieb gelangen Partikel des technischen Bauteils in die elektrorheologische Flüssigkeit. Dies bewirkt neben dem Verschleiß bei metallischen Bauteilen eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit und führt zu deren Unbrauchbarkeit.

Aufgrund dieser Nachteile der ER-Dispersionen besteht ein Interesse der Anwender an technisch verwendbaren, homogenen ER-Flüssigkeiten.

In dieser Arbeit wird der Einfluss eines E -Felds auf das Fließverhalten getrennt nach den verschiedenen Systemen dargestellt, da die Ursachen des ER-Effekts insbesondere bei isotropen und flüssigkristallinen Phasen erheblich voneinander abweichen. Trotz der Unterschiedlichkeit der Systeme werden nach Möglichkeit die Gemeinsamkeiten der zugrundeliegenden Phänomene und Mechanismen beschrieben.

Die untersuchten Systeme sind:

I. **Niedermolekulare thermotrope nematische Flüssigkristalle**

Verwendet wurden zwei Substanzen: 4-(*trans*-4'-*n*-Pentylcyclohexyl)-benzotrinitril (PCH-5) und 4-*n*-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB). Dieser Teil der Dissertation entstand mit Unterstützung von Prof. Hess (Institut für Theoretische Physik, TU Berlin).

II. **Polymerlösungen**

- i. **Dekalin/Polystyrol:** Für dieses System, das nahe der Entmischungstemperatur untersucht wurde, existierten bereits Vorarbeiten mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen^{22,23}. Die bestehenden Unklarheiten sollten im Rahmen dieser Arbeit beseitigt werden.
- ii. **Diethylbenzol/Isopentylcellulose:** Lösungen eines speziellen, im Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) hergestellten Cellulosederivats zeigen eine *Abnahme* der Viskosität bei Anlegen einer elektrischen Gleichspannung. Die Ursachen dieses Effektes sollten näher untersucht werden.

3 Experimentelle Techniken

3.1 Allgemeiner Aufbau der Viskosimeter CV 100 und PK 100

Die elektrorheologischen Messungen wurden mit einem Viskosimeter^a CV 100 der Fa. Haake, Karlsruhe, durchgeführt. Das Gerät besitzt einen luftgelagerten, empfindlichen Drehmomentsensor, der von einer Luftversorgungseinheit (Kompressor) LV 100 mit gereinigter Druckluft versorgt wird. Das Viskosimeter wird über ein Steuergerät RV 20 betrieben, das über einen Rheocontroller RC 20 an einen Computer angeschlossen ist (Steuersoftware Rotation RV 30, Version 3.0). Der Drehmomentsensor ist mit dem feststehenden Teil (Stator) einer Messgeometrie verbunden. Dies ist ein Kegel bei Kegel-Platte- bzw. der Innenzylinder bei Zylindergeometrien. Der Rotor (Platte bzw. Messbecher) bildet den anderen Teil der Messgeometrie und dreht sich von einem Motor angetrieben zusammen mit einer durch einen Umwälzthermostaten temperierten Messgeometriaufnahme mit vorgegebener Geschwindigkeit; dementsprechend handelt es sich um ein scherratenkontrolliertes Rheometer.

Der zugängliche Drehmoment- bzw. Drehzahlbereich des Viskosimeters ist in den Abschnitten 3.2.1 bzw. 3.2.2 beschrieben.

Für rheologische Messungen bei hohen Scherraten ohne angelegtes elektrisches Feld wurden in einigen Fällen ein Kegel-Platte-Viskosimeter PK 100 der Fa. Haake verwendet. Die Platte dieses Messgerätes wird mit Hilfe eines Umlaufthermostaten von innen temperiert. Der Antrieb erfolgt über auswechselbare, sogenannte Messantriebe M5 bzw. M10, die einen unterschiedlichen Drehzahl- sowie Drehmomentbereich aufweisen. Der jeweils verwendete Antrieb sowie die verwendeten Messgeometrien (Kegeldurchmesser und -winkel) sind bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben.

3.2 Zylindermesseinrichtungen

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich (für elektrorheologische Messungen ausschließlich) verschiedene konzentrische Zylinder als Messgeometrie benutzt (Abb. 2, Tab. 1). Die Innenzylinder weisen eine Aussparung am Boden auf; hierdurch bildet sich zwischen Zylinderboden und Probe ein Luftpolster, das eine Kraftübertragung an der Bodenfläche minimiert. Der in der Abbildung skizzierte Innenzylinder stellt eine speziell für elektrorheologische Messungen ausgelegte Eigenanfertigung dar. Hierfür wurden zwei Innenzylinder, ER1 und ER2, angefertigt, auf deren Besonderheiten in Abschnitt 3.3 eingegangen wird. Die Abmessungen der verwendeten Geometrien sind

^a Für dieses Messgerät werden die Bezeichnungen „Viskosimeter“ und „Rheometer“ synonym verwendet.

in Tab. 1 zusammen mit den Geometriefaktoren aufgeführt, deren Berechnung im Folgenden beschrieben wird.

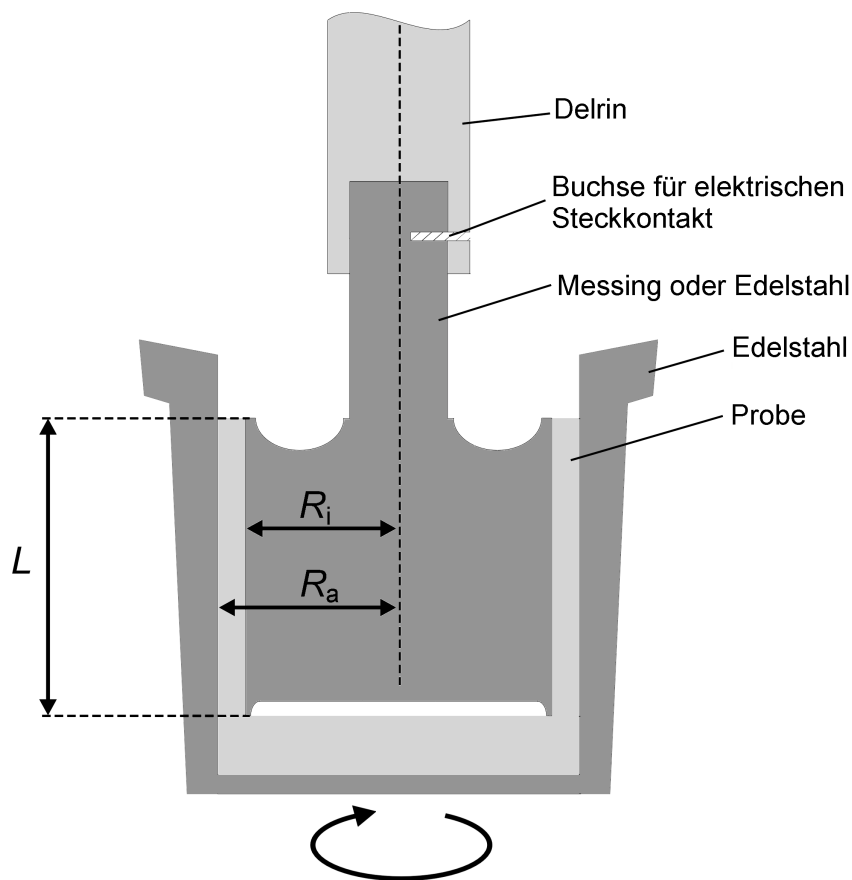


Abb. 2. Aufbau der ER-Zylindermessgeometrien
 R_a : Innenradius des Messbechers
 R_i : Außenradius des Innenzylinders

3.2.1 Drehmoment und Schubspannung

Der Drehmomentsensor liefert ein Drehmoment-Signal S_M , das in Skalenteilen (Skt) an dem Steuergerät RV 20 angezeigt wird; der Maximalwert beträgt 100 Skt^a. Es lässt sich über einen Proportionalitätsfaktor a in die SI-Einheit des Drehmoments umrechnen:

$$M = a S_M \quad (1)$$

$$[a] = \text{Nm/Skt}$$

^a Der Hersteller verwendet eine andere Bezeichnung: Anstelle von S_M wird $\% \tau$ benutzt (τ : Schubspannung). In diesem Sinn ist 1 $\% \tau$ ein Hundertstel der maximal möglichen Schubspannung. Eine solche Bezeichnung kann zu Verwechslungen führen, weil die von der Messgeometrie unabhängige Größe S_M bzw. $\% \tau$ zunächst ein Drehmoment und erst nach Umrechnung eine Schubspannung darstellt.

Der Faktor a hängt von der Konstruktion des Drehmomentsensors und den charakteristischen elektrischen Daten des Steuergerätes sowie des Viskosimeters ab. Das Drehmoment M ist proportional zur Schubspannung σ :

$$\sigma = f_{\sigma} M \quad (2)$$

$$[f_{\sigma}] = \text{m}^{-3}$$

f_{σ} hängt nur von der verwendeten Messgeometrie ab. Für Zylindergeometrien gilt²⁴:

$$f_{\sigma} = \frac{1}{2\pi L R^2} \quad (3)$$

$$R = R_i \text{ (Definition des Herstellers}^a\text{)}$$

Die beiden Faktoren a und f_{σ} werden zusammengefasst zu A , dem Geometriefaktor des Herstellers:

$$A = a f_{\sigma} \quad (4)$$

$$[A] = \text{Pa} / \text{Skt}$$

$$\sigma = A S_M \quad (5)$$

Für die Originalgeometrien sind die A -Werte tabelliert (s. Tab. 1). Ausgehend von einer bestimmten Geometrie mit Schubspannungsfaktor f_{σ} ergibt sich aus A nach Gl. (4) der Wert des Drehmomentfaktors a , der die Empfindlichkeit des Sensors darstellt:

$$a = 9,8 \mu\text{Nm} / \text{Skt} \quad (6)$$

Für die eigenangefertigten Messgeometrien lässt sich mit den Gll. (3), (4) und (6) aus den Abmessungen der Faktor A berechnen, der in das Steuerprogramm des Rheometers eingegeben wird.

^a Genau genommen ist f_{σ} keine Konstante, sondern abhängig von der Position r im Spalt. Während das Drehmoment M an Innen- und Außenzylinder gleich ist (actio = reactio), nimmt f_{σ} und damit die Schubspannung im Spalt von innen nach außen in jeder zylindrischen Schicht mit r^2 ab, weil die Zylinderfläche entsprechend zunimmt. Für die Berechnung von f_{σ} wird von Haake der Radius des Innenzylinders, $R = R_i$, verwendet. (Bei bekanntem Faktor a ergibt sich die Wahl von R aus dem Wert von f_{σ} der Zylindergeometrien, der aus den tabellierten Gesamt-Faktoren $A = a f_{\sigma}$ berechnet wird.) Die berechnete Schubspannung stellt also den Maximalwert dar, der am Innenzylinder auftritt.

Maximales Drehmoment und Drehmomentauflösung

Das maximale Drehmoment (100 Skt) beträgt nach Gl. (6)

$$M_{\max} = 100 \text{ Skt} = 980 \text{ } \mu\text{Nm} \quad (7)$$

Bei der experimentellen Arbeit mit dem Rheometer CV 100 wurde weitgehend unabhängig von der verwendeten Messgeometrie eine Streuung des Drehmomentsignals von ungefähr $\pm 0,005$ Skt beobachtet. Nach Gl. (6) entspricht dies einer Drehmomentauflösung von

$$\Delta M \approx \pm 0,05 \text{ } \mu\text{Nm} \quad (8)$$

3.2.2 Drehzahl und Scherrate

Analog zum Drehmoment wird die Drehzahl $n = \omega / 2\pi$ (ω : Winkelgeschwindigkeit) in Skalenteilen S_n angezeigt^a; der Maximalwert ist wiederum $S_n = 100$ Skt. Absolutwerte für die Drehzahl ergeben sich über einen Umrechnungsfaktor^b:

$$n = b S_n \quad (9)$$

$$b = \frac{2 \text{ min}^{-1}}{\text{Skt}} = \frac{1/30 \text{ s}^{-1}}{\text{Skt}}$$

Entsprechend beträgt die maximale Drehzahl $n_{\max} = 200 \text{ min}^{-1}$. Für den Zusammenhang zwischen Drehzahl und Scherrate gilt:

$$\dot{\gamma} = f_{\dot{\gamma}} n = \frac{1}{2\pi} f_{\dot{\gamma}} \omega \quad (10)$$

Der Proportionalitätsfaktor $f_{\dot{\gamma}}$ wird durch die Messgeometrie bestimmt. Für Zylindergeometrien berechnet er sich nach²⁴:

$$f_{\dot{\gamma}} = 2\pi \frac{2R^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (11)$$

$$R = R_a \text{ (Definition des Herstellers)}^c$$

^a Bezeichnung des Herstellers: %D anstatt S_n (D : Scherrate). Da die Anzeige messgeometrieunabhängig ist, stellt sie jedoch zunächst eine Drehzahl bzw. Winkelgeschwindigkeit dar.

^b Mündliche Angabe des Herstellers, experimentell überprüft.

^c Wie der Schubspannungsfaktor f_{σ} ist auch der Scherratenfaktor $f_{\dot{\gamma}}$ von der Position im Spalt abhängig²⁴. Mit der Wahl $R = R_a$ ergibt sich der Maximalwert, der am Innenzylinder gilt (entsprechend der Definition des Schubspannungsfaktors, Gl. (3)).

Die beiden Faktoren b und $f_{\dot{\gamma}}$ werden zusammengefasst zu einem Faktor M , der vom Hersteller verwendet wird:

$$M = b f_{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

$$\dot{\gamma} = M n \quad (13)$$

Mit den Gll. (9), (11) und (12) lassen sich für die neu angefertigten Messgeometrien ER1 und ER2 die Scherratenfaktoren M ermitteln:

$$M = \frac{\pi}{7,5} \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (14)$$

$$[M] = \text{s}^{-1} / \text{Skt}$$

Die Geometriefaktoren A bzw. M für die selbst gefertigten sowie die übrigen verwendeten Messgeometrien sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Zylindergeometrien für das Viskosimeter Haake CV 100: Originalgeometrien²⁵ und Eigenanfertigungen für die Elektrorheologie

Innen- zylinder	Mess- becher	R_a/mm	R_i/mm	L/mm	$A / (\text{Pa}/\text{Skt})$	$M / (\text{s}^{-1}/\text{Skt})$	Material
ZA 15	Z 15	7,5	6,955	10,8	3	3	Edelstahl
ZB 30	Z 30	15	14,68	24,1	0,3	10	Edelstahl
ER1	Z 15	7,5	6,95	12,2	2,65	2,96	Delrin/Messing
ER2	Z 15	7,5	6,97	18,1	1,78	3,07	Delrin/Edelstahl

3.3 Elektrorheologische Messanordnung

Das Viskosimeter CV100 wurde für elektrorheologische Messungen leicht modifiziert. Die Anforderungen an Rotationsviskosimeter für elektrorheologische Messungen sind bereits in speziellen Veröffentlichungen beschrieben^{26,27}.

Für elektrorheologische Messungen wurden ausschließlich die zwei Zylindergeometrien (Innenzylinder) ER1 und ER2 benutzt, die in der institutseigenen Werkstatt (ER2) bzw. in Eigenfertigung (ER1) als Drehkörper hergestellt worden sind; sie wurden zusammen mit dem Messbecher der Originalgeometrie Z 15 eingesetzt.

Die Innenzylinder (Abb. 2) bestehen im oberen Teil (Schaft) aus Delrin (Polyoxymethylen) und nur im unteren zylinderförmigen Teil aus Metall (im Gegensatz zu den vollständig aus Edelstahl gefertigten Originalgeometrien des Viskosimeter-Herstellers). Hierdurch ist der Messzylinder gegenüber dem Viskosimeter isoliert, so dass eine Hochspannung an den Innenzylinder gelegt werden kann.

Die vollständige Messanordnung ist in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellt. Die Spannungszuführung vom Hochspannung führenden Pol der Spannungsquelle erfolgt über eine einzelne dünne Kupferlitze über einen Steckkontakt, der von einer Bohrung im Innenzylinder aufgenommen wird. Durch den dünnen Zuleitungsdraht wird nur ein möglichst geringes Drehmoment auf den Drehkörper und damit den Drehmomentsensor übertragen. Der Messbecher befindet sich in einer zentrierten Messbecheraufnahme aus Aluminium, die wiederum elektrisch isoliert in dem geerdeten Viskosimetergehäuse angebracht ist. Der geerdete Pol der Spannungsquelle ist mit dem Messbecher verbunden. Die messtechnisch unkritische Zuleitung an den Messbecher geschieht über einen Kohle-Schleifkontakt an den Rand des Bechers.

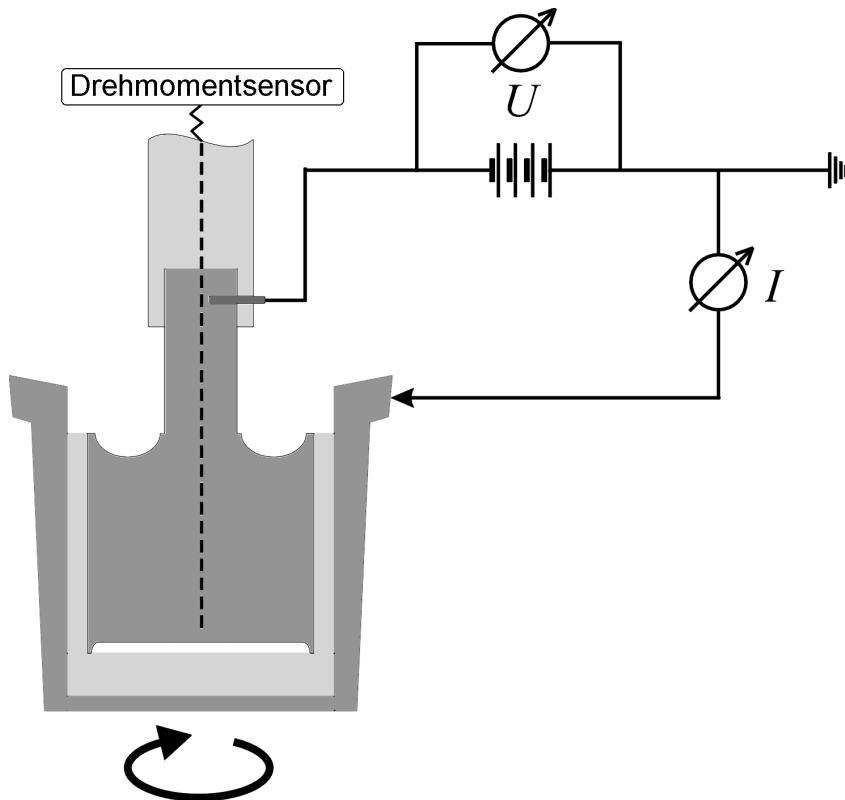


Abb. 3. Schaltplan der ER-Messanordnung.

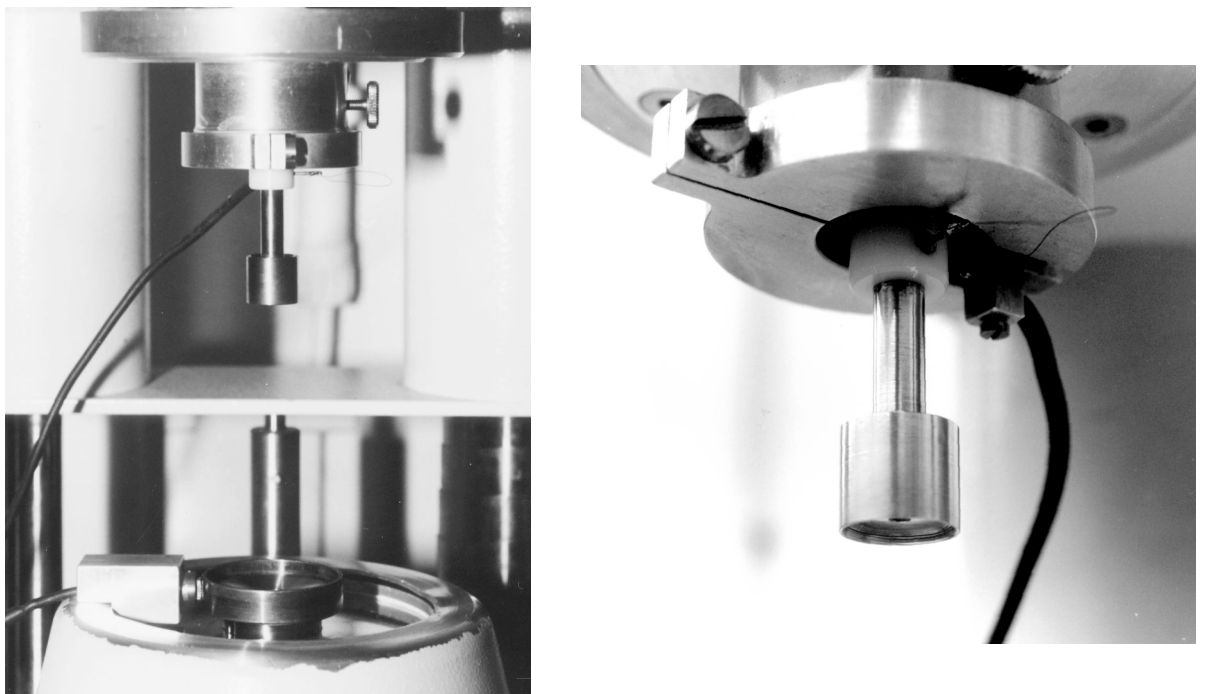


Abb. 4. Mit Messgeometrie ER1 eingerichtetes Viskosimeter (Ausschnitte).

Die beiden verwendeten Messgeometrien weisen bei nahezu identischem Durchmesser unterschiedliche Zylindermantellängen auf (Abb. 5). Die Verwendung unterschiedlich langer Zylinder bei elektrorheologischen Messungen wird in der Literatur vorgeschlagen, damit die Effekte von Streufeldern an den Zylinderkanten sowie der Einfluss der Bodenfläche berücksichtigt werden können²⁶.

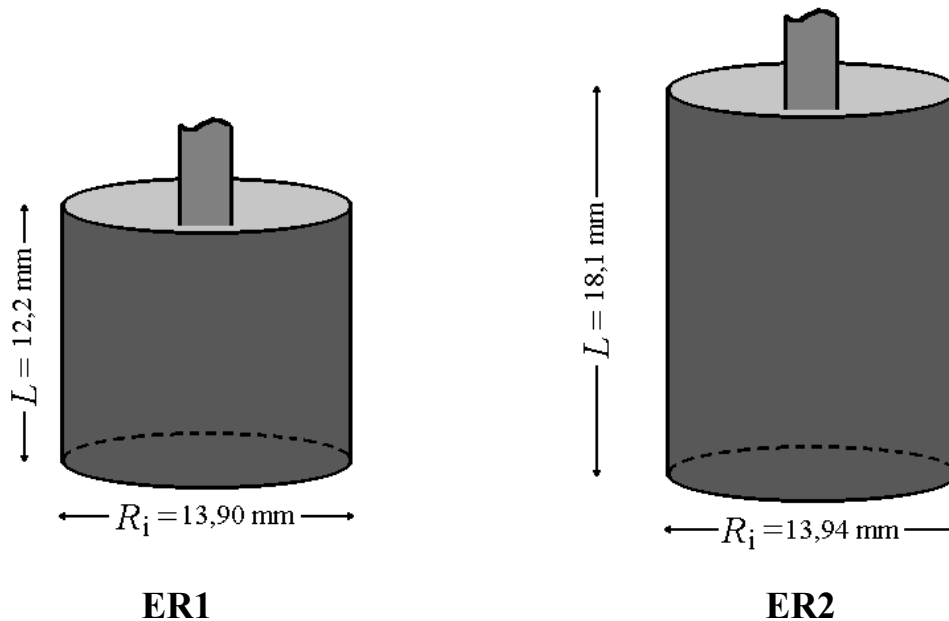


Abb. 5. Zylinder-Geometrien für elektrorheologische Messungen.

3.3.1 Hochspannungsquellen

Für die elektrorheologischen Messungen wurden unterschiedliche Spannungsgeneratoren für Gleich- bzw. Wechselspannung benutzt.

- Zur Erzeugung der Gleichspannung (d. c.) wurde ein kommerzieller Hochspannungsgenerator (PM 28B, Thorn Emi, UK) verwendet, der Spannungen im Bereich $U = 100 \dots 3000 \text{ V}$ und einen maximalen Strom $I \approx 3,6 \text{ mA}$ liefert (Geräte- und Personenschutz). Ein Pol (der +-Pol, wenn nicht anders vermerkt) ist standardmäßig geerdet. Für Spannungen unter 100 V wurden zwei in Reihe geschaltete Labornetzgeräte mit $U = 0 \dots 60 \text{ V}$ von δ -Elektronika (Zierikzee, Niederlande) benutzt.
- Für Wechselspannung (a. c.) wurde ein nach Abb. 6 beschalteter Hochspannungstransformator (Eigenbau) benutzt. Er wird auf der Primärseite von einem Regeltransformator mit einer Wechselspannung $0 \dots 250 \text{ V}$ versorgt; auf der Sekundärseite werden damit maximal 2800 V erzeugt. Der Regeltransformator wird an das

220 V-Netz angeschlossen. Die Hochspannung hat somit eine Frequenz von 50 Hz und ist sinusförmig.

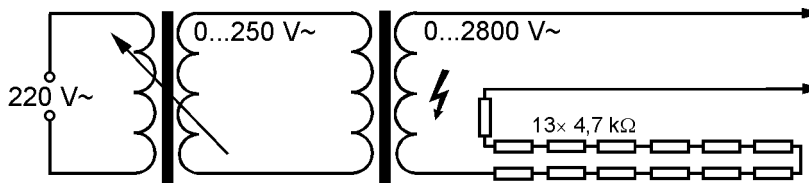


Abb. 6. Schaltplan für Wechselspannungsgenerator.

Zum Personenschutz wird der Ausgangsstrom durch mehrere in Reihe geschaltete Widerstände begrenzt. Der an diesen auftretende Spannungsabfall ist bei Stromstärken $I < 10 \mu\text{A}$ vernachlässigbar. Der Wechselspannungsgenerator besitzt in dieser Form den Nachteil, dass er eine unstabilisierte Wechselspannung liefert, die im zeitlichen Verlauf um mehrere Prozent schwankt. Die Spannung muss deshalb am Regeltransformator von Zeit zu Zeit nachgestellt werden.

3.3.2 Strommessung

Zur Messung kleiner Gleichströme wurde ein Nano-Amperemeter (480 Picoammeter, Keithley Instruments, Cleveland, USA) verwendet, das mehrere Messbereiche besitzt und in den empfindlichsten Bereichen Stromstärken bis $I \gtrsim 1 \text{ nA}$ misst. Bei dem experimentellen Aufbau nach Abb. 3 kann jedoch ein Störstrom durch das Amperemeter auftreten, auch wenn keine Spannung an der Messgeometrie anliegt: Dies geschieht, wenn Ladungen über die Messbecheraufnahme auf den Messbecher übertragen werden, die über das Amperemeter zur Erde abfließen. Der Strom fließt somit nicht durch die Probe. Die Quelle dieses Stroms sind nicht die elektrischen Installationen des Rheometers, sondern der Umwälzthermostat, da der Stromfluss erst nach dessen Einschalten auftritt. Der hierbei gemessene Stromfluss liegt in der Größenordnung von $1 \mu\text{A}$. Eine Möglichkeit, diesen Störstrom zu verhindern, besteht darin, auf die Erdung eines Pols der Hochspannungsquelle zu verzichten. Dies wurde aber aus Sicherheitsgründen unterlassen. Stattdessen ließ sich dieser Stromfluss bei ER-Experimenten, bei denen die Leitfähigkeit der Probe genau gemessen werden sollte, verhindern, indem der Messbecher gegen die Messbecheraufnahme mit einer Lage Teflon-Band isoliert wurde.

3.3.3 Messwerterfassung von Hochspannung und Strom

An das Steuergerät RC20, das im Wesentlichen ein AD/DA-Wandler darstellt, kann eine Spannung von $0...±10\text{ V}$ zur Übermittlung eines zusätzlichen analogen Messsignals angeschlossen werden. Der Anschluss erfolgt an die 15-polige Steckerleiste III, Analog-Eingang I2 (Pin 11 sowie Pin 9 (Masse))²⁸. Das zusätzliche Messsignal wird bei jedem Messpunkt gleichzeitig mit Scherrate, Schubspannung, Viskosität, Temperatur und Zeit aufgezeichnet. In der Software wird die Messgröße des Zusatzkanals definiert. Hierzu gehört auch die Eingabe eines Proportionalitätsfaktors zwischen Messgröße und Signalspannung, außerdem besteht die Möglichkeit einer Nullpunkt-korrektur. Als zusätzliches Messsignal wurde wahlweise der Wert der Hochspannung oder der Stromfluss aufgenommen.

Aufzeichnung der Hochspannung

Zur Erfassung der angelegten Hochspannung wurde diese entsprechend Abb. 7 durch einen Spannungsteiler reduziert und über einen Operationsverstärker (Typ 741) mit Verstärkungsfaktor ~ 1 an den Analogeingang des Rheocontrollers gelegt. Der nachgeschaltete Operationsverstärker dient hauptsächlich aufgrund der zwischengeschalteten Widerstände ($10 \times 100\text{ k}\Omega$) als zusätzlicher Schutz des Steuergeräts RC 20 vor der Hochspannung. Durch das Potentiometer ($250\text{ k}\Omega$) lässt sich zudem der Verstärkungsfaktor verändern.

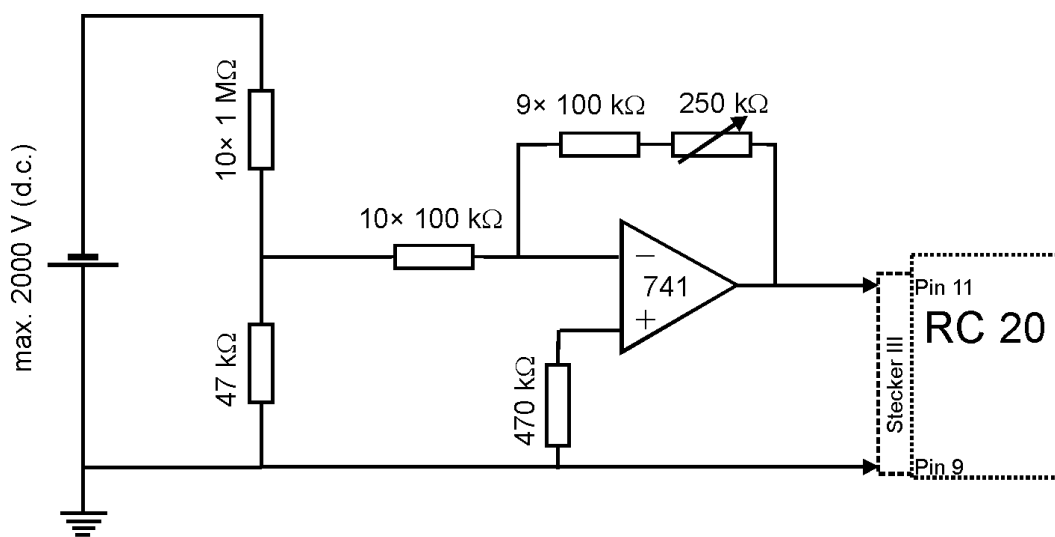


Abb. 7. Schaltplan von Spannungsteiler und Verstärker zur Aufzeichnung der angelegten Hochspannung (d. c.) (schematisch). Nicht eingezeichnet ist die Spannungsversorgung des Operationsverstärkers und dessen Beschaltung zur Kompensation der Offsetspannung (Nullpunktgleich).

Aufzeichnung des Stromflusses

Das in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Nano-Amperemeter (480 Picoammeter, Keithley Instruments) besitzt einen Analogausgang mit einer Spannung im Bereich $0... \pm 2$ V proportional zum gemessenen Stromfluss. Der Proportionalitätsfaktor ist abhängig vom verwendeten Messbereich. Der Analogausgang wurde direkt an den Eingang des Rheocontrollers angeschlossen.

3.3.4 Elektrostatische Anziehungskraft zwischen Messbecher und Innenzylinder

Bei elektrorheologischen Messungen mit hoher Feldstärke tritt sowohl mit als auch ohne Befüllung der Messgeometrie bereits bei Scherrate Null ein geringes Drehmoment auf den Innenzylinder auf. Dieses wird von der Kraftmessdose bei Einschalten der Spannung bei ruhendem Messbecher erfasst; es wird in dieser Arbeit $M_{\varepsilon,0}$ genannt. Dieses Drehmoment ist mit Probe größer als ohne, wobei es mit steigender Polarität der Probe zunimmt^a. Außerdem steigt der Wert von $M_{\varepsilon,0}$ bei dezentrierter Anordnung von Innenzylinder und Messbecher (Abb. 8). Dieses Störsignal kann bei niederviskosen Proben und niedrigen Scherraten die Größenordnung des viskosen Drehmoments erreichen und muss deshalb berücksichtigt werden.

Der Effekt, der ohne Probe auftritt, muss auf elektrostatische Kräfte zurückgeführt werden. (Mit Probe ist vermutlich dieselbe Ursache maßgeblich). Die Anordnung aus Messbecher und Innenzylinder stellt bei angelegter Spannung einen zylinderförmigen Kondensator dar, dessen entgegengesetzt geladenen Teile sich gegenseitig anziehen. Die Kapazität C dieses Zylinderkondensators ergibt sich zu²⁹:

$$C = 2\pi \varepsilon \varepsilon_0 \frac{L}{\ln(R_a / R_i)} \quad (15)$$

L : Zylinderlänge

R_a : Radius des Messbechers

R_i : Radius des Innenzylinders

Für die beiden verwendeten Zylindergeometrien ergibt sich ohne Befüllung $C_{ER1} = 0,9 \cdot 10^{-11}$ F bzw. $C_{ER2} = 1,4 \cdot 10^{-11}$ F.

Für die elektrostatische Anziehungskraft der Platten eines Plattenkondensators gilt³⁰:

^a Z. B. liefert eine Befüllung mit Decalin ein geringeres Signal als ein Gemisch aus Decalin und Tetrahydrofuran.

$$F = \frac{1}{2} Q E \quad (16)$$

Q : Plattenladung

Legt man dieselbe Beziehung für die Anziehungskraft zwischen Innenzylinder und Messbecher zugrunde, so ergibt sich mit $Q = C U$, $E \approx U / (R_a - R_i)$ und Gl. (15):

$$F \approx \frac{1}{2} C E^2 (R_a - R_i) \quad (17)$$

Danach führt z. B. im Fall der Messgeometrie ER1 eine Feldstärke von 1300 V/mm zu einer Anziehungskraft von 8 mN. Sind Messbecher und Innenzylinder völlig zylindersymmetrisch und befinden sich beide zentriert auf einer Achse, so ist diese Anziehungskraft radialsymmetrisch über den Umfang verteilt, und die resultierende Kraft zwischen Innenzylinder und Messbecher ist gleich Null.

Es ist jedoch im Experiment von einer nicht vollständig radialsymmetrischen Anordnung der Couette-Messgeometrie auszugehen. Die Problematik findet in der aktuellen Literatur kaum Erwähnung, sie ist aber bereits seit langem bekannt³¹: Wenn die Rotationsachsen von Innenzylinder und Messbecher nicht identisch, sondern parallel zueinander verschoben sind, dann führt dies zu einer resultierenden elektrostatischen Anziehungskraft auf den Innenzylinder an der Stelle mit dem geringsten Spaltabstand (Abb. 8, a)). Der Innenzylinder besitzt ein Widerlager in der Halterung an dessen Schaft, so dass diese Anziehungskraft ein Kippmoment erzeugt. Abhängig von der technischen Konstruktion der Halterung des Innenzylinders und des Kraftsensors wird dieses Kippmoment als ein Drehmoment registriert.

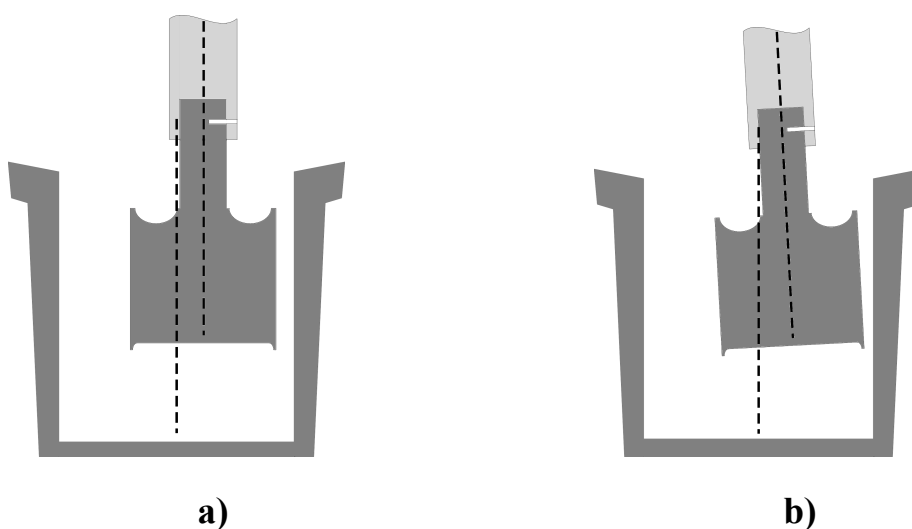


Abb. 8. Dezentrierte Messeinrichtung:
 a) Achsen von Messbecher und -zylinder verschieden, aber parallel
 b) Achsen von Messbecher und -zylinder windschief

Sind zudem die Achsen von Stator und Rotor nicht parallel, sondern windschief (Abb. 8, b)), so wirken abhängig von der relativen Lage von Messbecher und Innenzylinder während einer Umdrehung des Messbechers auch geringe Kräfte in tangentialer Richtung. Diese stellen ein Drehmoment dar, welches ebenfalls registriert wird.

Der Einfluss der Dezentrierung auf das Drehmomentsignal kann nicht genau berechnet werden. An dieser Stelle soll hier nur eine mögliche Größenordnung dieses Effekts abgeschätzt werden: Unter der Annahme, dass als resultierendes Drehmoment 1/100 der nach Gl. (17) berechneten Anziehungskraft (8 mN) in tangentialer Richtung am Innenzylinder angreift, ergibt sich ein elektrostatisches Drehmoment

$$M_{\varepsilon,0} = F_{\tan} R_i = 0,6 \mu\text{Nm}.$$

Dieser Wert liegt im Messbereich des Drehmomentsensors (s. Abschnitt 3.2.1).

In Übereinstimmung mit den oben angestellten Überlegungen wurde experimentell festgestellt, dass mit zunehmender Dezentrierung^a (ohne Probe) das Signal $M_{\varepsilon,0}$ ansteigt. Für die Geometrie ER1 (Spalt $g = 0,55$ mm) und eine angelegte Spannung von 1300 V ergaben sich für Dezentrierungen $g_{\max} - g_{\min} = 0,47$ mm bzw. 0,25 mm Drehmomentsignale $M_{\varepsilon,0}$ von 0,4 bzw. 0,1 μNm .

Bei Drehung (d. h. Änderung der Einbaulage) des Innenzylinders änderte sich dieses Signal stark, häufig wechselte dabei auch das Vorzeichen. Bei Drehung des Messbechers trat dagegen nur eine vergleichsweise geringe Änderung von $M_{\varepsilon,0}$ auf. Dies weist auf eine hauptsächlich durch die Konstruktion des Innenzylinders bedingte Asymmetrie hin. Bei allen elektrorheologischen Messungen wurde dieselbe Einbaulage der Innenzylinder gewählt^b. Hiermit ist zu erklären, weshalb immer das gleiche Vorzeichen von $M_{\varepsilon,0}$ bei Messungen mit demselben Messzylinder festzustellen war. Bei ER1 war dieses Vorzeichen positiv, bei ER2 negativ.

Nach Gl. 16 ist eine Abhängigkeit $M_{\varepsilon,0} \sim E^2$ zu erwarten. Dies lässt sich mit experimentellen Ergebnissen vergleichen. In Abb. 9 ist für die Messgeometrie ER1 bei festgehaltener Position und ohne Probe das Drehmomentsignal in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke doppeltlogarithmisch aufgetragen. Für die Steigung ergibt sich nahezu der Wert 2.

^a Die Dezentrierung wurde mit einer mechanischen Messuhr gemessen, die horizontal mit einer Stellschraube in einer geeigneten Halterung befestigt war. Die Halterung wird fest in den Messbecher eingesetzt, so dass sich die Messuhr etwa 10-20 mm oberhalb des Messbechers und in einem bestimmten Abstand zu dessen Mittelpunkt befindet. Mit dieser Anordnung kann die Änderung des horizontalen Abstands zur Mantelfläche des Messzylinders und damit dessen Dezentrierung durch langsame Rotation des Messbechers gemessen werden.

^b Sie ist erkennbar festgelegt durch die Position der Bohrung zur Aufnahme des Zuleitungsdrahts in Bezug zum Viskosimeter.

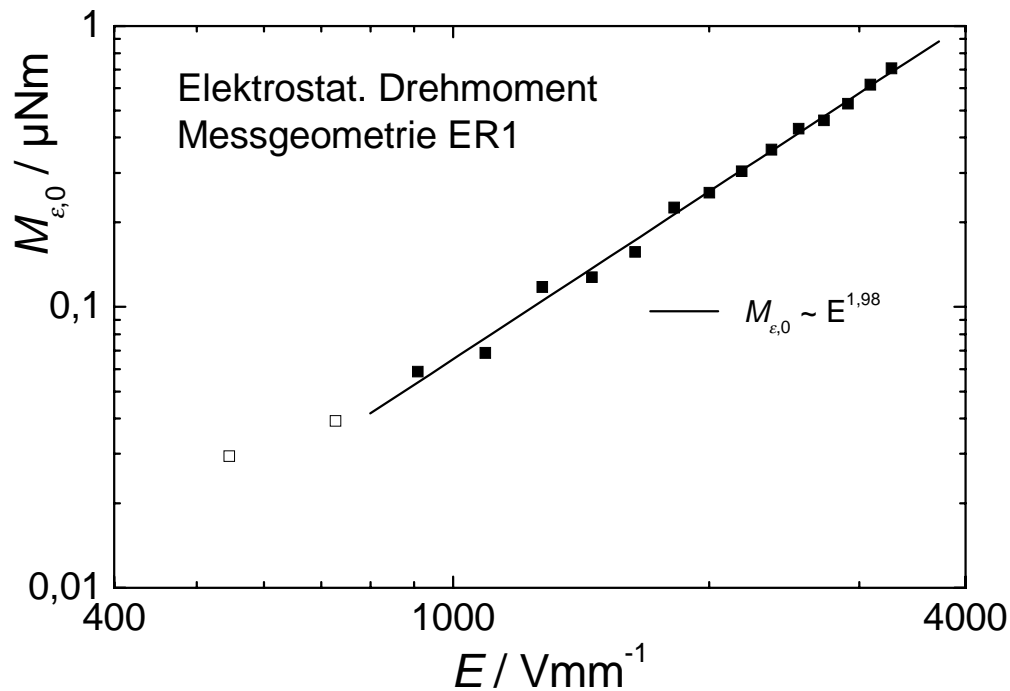


Abb. 9. Drehmomentsignal bei Anlegen des elektrischen Feldes (d. c.) an die Messgeometrie (ohne Probe), bei festgehaltener Position.

Das elektrostatische Drehmoment $M_{\epsilon,0}$ kann bei elektrorheologischen Messungen berücksichtigt und teilweise korrigiert werden, wenn das elektrische Feld bei Scherrate Null eingeschaltet wird. Der hierbei abgelesene und notierte Wert $M_{\epsilon,0}$ kann bei der späteren Auswertung von dem viskosen Drehmoment abgezogen werden. Bei dieser Vorgehensweise wird das elektrostatische Drehmoment jedoch nur annähernd korrigiert, weil das Drehmomentsignal von der Position des Messbechers abhängt. Eine solche Korrektur wurde deshalb nur durchgeführt, wenn das Störsignal $M_{\epsilon,0}$ kleiner als 10 % des viskosen Drehmoments war, ansonsten wurden die Messwerte verworfen.

Das stärkere Störsignal $M_{\epsilon,0}$, das bei Befüllung der Messgeometrie mit einer Probe gemessen wird, lässt sich elektrostatisch durch eine erhöhte Kapazität der Messeinrichtung und damit der Anziehungskraft nach Gl. (15) und (17) erklären. Es kann zusätzlich auch durch Leitfähigkeitsphänomene verursacht sein; auf diese Möglichkeit wird jedoch nicht näher eingegangen.

3.3.5 Temperaturmessung im Viskosimeter

Die Messbecheraufnahme und damit der Messbecher des Viskosimeters CV 100 werden durch ein Thermostatbad temperiert. Die Probertemperatur im Spalt des Viskosimeters kann jedoch (abhängig von der Differenz zwischen Bad- und Raumtemperatur)

von der Temperatur im Thermostaten um mehrere Grad Celsius abweichen. In den Fällen, in denen die Temperaturabhängigkeit der Viskosität genau bestimmt werden sollte, wurde deshalb die Temperatur direkt im Probenspalt gemessen.

Als Temperatursensor konnte kein Pt100-Fühler bei den ER-Messgeometrien bzw. der Geometrie ZA 15 eingesetzt werden, da die Spaltweite von ca. 0,5 mm für die übliche kompakte Bauform zu gering ist. Ein Folienfühler schied aufgrund der geringen Zylinderlänge aus. Benutzt wurde deshalb ein Thermistor (NTC-Widerstand aus Halbleitermaterial) der Fa. Sensor Scientific (Fairfield, NJ, USA), Typ S14A10325. Bezogen wurde er über die Fa. Wuntronic, München. Es handelt sich um einen sogenannten Small-Bead-Thermistor, dessen Abmessungen und Widerstand in Abb. 10 dargestellt sind.

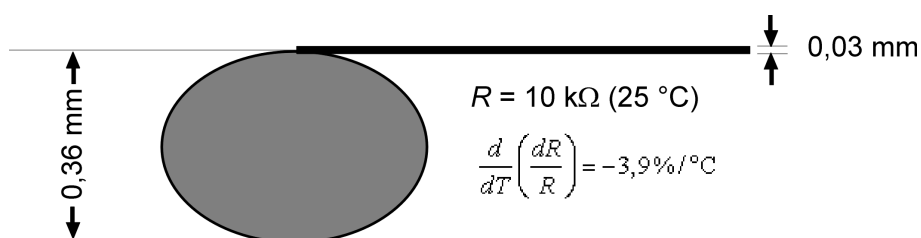


Abb. 10. Abmessungen und elektrische Daten des Thermistors S14A103-25.

Zur mechanischen Stabilisierung wurde der Thermistor auf einen dünnen Draht geklebt und erst danach mit Zuleitungen versehen. Zur Kalibrierung wurde mit Hilfe einer Messbrücke (Universal-Temperatur-Messgerät, Knauer, Berlin, s. Abb. 11) und einem Thermostatbad die genaue Abhängigkeit des elektrischen Widerstands R von der Temperatur bestimmt.

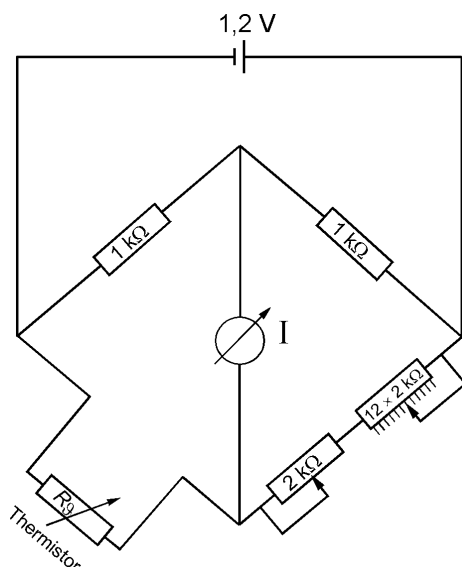


Abb. 11. Brückenschaltung zur Temperaturmessung mit Thermistor.

Ein Einfluss der elektrischen Verlustleistung des Thermistor (mögliche Erwärmung) auf die Messgenauigkeit kann in der verwendeten Brückenschaltung vernachlässigt werden: Bei einer Verringerung der Brückenspannung von 100 % (ca. 1,2 V) auf 10% ist nur eine sehr geringe Änderung des Widerstandsmesswerts zu beobachten.

Die Temperaturmessung der Probe im Spalt des Viskosimeters ist nur möglich, wenn es nicht rotiert, d. h. vor oder nach einer Viskositätsmessung.

3.4 Beobachtung des E -Feld-Einflusses unter einem Mikroskop

Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Proben wurde in einigen Fällen unter einem Durchlichtmikroskop (Olympus BX 50) beobachtet. Hierfür wurde ein gläserner Objektträger mit zwei Streifen aus Kupferfolie (Abmessungen / mm: ca. $24 \times 3 \times 0,1$) in einem Abstand von 1,5 mm beklebt (Abb. 12). Diese beiden Elektroden wurden mit ebenfalls aufgeklebten Lüsterklemmen verbunden, die zum Anschluss an die Spannungsquellen dienten.

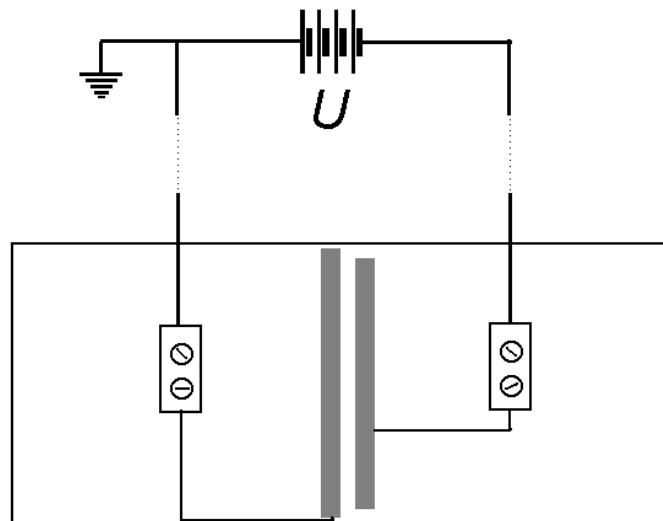


Abb. 12. Objektträger zur Beobachtung des E -Feld-Einflusses unter dem Mikroskop.

Die zu untersuchenden Proben wurden auf den Objektträger zwischen die Kupferstreifen aufgebracht, mit einem Deckglas abgedeckt und unter dem Mikroskop bei Vergrößerungen von 100, 200 und 500 sowohl ohne als auch mit angelegter Gleich- bzw. Wechselspannung beobachtet.

4 Elektorrheologie nematischer Flüssigkristalle

Flüssigkristalle werden aufgrund ihrer verschiedenen Ordnungszustände unterschieden: Die flüssigkristalline Phase mit der geringsten Ordnung ist die nematische Phase (Abkürzung N); in ihr existiert nur eine Orientierungsordnung, bei der die Moleküllängsachsen bevorzugt parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Molekülschwerpunkte sind dagegen völlig unregelmäßig verteilt. Andere flüssigkristalline Phasen besitzen dagegen noch eine Positionsordnung in wenigstens einer Dimension, so sind z. B. die Molekülschwerpunkte in smektischen Phasen in äquidistanten Ebenen angeordnet. Solche Phasen werden aufgrund weiterer Ordnungsmerkmale unterteilt (abgekürzt $S_A, S_B, \dots S_I$).

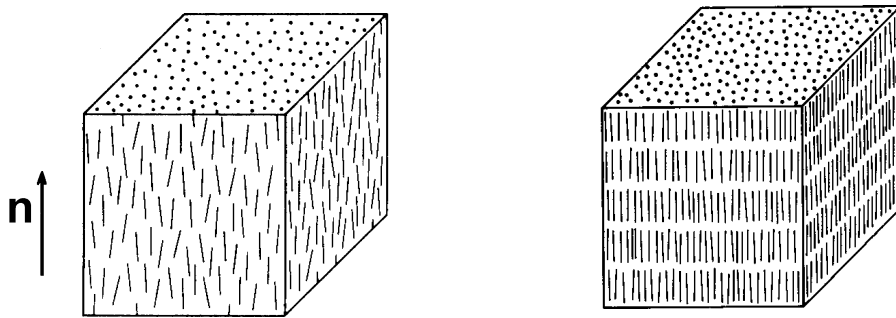


Abb. 13. Nematische bzw. smektische (S_A) Phase.

In dieser Arbeit wurden nur nematische Flüssigkristalle untersucht. Deren Vorzugsrichtung (Symmetrieachse) wird durch einen Einheitsvektor \mathbf{n} , den Direktor^a, gekennzeichnet. Die Güte der Parallelorientierung beschreibt der Ordnungsparameter S ³²,

$$S = \langle P_2(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \rangle \quad \text{bzw.} \quad S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle \quad (18)$$

$\langle \dots \rangle$: Mittelwert von allen Molekülen

P_2 : 2. Legendre-Polynom

\mathbf{u} : Orientierung eines Moleküls

ϑ : Winkel zwischen Moleküllängsachse und Direktor

Zur Mittelwertbildung darf nur ein Bereich mit einheitlicher Orientierung herangezogen werden.

Der Existenzbereich nematischer Phasen ist im Allgemeinen zu niedrigen Temperaturen hin durch die Ausbildung einer kristallinen Phase oder einer flüssigkristallinen

^a Vektorielle Größen sowie Tensoren sind fett geschrieben.

Phase höherer Ordnung sowie zu höheren Temperaturen durch eine isotrop flüssige Phase beschränkt.

4.1 Fließverhalten nematischer Flüssigkristalle: Einleitung

Die ausgeprägte Anisotropie der Viskosität von nematischen Flüssigkeiten tritt in Erscheinung, sobald der Direktor in bestimmte Richtungen - bezogen auf die Fließrichtung \mathbf{v} und den Geschwindigkeitsgradienten $\nabla\mathbf{v}$ - ausgerichtet wird^a. Eine solche Ausrichtung des Direktors kann durch Oberflächen, aufgrund einer Strömung sowie durch ein äußeres elektrisches Feld \mathbf{E} oder magnetisches Feld \mathbf{B} erfolgen.

Richtungen des Direktors unter Scherung: Koordinatensystem, Winkel

Zur eindeutigen Beschreibung der anisotropen Eigenschaften von Flüssigkristallen ist die Festlegung der verschiedenen vektoriellen Größen und Winkel in einem Koordinatensystem notwendig. Unter Scherung (bzw. Strömung) gibt es als ausgezeichnete Richtungen die Fließrichtung \mathbf{v} , den Geschwindigkeitsgradient $\nabla\mathbf{v}$ und die Richtung senkrecht zu \mathbf{v} und $\nabla\mathbf{v}$. In dieser Arbeit wird die x -Achse als Fließrichtung und die y -Achse als Richtung des Geschwindigkeitsgradienten definiert (Abb. 14). Die Ebene, die \mathbf{v} und $\nabla\mathbf{v}$ bilden, wird als Scherebene bezeichnet. Der Winkel, der die Projektion des Direktors auf die Scherebene mit der x -Achse einschließt, wird mit θ bezeichnet. Der Winkel, mit dem der Direktor \mathbf{n} aus der Scherebene in Richtung der z -Achse gedreht ist, wird ϕ genannt^b.

^a Im Allgemeinen kann der Geschwindigkeitsgradient nicht durch eine einzelne Richtung gekennzeichnet werden, weil \mathbf{v} selbst ein Vektor ist ($\nabla\mathbf{v}$ ist ein Tensor, Abschnitt 4.3.1). Weil in einfacher Scherströmung die Fließrichtung ortsunabhängig ist, braucht hier jedoch nur der Betrag von \mathbf{v} betrachtet werden. In diesem Fall vereinfacht sich $\nabla\mathbf{v}$ zu $\nabla v = \nabla v_x$. Als Gradient eines Skalars ist ∇v der in Abb. 14 dargestellte Vektor.

^b Diese Koordinaten- und Winkeldefinition ist in Übereinstimmung mit Larson³²; mit Hess³⁴ stimmt die Koordinatendefinition, aber nicht die Winkelbezeichnung überein. Andere Autoren verwenden häufig die z -Achse als Richtung von \mathbf{v} ^{44,33} oder ∇v ^{46,58}. Die hier verwendete Definition weicht von der üblichen Definition von Kugelkoordinaten ab. Sie ermöglicht jedoch einerseits die Verwendung der Gleichungen von Hess; andererseits wird mit θ als Winkel in der Scherebene die in der Literatur überwiegende Bezeichnung gewählt.

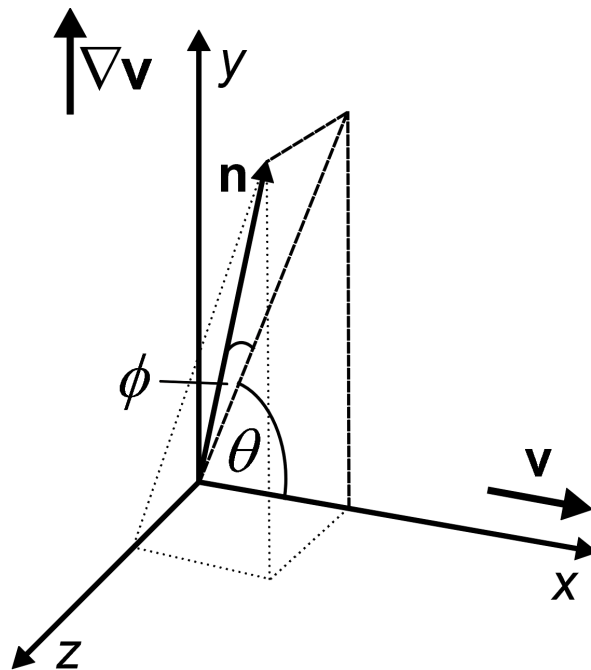


Abb. 14. Definition eines kartesischen Koordinatensystems bei Scherung in Bezug auf \mathbf{v} , $\nabla\mathbf{v}$ und \mathbf{n} .

Damit ergeben sich die Komponenten von \mathbf{n} zu

$$\begin{aligned}\mathbf{n} &= \delta_x n_x + \delta_y n_y + \delta_z n_z = (n_x, n_y, n_z) \\ &= (\cos\theta \cos\phi, \sin\theta \cos\phi, \sin\phi)\end{aligned}\quad (19)$$

$\delta_x, \delta_y, \delta_z$: Einheitsvektoren in x -, y - bzw. z -Richtung

4.2 Scherviskositäten

In Scherströmung lassen sich drei ausgezeichnete Ausrichtungen des Direktors gegenüber der Fließrichtung und dem Geschwindigkeitsgradienten unterscheiden. Die Viskositäten, die bei den entsprechenden Orientierungen gemessen werden, heißen Scher- oder Mięsowicz-Viskositäten η_1, η_2, η_3 und sind unabhängig voneinander. Um die jeweiligen Ausrichtungen zu erreichen, ist in der Regel ein orientierendes magnetisches (B -) oder elektrisches (E -) Feld notwendig.

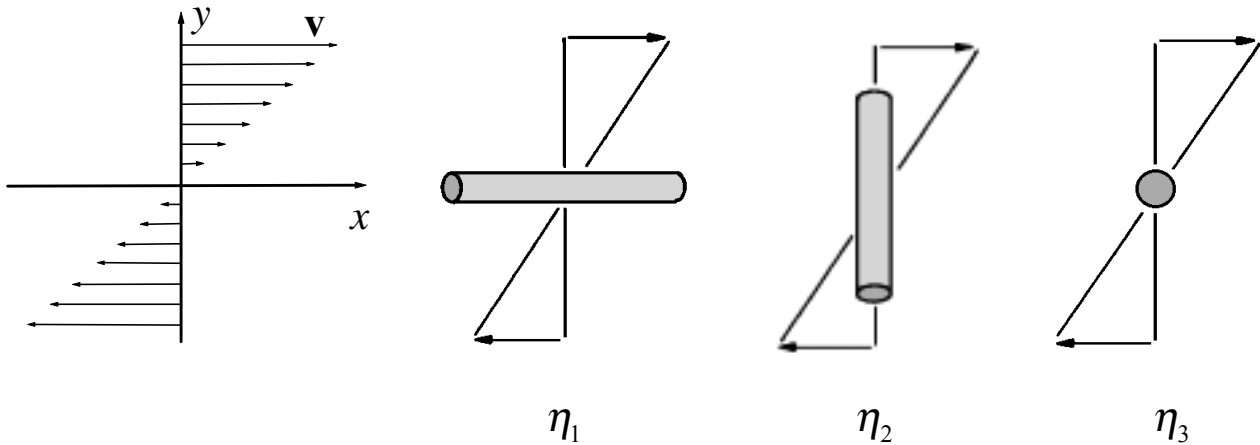


Abb. 15. Festgehaltene Direktororientierung:
Scherviskositäten (Mięsowicz-Viskositäten)^a

$$\begin{aligned}
 \eta_1 &: \mathbf{n} \parallel \mathbf{v} \\
 \eta_2 &: \mathbf{n} \parallel \nabla \mathbf{v} \\
 \eta_3 &: \mathbf{n} \perp \mathbf{v} \text{ und } \mathbf{n} \perp \nabla \mathbf{v}
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

η_1 und η_2 unterscheiden sich bei niedermolekularen Flüssigkristallen ungefähr um den Faktor³⁴ 5 bis 10. Durch Veränderung der Ausrichtung des Direktors im Scherfeld lässt sich somit die Viskosität erheblich beeinflussen. Dies ist die Grundlage der Elektorrheologie nematischer Flüssigkristalle, bei der die Direktorausrichtung durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst wird. Zunächst soll jedoch das rheologische Verhalten von Nematen ohne orientierendes Feld beschrieben werden.

4.3 Theorie des hydrodynamischen Verhaltens von Nematen

Die Beschreibung des Fließverhaltens von Nematen ist komplizierter als die von isotropen Flüssigkeiten, weil die Viskosität von der Ausrichtung des Direktors in Bezug auf die Fließrichtung und den Geschwindigkeitsgradienten bestimmt wird. Außerdem kann zusätzlich zu Translationsbewegungen eine Rotation der Ausrichtungsachse auftreten, weil auf sie in Scherströmungen im Allgemeinen ein Drehmoment ausgeübt wird. Eine Strömung beeinflusst daher in der Regel die Ausrichtung des Direktors.

Zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens anisotroper Materialien müssen sowohl der Geschwindigkeitsgradient $\nabla \mathbf{v}$ als auch die Spannung $\boldsymbol{\sigma}$ in ihrer Eigenschaft als Tensoren betrachtet werden.

^a Die Indizierung der Viskositätskoeffizienten η_1 und η_2 ist in der Literatur nicht einheitlich.

4.3.1 Geschwindigkeitsgradient, Spannungstensor, Fließgesetze

Die in diesem Abschnitt dargestellte Theorie ist ausführlicher den Lehrbüchern für Rheologie und Theoretische Mechanik zu entnehmen^{35,36}.

Geschwindigkeitsgradient

Sowohl der Gradient ∇ als auch die Geschwindigkeit \mathbf{v} sind Vektoren mit 3 Komponenten für die jeweiligen Raumrichtungen:

$$\nabla = \delta_x \frac{\partial}{\partial x} + \delta_y \frac{\partial}{\partial y} + \delta_z \frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (21)$$

$$\mathbf{v} = \delta_x v_x + \delta_y v_y + \delta_z v_z = (v_x, v_y, v_z) \quad (22)$$

Das dyadische Produkt (Tensorprodukt) dieser Vektoren ist der Tensor $\nabla \mathbf{v}$ mit neun Komponenten, die jeweils die Änderung einer Geschwindigkeitskomponente in einer Raumrichtung angeben.

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{v} = & \delta_x \delta_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \delta_x \delta_y \frac{\partial v_y}{\partial x} + \delta_x \delta_z \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ & + \delta_y \delta_x \frac{\partial v_x}{\partial y} + \delta_y \delta_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + \delta_y \delta_z \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ & + \delta_z \delta_x \frac{\partial v_x}{\partial z} + \delta_z \delta_y \frac{\partial v_y}{\partial z} + \delta_z \delta_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & \frac{\partial v_y}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial_x v_x & \partial_x v_y & \partial_x v_z \\ \partial_y v_x & \partial_y v_y & \partial_y v_z \\ \partial_z v_x & \partial_z v_y & \partial_z v_z \end{pmatrix} \quad (23)$$

$\delta_\nu \delta_\mu$: Dyadisches Produkt der Einheitsvektoren, $\nu, \mu = x, y, z$

Die vollständige Schreibweise in Gl. (23) links, mit den Paaren von Einheitsvektoren (Dyaden), lässt die Zuordnung der Tensorkomponenten zu den beiden Vektoren erkennen: Der erste bzw. zweite Einheitsvektor gibt die Richtung der Gradienten- bzw. der Geschwindigkeitskomponente an. Sowohl bei den Vektoren (Gll. (21), (22)) als auch bei den Tensoren werden die Einheitsvektoren meistens weggelassen. Bei der Schreibweise rechts wird zur Kennzeichnung der partiellen Ortsableitungen nur die jeweilige Ortskoordinate als Index an das Ableitungssymbol „ ∂ “ angehängt. Eine weitere vereinfachte Schreibweise für Tensoren ergibt sich aus der Summenschreibweise in Gl. (23) durch Weglassen von Summensymbolen und Einheitsvektoren:

$$\nabla \mathbf{v} = \sum_\nu \sum_\mu \delta_\nu \delta_\mu \partial_\nu v_\mu = \partial_\nu v_\mu \quad (24)$$

$\nu, \mu = x, y, z$

Das Punktprodukt^a einer beliebigen Ortsänderung $d\mathbf{r}$ mit dem Tensor $\nabla\mathbf{v}$ liefert die Geschwindigkeitsänderung $d\mathbf{v}$:

$$d\mathbf{v} = d\mathbf{r} \cdot \nabla\mathbf{v} \quad (25)$$

$$d\mathbf{r} = \delta_x dx + \delta_y dy + \delta_z dz = (dx, dy, dz)$$

In dem Fall einer einfachen Scherung mit der in dieser Arbeit verwendeten Koordinatendefinition (Abb. 14) ist nur eine Komponente von $\nabla\mathbf{v}$ von Null verschieden:

$$\nabla\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$\text{mit } \dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$$

Der Geschwindigkeitsgradient-Tensor der Scherung ist unsymmetrisch; er lässt sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil trennen:

$$\nabla\mathbf{v} = \mathbf{D} + \boldsymbol{\omega} \quad (27)$$

$$\mathbf{D} \equiv \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^T) \quad (28)$$

$$\boldsymbol{\omega} \equiv \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{v} - (\nabla\mathbf{v})^T) \quad (29)$$

\mathbf{D} : Tensor der Deformationsgeschwindigkeit

$\boldsymbol{\omega}$: Tensor der Rotationsgeschwindigkeit

$(\nabla\mathbf{v})^T$: Transponierter Tensor des Geschwindigkeitsgradienten

\mathbf{D} ist der symmetrische Teil von $\nabla\mathbf{v}$ und beschreibt die Geschwindigkeit der reinen Deformation, während $\boldsymbol{\omega}$ antisymmetrisch ist und eine Rotationsgeschwindigkeit darstellt. Im konkreten Beispiel führt dies zu:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (31)$$

^a Das Punktprodukt eines Vektors mit einem Tensor entspricht dem Skalarprodukt zweier Vektoren.

Die Darstellung der jeweiligen Tensoren durch Stromlinien in Abb. 16 veranschaulicht, dass eine einfache Scherbewegung als Kombination aus einer Rotation und einer Deformation verstanden werden kann.

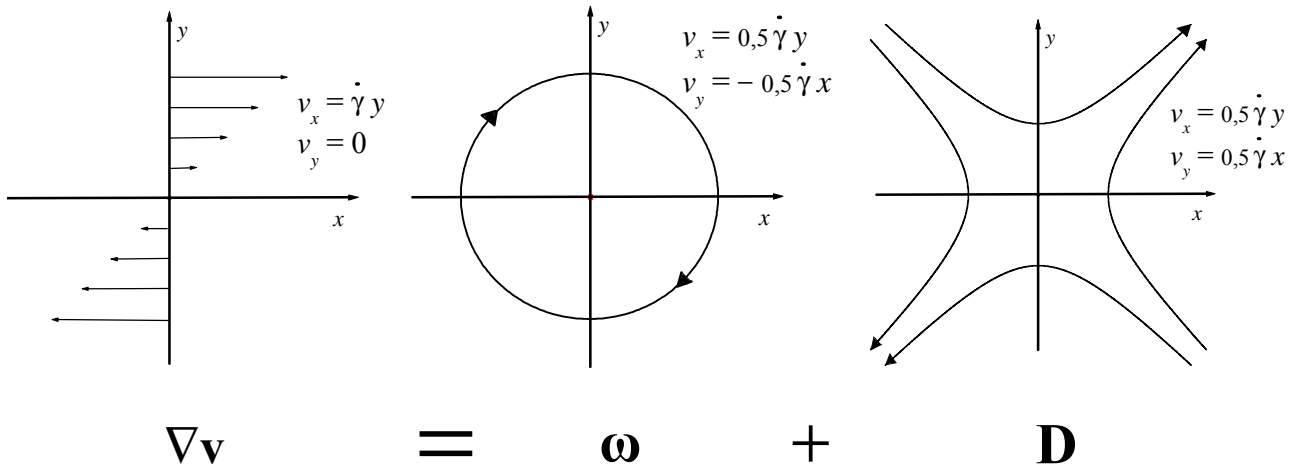


Abb. 16. Rotations- und Deformationsanteil einer Scherung.

Spannungstensor, Schubspannung

Der Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ ergibt sich aus dem Spannungsvektor^a $\vec{\sigma}_N = \frac{d\mathbf{F}}{dA}$, d. h. der Kraft, die pro Flächeneinheit auf eine Fläche wirkt, und dem Einheitsvektor in Richtung der Flächennormalen \mathbf{N} , als Tensorprodukt beider Vektoren:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{N} \vec{\sigma}_N \tag{32}$$

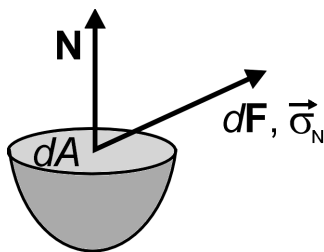


Abb. 17. Definition von Kraft-, Spannungs- und Flächenvektor.

Umgekehrt ergibt sich als Punktprodukt des Normalenvektors einer beliebigen Fläche mit dem Spannungstensor die Spannung, die auf diese Fläche wirkt:

^a Der Spannungsvektor ist hier zur Unterscheidung vom Spannungstensor mit einem Pfeil gekennzeichnet.

$$\bar{\sigma}_N = \mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (33)$$

Für den Spannungstensor sind die folgenden vereinfachenden Schreibweisen gebräuchlich:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \sigma_{\nu\mu} \quad (34)$$

Der erste Index der Komponenten des Spannungstensors in Gl. (34) stellt die Richtung der Fläche, der zweite die der Kraft dar.

Fließgesetze

Der Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor^a $\boldsymbol{\sigma}$ und dem Geschwindigkeitsgradient $\nabla \mathbf{v}$ wird durch ein materialabhängiges Fließgesetz gegeben. Für isotrope Newtonsche Flüssigkeiten gilt nicht die einfache Beziehung $\boldsymbol{\sigma} = \eta \nabla \mathbf{v}$, sondern:

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right) = 2 \eta \mathbf{D} \quad (35a)$$

Der Spannungstensor hängt somit nur von dem Deformations- und nicht von dem Rotationsanteil der Scherbewegung ab. Es ist vorteilhaft, die Tensoren in der Komponentenschreibweise darzustellen:

$$\sigma_{\nu\mu} = \eta \left(\frac{\partial v_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial v_\nu}{\partial x_\mu} \right) \text{ bzw. } \sigma_{\nu\mu} = \eta \left(\partial_\nu v_\mu + \partial_\mu v_\nu \right) \quad (35b)$$

Für solche Gleichungen gilt die Einsteinsche Summenkonvention³⁷: Tritt ein Index in den Ausdrücken einer Gleichung nur einmal auf, so bedeutet dies, dass die Gleichung für alle Werte (Koordinaten) gilt, die der Index durchlaufen kann (hier $\nu, \mu = x, y, z$). Kommt dagegen in einem Term ein Index mehrfach vor, so wird der Ausdruck über alle vorgesehenen Werte dieses Index summiert.

Mit Gl. (26) (bzw. Gl. (30)) vereinfacht sich Gl. (35) zu:

^a Es wird hier nicht unterschieden zwischen dem Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ und dem zähen (viskosen) Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}'$, bei dem der hydrostatische Druck p abgezogen ist: $\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} - (-p)\delta_{\nu\mu}$. Im Folgenden wird zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens grundsätzlich $\boldsymbol{\sigma}'$ verwendet, da ein hydrostatischer Druck auf inkompressible Materialien keine Auswirkungen hat. Jedoch wird der Apostroph weggelassen.

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (36)$$

Es treten somit unter Scherung zwei Schubspannungen $\sigma_{yx} = \sigma_{xy} = \eta \dot{\gamma}$ auf. Der Spannungstensor in Gl. (36) ist symmetrisch, da der Rotationsanteil $\boldsymbol{\omega}$ der Scherbewegung $\nabla \mathbf{v}$ keinen Beitrag zu $\boldsymbol{\sigma}$ liefert und dieser somit nur von dem symmetrischen Tensor der Deformationsrate \mathbf{D} abhängt.

Asymmetrische Spannungstensoren treten jedoch z. B. bei der Scherung von Nematen auf. Allgemein stellen asymmetrische Spannungen ein Drehmoment dar (Abb. 18):

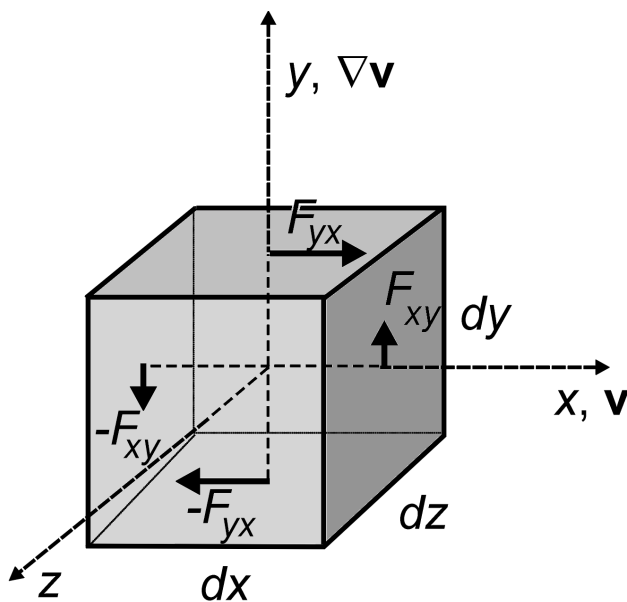


Abb. 18. Drehmoment auf ein Volumenelement aufgrund der Asymmetrie der angreifenden Schubspannungen

Das auf eine Volumeneinheit bezogene Drehmoment Γ in z -Richtung ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \Gamma_z &= \frac{1}{V} \cdot 2 \left(F_{xy} \frac{dx}{2} - F_{yx} \frac{dy}{2} \right) = \frac{1}{dx dy dz} \cdot (\sigma_{xy} (dy dz) dx - \sigma_{yx} (dx dz) dy) \\ &= \sigma_{xy} - \sigma_{yx} \end{aligned} \quad (37)$$

Die Drehmomente auf die Vorzugsachse von Nematen bewirken eine Änderung der Ausrichtung, sie sind deshalb für die Beschreibung des Fließverhaltens von besonderer Bedeutung.

4.3.2 Leslie-Ericksen-Theorie

Bei nematischen Flüssigkristallen hängt der Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ außer vom Geschwindigkeitsgradienten $\nabla \mathbf{v}$ auch von dem Direktor \mathbf{n} ab. Einerseits sind bei den verschiedenen Ausrichtungen unterschiedliche Viskositätskoeffizienten wirksam. Andererseits führt der Rotationsanteil der Scherbewegung im Allgemeinen zur einer Änderung der Direktorausrichtung \mathbf{n} und somit zu einer veränderten Viskosität.

Der allgemeine Zusammenhang von \mathbf{n} mit den einzelnen Komponenten $\sigma_{\nu\mu}$ und $\partial_\nu v_\mu$ bei Nematen wurde erstmals von Ericksen^{38,39} und Leslie^{40,41,42} in einer nach ihnen benannten hydrodynamischen Theorie beschrieben. Hierbei werden die Flüssigkristalle makroskopisch als kontinuierliches Medium angesehen (Kontinuierliche Mechanik): Bei der Beschreibung des dynamischen Verhaltens eines bestimmten Flüssigkeitselements wird dieses als ein kleines Volumen innerhalb der Flüssigkeit mit einheitlichen physikalischen Eigenschaften angesehen; die Abmessungen dieses Volumenelements müssen jedoch immer so groß sein, dass es eine große Zahl von Molekülen enthält. In diesen makroskopischen Theorien wird der Orientierungsgrad S des Direktors als von der Strömung unabhängig angesehen⁴³.

Bei der am häufigsten verwendeten Beschreibung des hydrodynamischen Verhaltens nach Leslie werden in den Grundgleichungen 6 Koeffizienten α_i und anstelle des Geschwindigkeitsgradienten $\nabla \mathbf{v}$ dessen symmetrischer Teil, der Tensor der Deformationsrate \mathbf{D} , verwendet. Im Folgenden wird jedoch der anschaulicheren Darstellung nach Vertogen und de Jeu⁴⁴ gefolgt, die $\boldsymbol{\sigma}$ basierend auf $\nabla \mathbf{v}$ beschreibt:

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu\mu} = & \eta_{\text{isotr}} (\partial_\nu v_\mu + \partial_\mu v_\nu) + \xi_1 n_\nu (n_\lambda \partial_\lambda v_\mu - \dot{n}_\mu) + \xi_2 n_\mu (n_\lambda \partial_\nu v_\lambda + \dot{n}_\nu) \\ & + \xi_3 n_\mu (n_\lambda \partial_\lambda v_\nu - \dot{n}_\nu) + \xi_3 n_\nu (n_\lambda \partial_\mu v_\lambda + \dot{n}_\mu) + \xi_4 n_\nu n_\mu n_\lambda n_\kappa \partial_\lambda v_\kappa \end{aligned} \quad (38)$$

$\eta_{\text{isotr}}, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$: unabhängige Viskositätskoeffizienten

Gl. (38) gibt für beliebige Geschwindigkeitsgradienten und Direktororientierungen den Spannungstensor mit Hilfe der 5 unabhängigen Koeffizienten $\eta_{\text{isotr}}, \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ an^a, welche die Dimension einer Viskosität besitzen. Von diesen stellt η_{isotr} im Unterschied zu den ξ_i einen isotropen Anteil dar, der vom Direktor unabhängig ist. Der Zusammenhang dieser 5 Koeffizienten mit den Scherviskositäten η_1, η_2 und η_3 lässt sich für stationäre Direktororientierungen ($\dot{\mathbf{n}} = 0$) in Richtung der Hauptachsen x, y , bzw. z angeben.

^a Die Koeffizienten α_i und der Satz aus η_{isotr} bzw. ξ_i lassen sich durch lineare Beziehungen ineinander umrechnen (Tab. 2).

4.3.3 Festgehaltener Direktor in Scherströmung: Scherviskositäten

Im Folgenden werden die Komponenten von $\boldsymbol{\sigma}$ für Scherströmung mit der Bedingung angegeben, dass der Direktor \mathbf{n} in der Scherebene liegt: $\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0)^a$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} = & \eta_{\text{isotr}} \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \xi_1 \dot{\gamma} \begin{pmatrix} n_x n_y & 0 & 0 \\ n_y^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \xi_2 \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ n_x^2 & n_x n_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & + \xi_3 \dot{\gamma} \begin{pmatrix} n_x n_y & 1 & 0 \\ 0 & n_x n_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \xi_4 \dot{\gamma} \begin{pmatrix} n_x^3 n_y & n_x^2 n_y^2 & 0 \\ n_x^2 n_y^2 & n_x n_y^3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (39)$$

Mit Gl. (19) können die Direktor-Komponenten ersetzt werden ($n_x = \cos \theta$, $n_y = \sin \theta$):

$$\frac{\sigma_{yx}}{\dot{\gamma}} = \eta = \eta_{\text{isotr}} + \xi_1 \sin^2 \theta + \xi_2 \cos^2 \theta + \xi_4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad (40)$$

Aus den Gll. (39) und (40) lässt sich der Zusammenhang der verschiedenen hydrodynamischen Koeffizienten ξ_i mit den Mięsowicz-Viskositäten η_i bei den entsprechenden ausgezeichneten Orientierungen ablesen:

- η_1 : Der Direktor ist parallel zur Fließrichtung orientiert ($\theta = 0$):

$$\eta_1 = \eta_{\text{isotr}} + \xi_2 \quad (41)$$

- η_2 : Der Direktor liegt in der Scherebene ($\phi = 0$) bei $\theta = 90^\circ$, d. h. der Direktor steht senkrecht zur Fließrichtung und parallel zum Geschwindigkeitsgradienten:

$$\eta_2 = \eta_{\text{isotr}} + \xi_1 \quad (42)$$

Von Bedeutung ist außerdem die Differenz von η_1 und η_2 , die mit γ_2 bezeichnet wird:

$$\gamma_2 \equiv \eta_1 - \eta_2 = \xi_2 - \xi_1 \quad (43)$$

- η_3 : Der Direktor steht senkrecht zu \mathbf{v} und ∇v ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 90^\circ$):

$$\eta_3 = \eta_{\text{isotr}} \quad (44)$$

^a Es kann gezeigt werden, dass in Scherströmung die Lage des Direktors in der Scherebene stabil ist. Bei $\phi \neq 0$ bewegt sich der Direktor in die Scherebene³².

- Der übriggebliebene Viskositätskoeffizient ξ_4 liefert bei Scherströmung den größten Beitrag bei einer Direktorausrichtung von $\theta = 45^\circ$ in der Scherebene. Mit $\sin 45^\circ = \cos 45^\circ = \sqrt{0,5}$ ergibt sich aus Gl. (40)

$$\eta_{45^\circ} = \eta_{\text{isotr}} + \frac{1}{2}(\xi_1 + \xi_2) + \frac{1}{4}\xi_4 \quad (45)$$

Mit

$$\eta_{12} \equiv \xi_4 \quad (46)$$

η_{12} : Helfrich-Viskosität

und den Beziehungen für die Mięsowicz-Viskositäten folgt:

$$\eta_{45^\circ} = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) + \frac{1}{4}\eta_{12} \quad (47)$$

Durch Vergleich der Gl. (38), (39) und (40) kann man erkennen, dass in Scherströmung der Beitrag des Terms mit ξ_4 zu $\sigma_{\nu\mu}$ durch die verschiedenen Komponenten $n_x = \cos\theta$ bzw. $n_y = \sin\theta$ reduziert wird: Das Produkt von n_x und n_y ist für alle Winkel θ kleiner Eins. Die Helfrich-Viskosität η_{12} liefert dagegen in Dehnströmungen höhere Beiträge zum Spannungstensor, da hier die beiden Indizes des Geschwindigkeitsgradienten identisch sind. Der maximale Beitrag wird erreicht, wenn auch die Richtung des Direktors \mathbf{n} mit der von \mathbf{v} und $\nabla\mathbf{v}$ übereinstimmen. Somit kann η_{12} anschaulich als Viskositätskoeffizient für Dehnströmungen in Richtung der Vorzugsorientierung aufgefasst werden (Abb. 19).

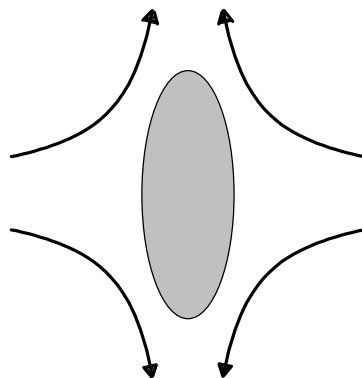


Abb. 19. Veranschaulichung der Helfrich-Viskosität η_{12} als Viskositätskoeffizient in Dehnströmungen⁴⁵.

In Scherströmung und bei Ausrichtung des Direktors in der Scherebene ergibt sich der Zusammenhang zwischen Ausrichtungswinkel θ und der Viskosität η (Gl. (40)) bei

Verwendung der Mięsowicz-Viskositäten (Gll. (41), (42)) sowie der Helfrich-Viskosität und Gl. (46)) wie folgt:

$$\eta = \eta_1 \cos^2 \theta + \eta_2 \sin^2 \theta + \eta_{12} \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad (48)$$

Die Berücksichtigung der trigonometrischen Beziehungen

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\theta, \quad \sin^2 \theta = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2\theta \quad (49)$$

führt zu der Auswertegleichung mit $\cos 2\theta$ als einzigem Ausdruck der Winkelabhängigkeit:

$$\eta = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) + \frac{1}{2}(\eta_1 - \eta_2) \cos 2\theta + \frac{1}{4} \eta_{12} (1 - \cos^2 2\theta) \quad (50)$$

Diese Gleichung gibt auf der Basis von Viskositätskoeffizienten, die für eine bestimmte Substanz und Temperatur konstant sind, die Abhängigkeit der Scherviskosität von dem Ausrichtungswinkel θ an.

4.3.4 Bewegung des Direktors unter Scherung: Strömungsausrichtung

Eine Scherbewegung führt im Allgemeinen zu einer Änderung der Ausrichtung des Direktors (d. h. $\dot{\mathbf{n}} \neq 0$ in Gl. (38)). Dies ist der Fall, wenn auf ein Volumenelement ein Drehmoment pro Volumeneinheit $\Gamma \neq 0$ wirkt.

Die Berechnung des viskosen Drehmoments $\Gamma_{v,z} = \sigma_{xy} - \sigma_{yx}$ in Scherströmung nach Gl. (38) ist in Anhang A durchgeführt für den Fall, dass sich der Direktor in der Scherebene befindet:

$$\Gamma_{v,z} = - \left(\gamma_1 \frac{d\theta}{dt} + \frac{1}{2} \dot{\gamma} (\gamma_1 + \gamma_2 \cos 2\theta) \right) \quad (51)$$

mit der Abkürzung:

$$\gamma_1 = \xi_1 + \xi_2 - 2\xi_3 \quad (52)$$

Das negative Vorzeichen in Gl. (51) bedeutet, dass das viskose Drehmoment in Richtung der negativen z -Achse wirkt^a. Das Drehmoment auf den Direktor Γ_v kann in

^a Wenn man in Richtung der negativen z -Achse auf die x,y -Ebene blickt, führt ein negatives Drehmoment zu einer Rotationsbewegung im Uhrzeigersinn. Der Wert von θ wird hierbei verringert.

Der Index „ z “ wird im Folgenden weggelassen, da Drehmomente Γ ausschließlich entlang der z -Achse betrachtet werden.

zwei Anteile, einen dissipativen Γ_d und einen hydrodynamischen Γ_h , unterteilt werden⁴⁶:

$$\Gamma_v = \Gamma_d + \Gamma_h \quad (53)$$

Das dissipative Drehmoment

$$\Gamma_d = -\gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (54)$$

ist unabhängig von der Ausrichtung des Direktors und proportional zu dessen Winkelgeschwindigkeit, es verschwindet bei stationärer Ausrichtung. Der Koeffizient γ_1 wird als Rotationsviskosität bezeichnet; er beschreibt neben dem Drehmoment auch die Energie pro Volumeneinheit, die bei der Rotationsbewegung des Direktors dissipiert wird.

Das hydrodynamische Drehmoment Γ_h hängt von der Direktorausrichtung ab:

$$\Gamma_h = -\frac{1}{2} \dot{\gamma} (\gamma_1 + \gamma_2 \cos 2\theta) \quad (55)$$

Γ_h nimmt linear mit der Scherrate zu. Im stationären Zustand ($\Gamma_h = 0$) stellt sich im Allgemeinen (s. u.) eine Gleichgewichtslage des Direktors mit einem Winkel θ_0 ein.

$$\cos 2\theta_0 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (56)$$

θ_0 : Strömungs- oder Fließausrichtungswinkel

Der Strömungsausrichtungswinkel θ_0 ist somit unabhängig von der Scherrate. Er tritt in fließenden Nematen ohne orientierendes E - bzw. B -Feld und in genügend großer Entfernung von Wänden auf, die ebenfalls orientierend wirken.

Das hydrodynamische Drehmoment Γ_h lässt sich bei Einsetzen der ξ -Koeffizienten (Gll. (52), (43)) und den trigonometrischen Beziehungen (49) umschreiben:

$$\Gamma_h = \left(-(\xi_2 - \xi_3) \cos^2 \theta - (\xi_1 - \xi_3) \sin^2 \theta \right) \dot{\gamma} \quad (57)$$

In dieser Schreibweise erkennt man die beiden unterschiedlichen Anteile des Drehmoments, die bei Ausrichtung des Direktors in Richtung von \mathbf{v} bzw. $\nabla \mathbf{v}$ maximal wirksam sind (Abb. 20). Für den häufigen Fall $\xi_1 > \xi_3 > \xi_2$ ($|\gamma_2| > \gamma_1$) sind die Differenzen der Koeffizienten $\xi_2 - \xi_3 < 0$ bzw. $\xi_1 - \xi_3 > 0$ und die jeweils damit verbundenen Drehmomente gegensinnig. Dies führt zur Gleichgewichtseinstellung mit Winkel θ_0 zur Fließrichtung. Nematische Flüssigkristalle, bei denen diese Bedingung erfüllt ist, bezeichnet man als fließausrichtend („*flow-aligning*“). Die in dieser Arbeit untersuchten Nematene gehören zu dieser Gruppe.

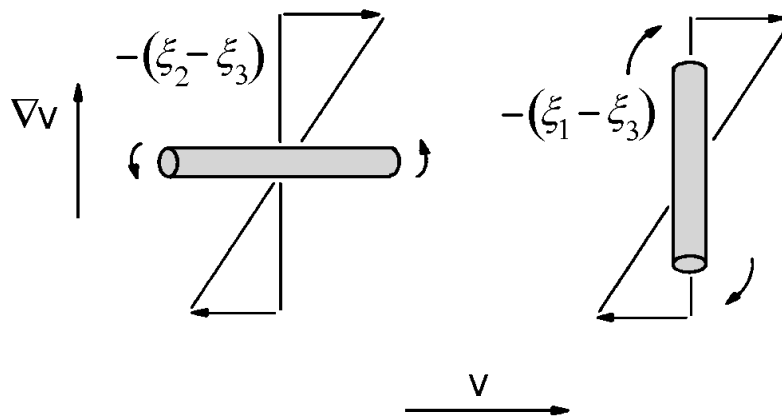


Abb. 20. Hydrodynamisches Drehmoment auf den Direktor^{32,47}.

Bei einigen Nematen ist bei niedrigen Temperaturen $\xi_2 - \xi_3 > 0$ ($|\gamma_2| < \gamma_1$). In diesem Fall gibt es keine stationäre Orientierung, da beide Anteile des Drehmoments gleichsinnig sind; die Vorzugsachse rotiert fortwährend in der Scherebene. Solche Flüssigkristalle werden als „taumelnde“ Nematiken (*tumbling nematics*) bezeichnet^{32,34}.

Beschreibung mit Viskositätskoeffizienten α_i

Bei der Darstellung der Leslie-Ericksen-Theorie wird zur Beschreibung des Spannungstensors in der Literatur überwiegend eine Darstellung mit einem Satz von sechs Koeffizienten α_i anstelle der Koeffizienten ξ_i benutzt. Der Zusammenhang dieser beiden Sätze untereinander sowie mit den Scherviskositäten, der Helfrich- und der Rotationsviskosität ist in Tabelle 2 dargestellt.

. 2. Umrechnung der verschiedenen Sätze von Viskositätskoeffizienten

$\xi_i \rightarrow \alpha_i$	$\eta_i \rightarrow \alpha_i$	$\eta_i \rightarrow \xi_i$
$\xi_1 = 1/2(\alpha_5 - \alpha_2)$	$\eta_1 = 1/2(\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3)$	$\eta_1 = \eta_{isotr} + \xi_2$
$\xi_2 = 1/2(\alpha_6 + \alpha_3)$	$\eta_2 = 1/2(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2)$	$\eta_2 = \eta_{isotr} + \xi_1$
$\xi_3 = 1/2(\alpha_6 - \alpha_3) = 1/2(\alpha_5 + \alpha_2)$	$\eta_3 = 1/2\alpha_4$	$\eta_3 = \eta_{isotr}$
$\xi_4 = \alpha_1$	$\eta_{12} = \alpha_1$	$\eta_{12} = \xi_4$
$\eta_{isotr} = 1/2\alpha_4$	$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$	$\gamma_1 = \xi_1 + \xi_2 - 2\xi_3$

Für die Leslie-Koeffizienten gilt die Beziehung $\alpha_6 - \alpha_3 = \alpha_5 + \alpha_2$ (Parodi-Gleichung), so dass nur 5 der 6 α -Koeffizienten unabhängig voneinander sind. Diesen entsprechen die 5 ξ -Koeffizienten von Vertogen und de Jeu bzw. der Satz aus den Mięsowicz-

Viskositäten, der Helfrich- sowie der Rotationsviskosität. Alle drei Koeffizientensätze können mit den linearen Beziehungen von Tab. 2 ineinander umgerechnet werden.

4.3.5 Elastisches Drehmoment

Bei Strömungen von Nematen muss außer Γ_v im Allgemeinen noch ein elastisches Drehmoment Γ_{el} berücksichtigt werden, das bei unterschiedlichen Orientierungen in verschiedenen Bereichen der Probe auftritt. An dieser Stelle wird zunächst eine einheitliche Orientierung des Direktors in der Scherebene angenommen, so dass das elastische Drehmoment vernachlässigt werden kann. Jedoch liegt eine abweichende Ausrichtung in der Nähe der Oberflächen der Messgeometrie vor. Innerhalb des Scherspalts mit ausreichender Entfernung von den Oberflächen ist dagegen die Direktorausrichtung ortsunabhängig, und $\Gamma_{el} = 0$. Bei Berücksichtigung der Oberflächenausrichtung liefert das elastische Drehmoment die Schichtdicke der „fehlorientierten“ Schicht. Eine Berechnung der Größenordnung dieser Schichtdicke ist in Anhang B durchgeführt; dies dient zur Abschätzung des durch Oberflächenausrichtung verursachten Fehlers der gemessenen Scherviskositäten bei elektrorheologischen Messungen.

4.4 Einfluss eines E-Felds: Elektrorheologie von Nematen

Bei Scherung in einem elektrischen Feld wird die Ausrichtung der Vorzugsachse des Nematens sowohl durch die Strömung als auch durch das E -Feld ausgerichtet, da dieses ein zusätzliches Drehmoment auf den Direktor ausübt. Die resultierende Ausrichtung ergibt sich aus der Bilanz aller Drehmomente.

Wenn nicht anders vermerkt, wird der Betrag der elektrischen Feldstärke aus der angelegten Spannung und der Spaltweite zwischen den Zylinder-Messgeometrien (Elektroden) nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$E = \frac{U}{g} \quad (58)$$

U : elektrische Spannung

g : Spaltweite zwischen den Elektroden

4.4.1 Ausrichtung im elektrischen Feld: Elektrisches Drehmoment

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes \mathbf{E} an einen Nematens wird in diesem eine Polarisation \mathbf{P} erzeugt, die von der \mathbf{E} -Feld-Richtung und der Ausrichtung des Direktors abhängt. Für die beiden Vorzugsrichtungen, bei denen das elektrische Feld parallel bzw. senkrecht zum Direktor steht, gilt:

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_{\parallel} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} \quad , \quad \mathbf{E} \text{ parallel zu } \mathbf{n} \quad (59)$$

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_{\perp} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} \quad , \quad \mathbf{E} \text{ senkrecht zu } \mathbf{n}$$

Für beliebige Winkel β zwischen \mathbf{E} und \mathbf{n} kann die Feldstärke in zwei Komponenten parallel bzw. senkrecht zum Direktor zerlegt werden.

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_{\perp} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E}_{\perp} + (\varepsilon_{\parallel} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E}_{\parallel} \quad (60)$$

\mathbf{E}_{\perp} , \mathbf{E}_{\parallel} : E -Feld-Komponenten senkrecht bzw. parallel zu \mathbf{n}

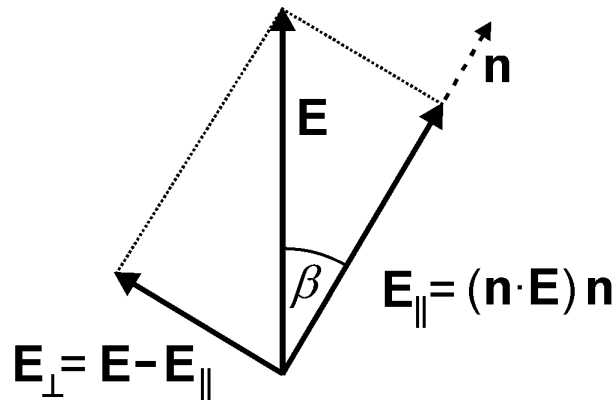


Abb. 21. Komponenten des \mathbf{E} -Vektors parallel bzw. senkrecht zum Direktor.

Aus Gl. (60) ergibt Komponentenzersetzung des \mathbf{E} -Felds entsprechend Abb. (21):

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_{\perp} - 1)\varepsilon_0 \mathbf{E} + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})\varepsilon_0 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} \quad (61)$$

$$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = \Delta\varepsilon : \text{dielektrische Anisotropie}$$

Die Richtungen von \mathbf{P} und \mathbf{E} sind somit im Allgemeinen nicht identisch.

Die elektrische Polarisation \mathbf{P} eines Volumenelements der Probe lässt sich als Dipolmoment pro Volumeneinheit auffassen:

$$\mathbf{P} = \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dV} \quad (62)$$

Das Drehmoment auf einen Dipol $\boldsymbol{\mu}$ im Feld \mathbf{E} ergibt sich als das Vektorprodukt $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{E}$. Auf eine Probe mit der Polarisation \mathbf{P} wirkt mit Gl. (62) pro Volumeneinheit das Drehmoment $\boldsymbol{\Gamma}_{\varepsilon}$:

$$\boldsymbol{\Gamma}_{\varepsilon} = \mathbf{P} \times \mathbf{E} \quad (63)$$

Aus den Gll. (61) und (63) ergibt sich für $\boldsymbol{\Gamma}_{\varepsilon}$:

$$\boldsymbol{\Gamma}_{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})\varepsilon_0 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} \times \mathbf{E} \quad (64)$$

Für den Betrag des Vektorprodukts gilt bei Verwendung des Winkels $\beta = -\mathbf{n}, \mathbf{E}$:

$$|(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} \times \mathbf{E}| = E \cos \beta |\mathbf{n} \times \mathbf{E}| = E^2 \cos \beta \sin \beta = \frac{1}{2} E^2 \sin 2\beta \quad (65)$$

Somit ergibt sich für den Betrag des elektrischen Drehmoments:

$$\Gamma_{\varepsilon} = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \varepsilon_0 E^2 \sin 2\beta \quad (66)$$

Die molekulare Ursache der Polarisation ist bei den untersuchten polaren Substanzen im Wesentlichen das permanente Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$, das die Moleküle aufgrund ihrer stark polaren Cyano-Gruppen besitzen. Ist, wie bei den untersuchten Nemat, $\boldsymbol{\mu}$ nahezu parallel zu \mathbf{n} , so ist die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon > 0$. Der Direktor wird in diesem Fall durch ein elektrisches Feld in Feldrichtung ausgerichtet^a. Zeigt dagegen $\boldsymbol{\mu}$ mehr oder weniger senkrecht zur Vorzugsrichtung des Nemat, so wird die Situation umgekehrt, d. h. $\Delta\epsilon < 0$, und ein elektrisches Feld bewirkt eine Ausrichtung des Direktors senkrecht zur Feldrichtung.

Scherung und E-Feld

Bei den durchgeführten elektrorheologischen Experimenten wird das \mathbf{E} -Feld senkrecht zur Strömungsrichtung in Richtung des Schergradienten ∇v (y -Achse in Abb. 14) angelegt. Bei dieser Anordnung des \mathbf{E} -Felds wirken auf den Direktor bei $\Delta\epsilon > 0$ das Drehmoment des elektrischen Feldes Γ_ϵ und das der Scherung Γ_v in entgegengesetzter Richtung, wenn der Winkel θ zwischen dem Strömungsausrichtungswinkel θ_0 und 90° liegt: $\Gamma_{v,z} < 0$, $\Gamma_{\epsilon,z} > 0$.

Gl. (66) lässt sich mit dem Winkel θ formulieren: Nach Abb. 22 gilt $\beta = 90^\circ - \theta$. Mit der Beziehung $\sin(2(90^\circ - \theta)) = \sin 2\theta$ gilt:

$$\Gamma_\epsilon = \frac{1}{2} \Delta\epsilon \epsilon_0 E^2 \sin 2\theta \quad (67)$$

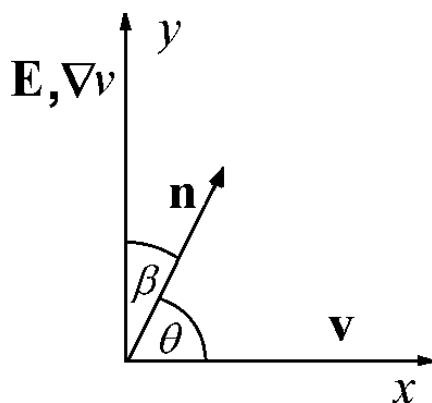


Abb. 22. Elektrorheologische Messanordnung:
Richtungen von Strömung und \mathbf{E} -Feld

^a Die molekulare Größe $\boldsymbol{\mu}$ ist im Allgemeinen nicht identisch mit der nematischen Vorzugsachse \mathbf{n} . Makroskopisch wird jedoch \mathbf{n} und nicht die molekularen Dipole $\boldsymbol{\mu}$ im E -Feld ausgerichtet, so dass bei vollständiger E -Feld-Ausrichtung $\mathbf{n} \parallel \mathbf{E}$ das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ der einzelnen Moleküle einen Winkel $\neq 0$ mit dem E -Feld einschließt⁴⁸.

4.4.2 Drehmomentbilanz

Die Gesamtbilanz ergibt sich als Summe aller Drehmomente, die mit einem Trägheitsterm gleichgesetzt werden:

$$J \frac{d^2\theta}{dt^2} = \Gamma_v + \Gamma_\varepsilon + \Gamma_{el} \quad (68)$$

J : Trägheitsmoment

Der Trägheitsterm kann jedoch vernachlässigt werden^{46,49}. Außerdem bleibt das elastische Drehmoment zunächst unberücksichtigt (Abschnitt 4.3.5). Mit den Gll. (51) und (67) für das viskose bzw. elektrische Drehmoment ergibt sich für die Drehmomentbilanz³⁴:

$$-\gamma_1 \frac{\partial\theta}{\partial t} - \frac{1}{2} \dot{\gamma} (\gamma_1 + \gamma_2 \cos 2\theta) + \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \varepsilon_0 E^2 \sin 2\theta = 0 \quad (69)$$

Der erste Term verschwindet in stationärer Strömung, wenn eine zeitlich konstante Ausrichtung des Direktors erreicht ist. Die beiden übrigen Terme lassen sich mit Gl. (56) formulieren als:

$$1 - \frac{\cos 2\theta}{\cos 2\theta_0} = \tilde{E}^2 \sqrt{1 - \cos^2 2\theta} \quad (70)$$

In dieser Gleichung wird folgende Abkürzung verwendet:

$$\tilde{E}^2 \equiv \frac{\Delta\varepsilon \varepsilon_0 E^2}{\gamma_1 \dot{\gamma}} \quad (71)$$

\tilde{E}^2 stellt eine reduzierte Feldstärke dar, die das Gleichgewicht von Scherung und E -Feld beschreibt. Bei $\tilde{E}^2 = 1$ gilt $\theta = 45^\circ$, d. h. der Direktor liegt auf der Winkelhalbierenden zwischen \mathbf{v} und \mathbf{E} .

Gl. (70) ist eine quadratische Gleichung von $\cos 2\theta$. Die Lösung lautet:

$$\cos 2\theta = c_w = \frac{c_0 \left(1 - \tilde{E}^2 \sqrt{1 - c_0^2 + c_0^2 \tilde{E}^4} \right)}{1 + c_0^2 \tilde{E}^4} \quad (72)$$

mit den Abkürzungen $c_0 \equiv \cos 2\theta_0 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, $c_w \equiv \cos 2\theta$

Durch Einsetzen von Gl. (72) in Gl. (50) erhält man die elektrorheologisch gemessene Viskosität eines nematischen Flüssigkristalls in Abhängigkeit von E und $\dot{\gamma}$, wenn die substanzspezifischen Koeffizienten η_1 , η_2 , η_{12} , γ_1 und $\Delta\varepsilon$ bekannt sind.

4.4.3 E-Feld im Inneren der Probe

Das makroskopische Feld im Inneren der nematischen Probe \mathbf{E}^i unterscheidet sich von dem an die Messgeometrien angelegten äußeren Feld \mathbf{E} , dessen Betrag sich aus der angelegten Spannung U und der Spaltweite g nach $|\mathbf{E}| = U/g$ ergibt. Zudem hängt \mathbf{E}^i von der Direktororientierung ab. Für die quantitative Auswertung der elektrorheologischen Ergebnisse wurde von S. Hess ein Ausdruck für \mathbf{E}^i und dessen Berücksichtigung im elektrischen Drehmoment Γ_ε beschrieben³⁴.

Zur Bestimmung von \mathbf{E}^i wird die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} betrachtet:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (73)$$

Der Zusammenhang der Größen \mathbf{E} , \mathbf{P} und \mathbf{D} in einem Dielektrikum ist in Abb. 23 veranschaulicht.

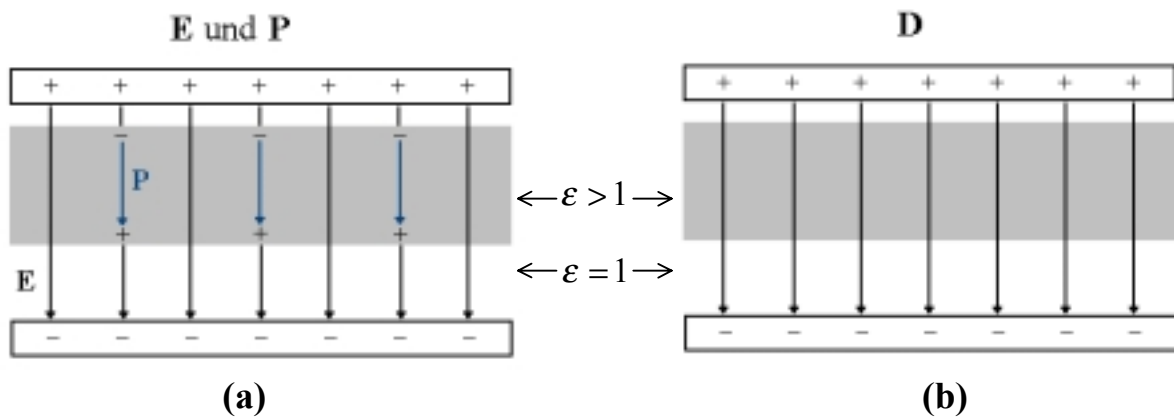


Abb. 23. E-, P- und D- Feld in einem teilweise mit einem Dielektrikum ausgefüllten Spalt zwischen zwei Metallplatten²⁹.

Das elektrische Feld \mathbf{E}^i in einem Dielektrikum ist gegenüber dem Feld im Vakuum reduziert. Die Ursache liegt in der Polarisation der dielektrischen Probe. Die Polarisationsladungen erzeugen in der Probe ein elektrisches Feld \mathbf{E}_{pol} (nicht in Abb. 23 eingezeichnet), das entgegengesetzt zu dem äußeren Feld gerichtet ist. Im Unterschied dazu weist die Polarisation \mathbf{P} von den negativen zu den positiven Polarisationsladungen, also in gleiche Richtung wie das äußere elektrische Feld. \mathbf{E}^i und \mathbf{P} ergeben zusammen nach Gl. 73 die dielektrische Verschiebung.

An den Grenzflächen des Dielektrikums gilt^{29,50}:

- i. Die *Tangentialkomponente* der elektrischen Feldstärke ist stetig. Die *Normalkomponente* von \mathbf{E} ist dagegen unstetig (Abb. 23a).
- ii. Die *Normalkomponente* der dielektrischen Verschiebung ist stetig (Abb. 23b).

Zu i.: Angewandt auf den vollständig mit der Probe ausgefüllten elektrorheologischen Messspalt mit Metalloberflächen in der x,z -Ebene, verschwinden an den Probengrenzflächen die tangentialen Komponenten E_x (in Fließrichtung) und E_z (senkrecht zur Scherebene), da diese an den feldfreien Metalloberflächen Null sind und der Übergang zur Probe stetig ist. Wenn zudem innerhalb der Probe kein zusätzliches E -Feld in x - oder z -Richtung auftritt, gilt an jeder Stelle y des Probenspalts (und nicht nur an den Grenzflächen) $E_x^i = E_z^i = 0$. Somit ist E_y^i die einzige Komponente des Inneren elektrischen Feldes, die nicht Null ist:

$$\mathbf{E}^i = (0, E^i, 0) \quad (74)$$

Das elektrische Feld steht in der gesamten Probe senkrecht zu den Metalloberflächen.

Zu ii.: Die Polarisation nematischer Flüssigkristalle, Gl. (61), lässt sich mit Gl. (73) in einen entsprechenden Ausdruck für \mathbf{D} umwandeln:

$$\mathbf{D}^i = \varepsilon_{\perp} \varepsilon_0 \mathbf{E}^i + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \varepsilon_0 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}^i) \mathbf{n} \quad (75)$$

Die Richtung von \mathbf{D} ist somit wie die der Polarisation \mathbf{P} im Allgemeinen nicht parallel zu \mathbf{E}^i . Für die Komponente von \mathbf{D} in der Normalenrichtung zu den Oberflächen der Messgeometrie, $D_y^i = \delta_y \cdot \mathbf{D}^i$, gilt mit Gl. (75):

$$\begin{aligned} D_y^i &= (\varepsilon_{\perp} + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) n_y^2) \varepsilon_0 E_y^i \\ &= \varepsilon_0 E \end{aligned} \quad (76)$$

Das Verhältnis von innerer zu angelegter Feldstärke, E_y^i / E , aus Gl. (76) lässt sich mit der Beziehung $n_y^2 = \sin^2 \theta = 0,5 - 0,5 \cos 2\theta$ sowie den Definitionen

$$\bar{\varepsilon} = 1/2 (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}), \quad a = \frac{(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})}{(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})} \Rightarrow \Delta\varepsilon = 2a\bar{\varepsilon} \quad (77)$$

$$g = (1 - a \cos 2\theta)^{-1} \quad (78)$$

$\bar{\varepsilon}$: mittlerer Dielektrizitätskoeffizient

vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} \frac{E_y^i}{E} &= \left[\varepsilon_{\perp} + n_y^2 (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \right]^{-1} = \left[\varepsilon_{\perp} + (1 - \cos 2\theta) a \bar{\varepsilon} \right]^{-1} = \left[\bar{\varepsilon} (1 - a \cos 2\theta) \right]^{-1} \\ &= \frac{g}{\bar{\varepsilon}} \end{aligned} \quad (79)$$

Die Abhängigkeit der Inneren Feldstärke E_y^i von dem Ausrichtungswinkel θ ist in dem Faktor g enthalten.

Zur Berücksichtigung der Inneren Feldstärke bei der Berechnung der Polarisation ist jedoch nicht einfach in der Gleichung $P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E$, mit $\varepsilon = \varepsilon_{\parallel}$ bzw. ε_{\perp} , das äußere Feld E durch E^i nach Gl. (79) auszutauschen, da die Abschwächung des Inneren elektrischen Feldes durch die Polarisation bereits in den Permittivitäten enthalten ist. Deshalb bleibt der mittlere Dielektrizitätskoeffizient $\bar{\varepsilon}$ in Gl. (79) zur Korrektur der äußeren Feldstärke unberücksichtigt³⁴, und die Korrektur der E -Feldstärke erfolgt nur durch die zusätzliche Abhängigkeit vom Ausrichtungswinkel im Faktor g . In dem Drehmoment Γ_{ε} , das sich nach Gl. (63) als Vektorprodukt von \mathbf{P} und \mathbf{E} ergibt, wird g nur einfach und nicht als g^2 berücksichtigt³⁴:

$$\Gamma_{\varepsilon} = \frac{1}{2} \Delta \varepsilon \varepsilon_0 g E^2 \sin 2\theta \quad (80)$$

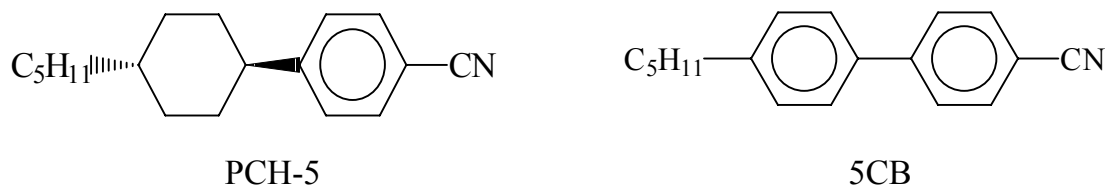
Die Drehmomentbilanz (analog Gl. (69)) führt zu

$$1 - \frac{\cos 2\theta}{c_0} = \tilde{E}^2 \sqrt{1 - \cos^2 2\theta} (1 - a \cos 2\theta) \quad (81)$$

Dies ist eine Gleichung 4. Grades für $\cos 2\theta$. Die Lösung wurde mit dem Programm Maple (Waterloo Maple Inc., Version 5) ermittelt und ist im Anhang C angegeben.

4.5 Literaturdaten der untersuchten Nematen PCH-5 und 5CB

In dieser Arbeit wurden die Substanzen 4-(*trans*-4'-*n*-Pentylcyclohexyl)-benzonnitril (PCH-5) und 4-*n*-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) im Temperaturbereich der nematischen Phase untersucht.



Die Phasenübergangstemperaturen dieser beiden Substanzen sind in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3. Phasenumwandlungen von PCH-5⁵¹ und 5CB^{52,53}

	PCH-5	5CB
Schmelzpunkt $T_{CN}/^{\circ}\text{C}$	30	22,5
Klärpunkt $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$	54,9	35,4

Die im Folgenden dargestellten Literaturdaten der Dielektrizitätszahlen und Viskositätskoeffizienten dienen als Grundlage der Auswertung bzw. zum Vergleich der eigenen Ergebnisse. Für beide Substanzen sind für jeweils eine Messtemperatur (35 °C bei PCH-5 bzw. 26,85 °C bei 5CB) die interpolierten Literaturwerte am Ende dieses Abschnitts in Tab. 4 zusammengefasst.

PCH-5

PCH-5 wurde erstmals von Mitarbeitern der Fa. Merck, Darmstadt, als nematischer Flüssigkristall beschrieben und später wegen seiner günstigen Eigenschaften als flüssigkristalline Referenz-Substanz vorgeschlagen⁵¹. Sie ist chemisch stabil und besitzt aufgrund der Nitril-Gruppe eine hohe positive dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$.

Von PCH-5 sind in der zitierten Veröffentlichung die Dielektrizitätszahlen und die Rotationsviskosität γ_1 temperaturabhängig angegeben. Die Interpolation dieser Größen für die Messtemperatur $T = 35$ °C ist in Abb. 24 und Abb. 25 dargestellt. Für die Mięsowicz-Viskositäten liegen jedoch außer den in dieser Arbeit erhaltenen und bereits veröffentlichten elektrorheologischen Ergebnissen³⁴ keine weiteren Literaturdaten vor.

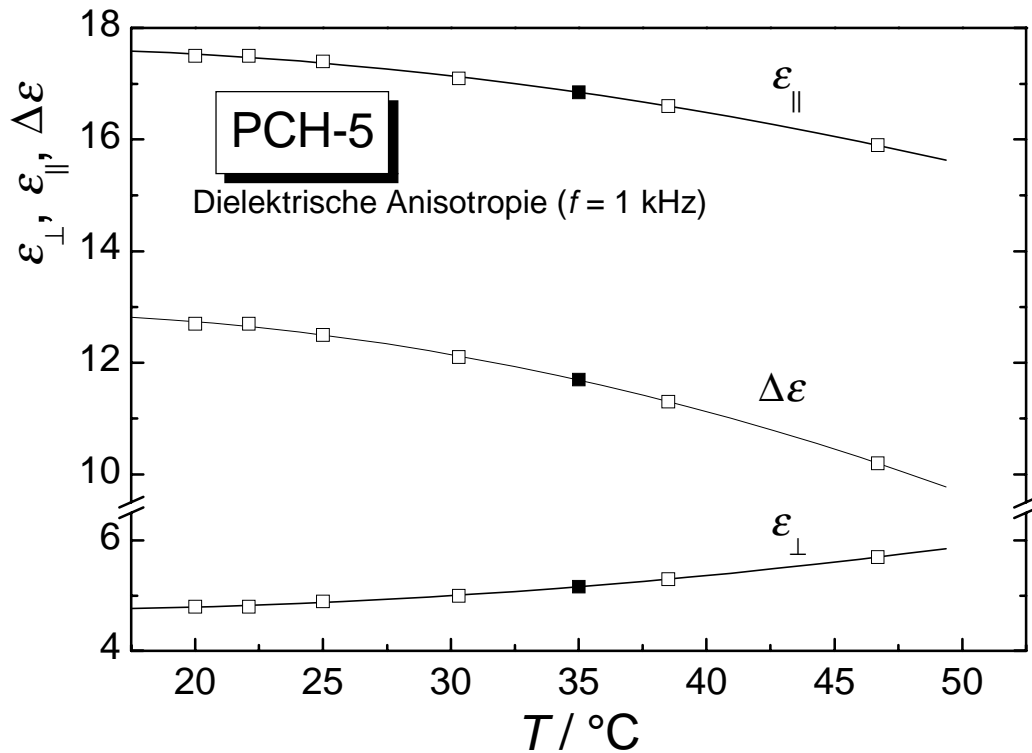


Abb. 24. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahlen bei Ausrichtung des Direktors parallel (ϵ_{\parallel}) bzw. senkrecht (ϵ_{\perp}) zum elektrischen Feld (Literaturdaten⁵¹). Volle Symbole: Interpolierte Werte der Messtemperatur $T = 35$ °C.

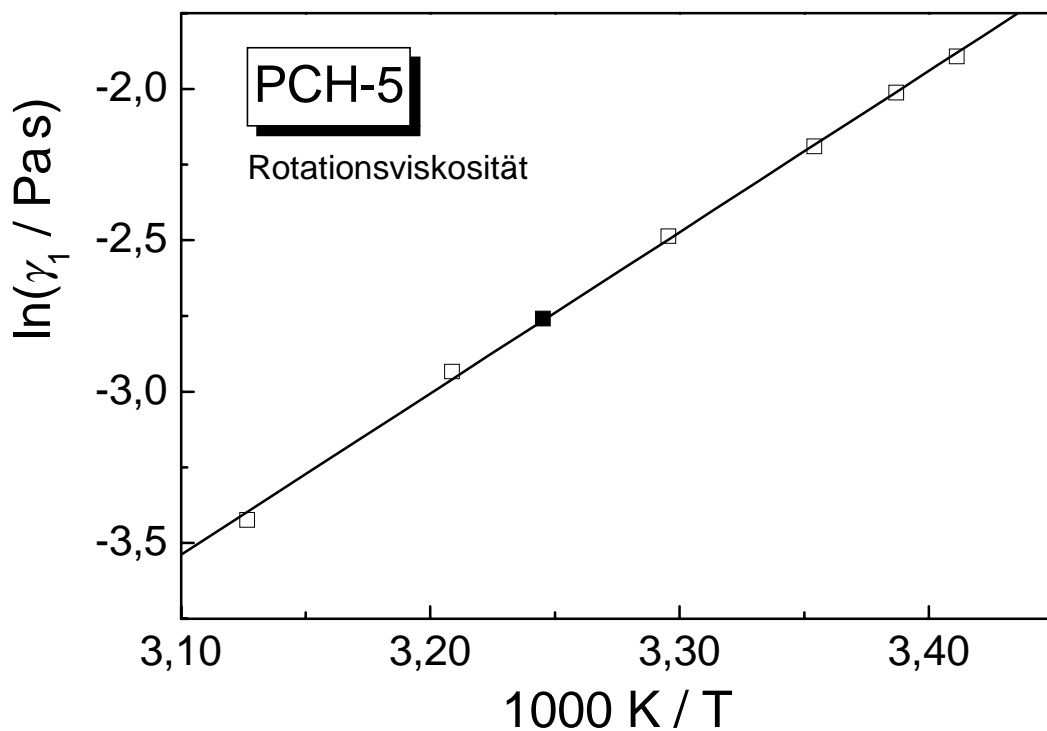


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit der Rotationsviskosität γ_1 (Literatur⁵¹).

5CB

5CB unterscheidet sich von PCH-5 nur durch den Austausch der Cyclohexyl- durch eine weitere Phenyl-Gruppe; beide Substanzen weisen deshalb eine vergleichbare dielektrische Anisotropie auf. Im Unterschied zu PCH-5 sind bei 5CB außer den dielektrischen Eigenschaften auch die Mięsowicz-Viskositäten bzw. die hydrodynamischen Koeffizienten schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen und deshalb bekannt^{47-55,57}. Auch elektrorheologische^{58,59} und rheodielektrische⁶⁰ Messungen wurden mit 5CB bereits durchgeführt.

Für die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ finden sich in der Literatur^{47,52} zwei Angaben, die sich geringfügig unterscheiden (s. Abb. 26). Für die Auswertung der elektrorheologischen Messergebnisse wurden die Werte von Skarp et al.⁴⁷ benutzt.

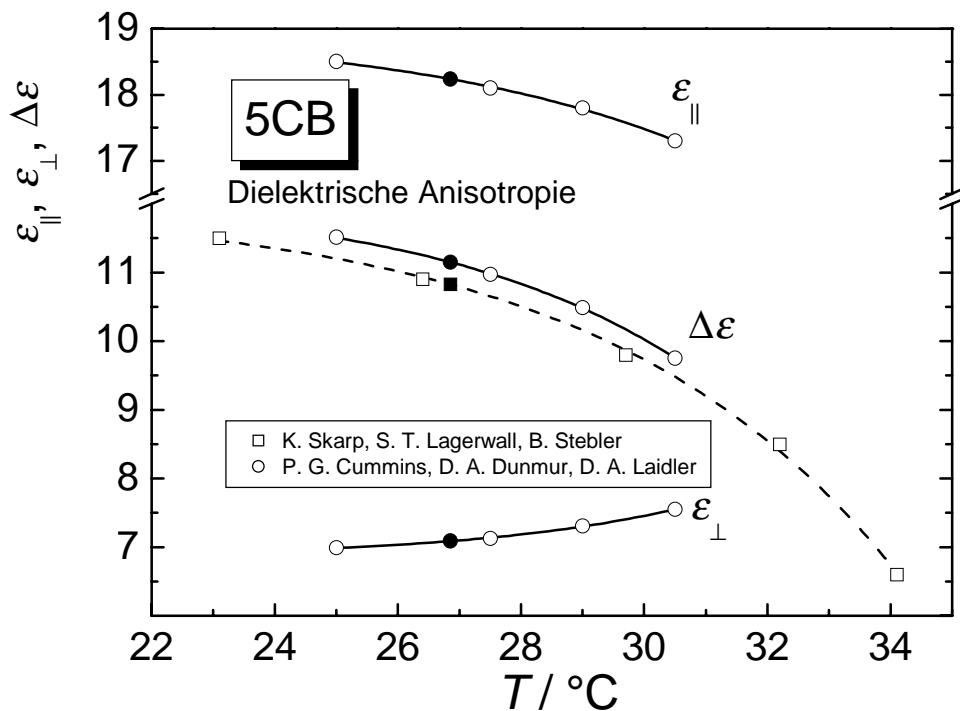


Abb. 26. Dielektrizitätszahlen ϵ_{\perp} und $\epsilon_{||}$ von 5CB (Literaturdaten^{47,52}). Gefüllte Symbole: Interpolierte Werte der Messtemperatur $T = 300$ K.

Die Ergebnisse von Knepe und Schneider^{53,55} für die Scherviskositäten η_1 , η_2 und η_{12} sowie die Rotationsviskosität γ_1 sind in Abb. 27 und Abb. 28 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei Vergleich der Temperaturabhängigkeit von γ_1 zwischen PCH-5 und 5CB fällt eine unterschiedlich starke Krümmung auf. Bei PCH-5 in Abb. 25 endet der untersuchte Temperaturbereich mit $T - T_{NI} = 8,2$ °C weit unterhalb des Klärpunkts. Bei 5CB ist dagegen der gesamte Temperaturbereich der nematischen Phase dargestellt, der hier nur 13 °C beträgt. Die Rotationsviskosität nimmt bei

Annäherung an den Klärpunkt stark ab⁶¹ und somit die Krümmung in Abb. 27 entsprechend zu.

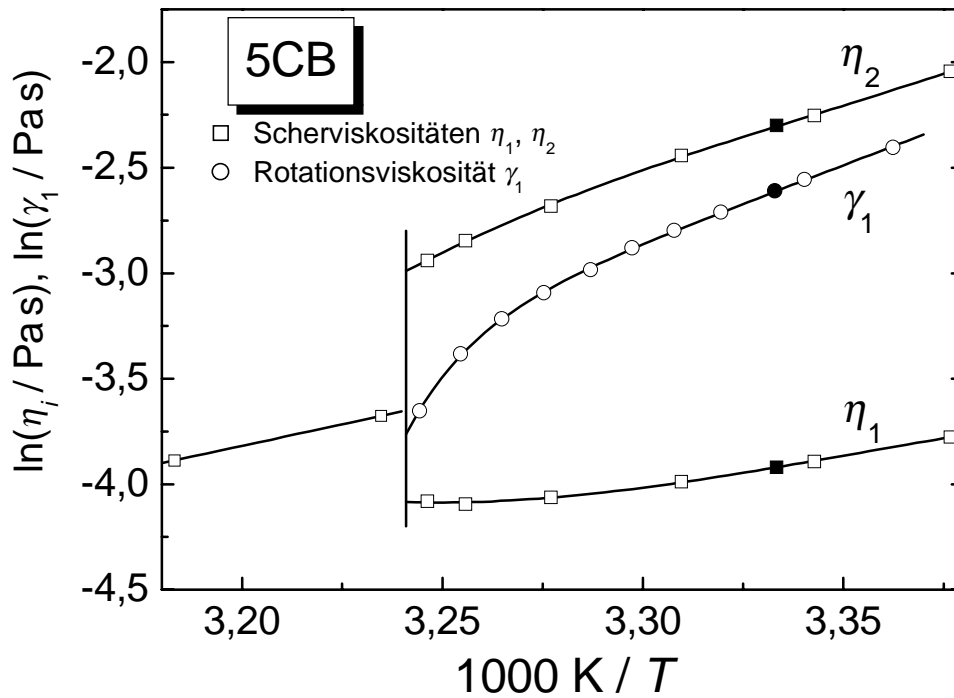


Abb. 27. Temperaturabhängigkeit der Mięsowicz-Viskositäten⁵³ η_1 und η_2 sowie der Rotationsviskosität⁵⁵ von 5CB. Volle Symbole: Interpolierte Werte der Messtemperatur $T = 300$ K.

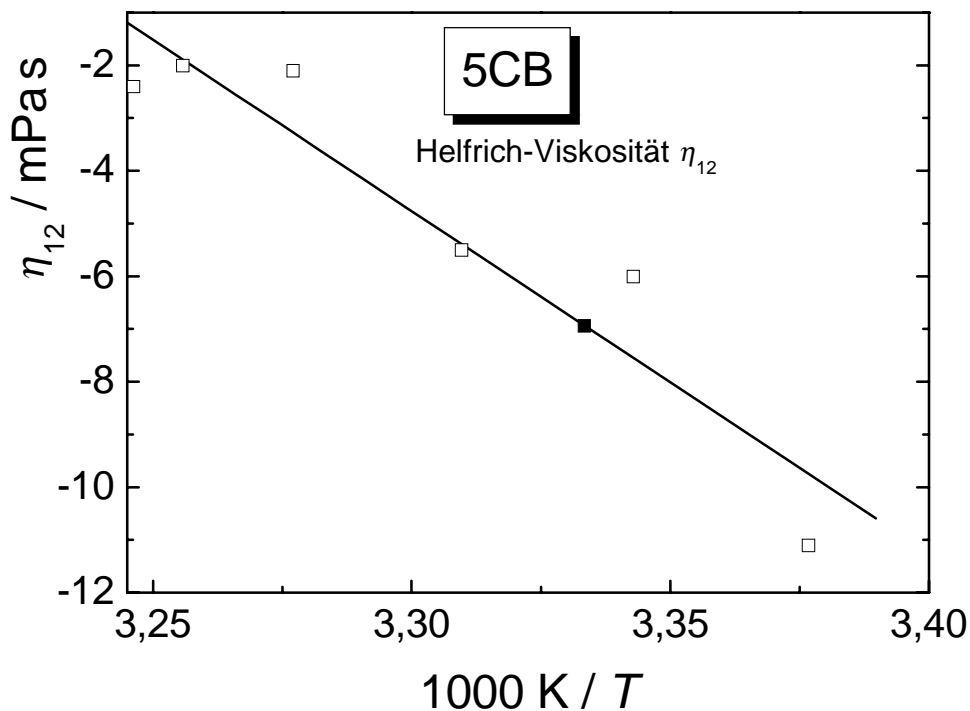


Abb. 28. Helfrich-Viskosität von 5CB (Literatur⁵³).

Übersicht: Dielektrische und viskosimetrische Koeffizienten von PCH-5 und 5CB

Die folgenden Literaturdaten wurden in dieser Arbeit verwendet:

Tab. 4. Dielektrizitätszahlen und Viskositätskoeffizienten (Literaturdaten):
Interpolationen für die Messtemperaturen 35 °C (PCH-5) bzw.
26,85 °C (300 K, 5CB)

	PCH-5⁵¹, $T = 35$ °C	5CB, $T = 26,85$ °C
ϵ_{\parallel}	16,8(4)	18,2 ⁵²
ϵ_{\perp}	5,1(6)	7,1 ⁵²
$\Delta\epsilon$	11,7	11,1 ^{52,a} bzw. 10,8 ⁴⁷
a	0,53	0,44
η_1	–	19,8 mPas ⁵³
η_2	–	100,2 mPas ⁵³
η_{12}	–	-6,9 mPas ⁵³
γ_1	63,4 mPas	73,5 mPas ⁵⁵

^a Für die Auswertung der Messergebnisse verwendet.

4.6 Ergebnisse und Diskussion

4.6.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PCH-5 ohne / mit E -Feld

Für PCH-5 wurde die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ohne sowie mit angelegter Gleich- bzw. Wechselspannung (50 Hz) gemessen. Die Temperatur der Probe im Spalt wurde mit einem Widerstandsthermometer (s. Abschnitt 3.3.5) gemessen.

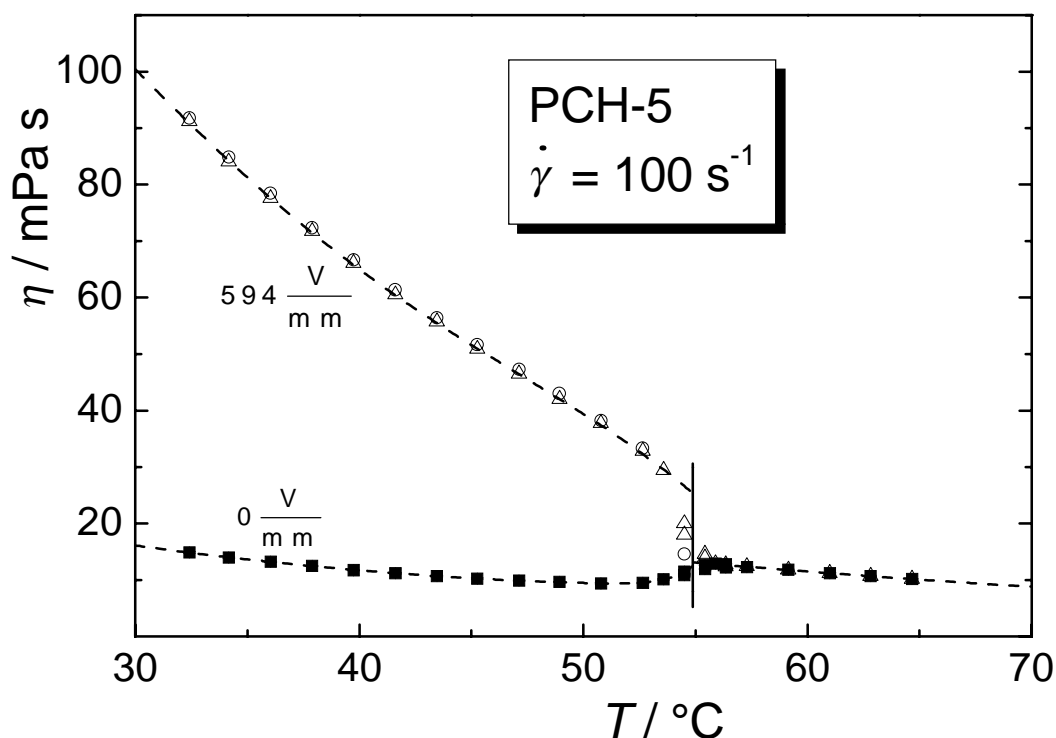


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PCH-5 ohne/mit angelegter Gleich- bzw. Wechselspannung (50 Hz, $E = 1/\sqrt{2} \hat{E}$). Offene Kreise: d. c., offene Dreiecke: a. c.³⁴.

Der elektrorheologische Effekt, d. h. die Zunahme der Viskosität bei Anlegen eines E -Felds, ist deutlich im Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Klärpunkt (s. Tab. 3) zu erkennen. Dagegen ist oberhalb des Klärpunktes T_{NI} kein Unterschied in der Viskosität mit bzw. ohne Feld festzustellen.

Ohne E -Feld nimmt die Viskosität in der nematischen Phase mit zunehmender Temperatur zunächst ab, kurz unterhalb des Klärpunkts zu und oberhalb, in der isotropen Phase, wieder ab. Diese ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Viskosität lässt sich wie folgt erklären: In der nematischen Phase erfolgt unter Scherung eine Ausrichtung des Direktors und damit der Moleküllängsachsen, so dass sich eine Gleichgewichtslage mit einem Winkel θ_0 zur Fließrichtung einstellt (s. Abschnitt 4.3.4). Weil dieser Fließausrichtungswinkel typischerweise klein ist, weisen die

Moleküle in der nematischen Phase eine strömungsgünstige Lage auf, die Viskosität ist nur wenig größer als die Mięsowicz-Viskosität η_1 und ähnelt dieser auch im Temperaturverlauf (s. Abb. 27 für 5CB). Oberhalb T_{NI} sind die Moleküle isotrop verteilt und weisen damit im Mittel mit ihrer Moleküllängsachse stärker in Richtung des Schergradienten. Somit besitzt die Substanz in der isotropen Phase eine höhere Viskosität als in der nematischen Phase.

Mit E -Feld nimmt die Viskosität in der nematischen Phase von einem hohen Wert ausgehend mit zunehmender Temperatur wesentlich stärker ab als ohne Feld. Am Klärpunkt zeigt sich außerdem eine sprunghafte Abnahme auf den Viskositätswert der feldfreien Messung.

In der nematischen Phase erfolgt durch das E -Feld eine bevorzugte Ausrichtung des Direktors und damit der Moleküllängsachsen in Feldrichtung und damit in Richtung des Schergradienten. Die isotrope Verteilung der Moleküle am Klärpunkt weist dagegen eine geringere Ausrichtung der Moleküle in E -Feldrichtung auf, so dass bei dieser Temperatur die Viskosität sprunghaft abnimmt. Jedoch nimmt bereits innerhalb der nematischen Phase mit zunehmender Temperatur der Orientierungsgrad (kontinuierlich) ab. Dies erklärt die starke Temperaturabhängigkeit von η .

Ein nicht selbstverständliches Ergebnis sind die identischen Messwerte für angelegte Gleich- bzw. Wechselspannung. Bei Anlegen von Gleichspannung treten bei nematischen Flüssigkristallen ebenso wie bei isotropen Substanzen elektrohydrodynamische Strömungen auf, wenn Raumladungen vorhanden sind^{62,63}(Abschnitt 6.1). Diese beeinflussen die Orientierung des Direktors und können deshalb eine Änderung der gemessenen Viskosität hervorrufen. Sekundärströmungen, die auf Ladungsinjektionen zurückzuführen sind, werden nur bei Gleich- und nicht bei Wechselfeldern - oberhalb einer Frequenz von wenigen Hertz - beobachtet⁶². Die identischen Viskositätswerte bei d. c. und a. c. in Abb. 29 zeigen, dass solche EHD-Instabilitäten auch bei angelegter Gleichspannung nicht in störendem Ausmaß aufgetreten sein können. Für die weiteren elektrorheologischen Messungen an Nematosen wurde im Wesentlichen Gleichspannung verwendet.

Elektrohydrodynamische Instabilitäten als mögliche Fehlerquelle werden in Abschnitt 4.6.6 (iv) genauer analysiert.

4.6.2 Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Feldstärke: Messprozedur

Die ER-Messungen in Abhängigkeit von Scherrate und Feldstärke wurden bei konstanter Temperatur durchgeführt: PCH-5: 35 °C bzw. 5CB: 26,85 °C (300 K).

Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei konstanter Feldstärke nur kurzzeitig Fließkurven zu messen und nicht mit Haltekurven über mehrere Sekunden oder Minuten den stationären Zustand zu überprüfen. Dies ist nicht erforderlich, weil die Einstellung der Stationarität innerhalb von wenigen Millisekunden erfolgt^{59,64,65}.

Die kurze Messzeit besitzt den Vorteil, dass ein wiederholtes Einstellen des Schubspannung- (bzw. Drehmoment-) Nullpunkts des Rheometers in kurzen Zeitabständen möglich ist. Somit sind bei dieser Messprozedur Fehler aufgrund eines dejustierten Nullpunkts praktisch auszuschließen.

Ein exakt eingestellter Nullpunkt ist wichtig, weil das Rheometer bei den niederviskosen Proben und mit den verwendeten kleinen Zylindergeometrien nur kleine Drehmomente als Messsignale erhält. Bei dem verwendeten Messaufbau ist es jedoch möglich, dass sich während einer Zeit von mehr als ca. 15 min der Drehmoment-Nullpunkt in einem nicht vernachlässigbaren Ausmaß verändert. Diese Abweichung stammt im Wesentlichen von dem Hochspannung führenden Zuleitungsdraht zum Innenzylinder. Obwohl er nur aus einer einzelnen dünnen Kupferlitze besteht, übt er auf die Messgeometrie und damit den Kraftsensor ein Drehmoment in der Größenordnung von 1-10 μNm aus, das am Steuergerät kompensiert werden muss. Dieses Drehmoment ist zeitlich nicht konstant, sondern nimmt nach Anbringen des Zuleitung langsam ab.

Die verwendete Messprozedur beinhaltete zwei Fließkurven: Jeweils eine Aufwärts- und Abwärtsrampe mit linearem Anstieg der Scherrate von 0 bis 295 s^{-1} (ER1) bzw. 300 s^{-1} (ER2) bei einer Dauer von jeweils 5 Minuten. Während beider Rampen wurden jeweils 20 Messpunkte aufgenommen. Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Feldstärken wiederholt. Pro Messung werden somit Messwerte für eine Feldstärke und 2×20 verschiedene Scherraten jeweils für die Aufwärts- und Abwärtskurve erhalten. Für die Auswertung wurden die Punkte der Abwärtskurven herangezogen, die eine bessere Reproduzierbarkeit aufwiesen. Der Grund hierfür wird in Abschnitt 4.6.6 (iv) beschrieben.

4.6.3 Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Feldstärke: PCH-5

In den Abb. 30 und 31 ist die Schubspannung gegen die Scherrate für verschiedene elektrische Feldstärken bzw. die Viskosität gegen die Feldstärke für verschiedene Scherraten aufgetragen. Die Viskosität steigt von einem niedrigen Plateauwert bei geringen Feldstärken zu einem ungefähr um den Faktor 6 höheren Plateauwert bei hohen Feldstärken. Dieser Verlauf lässt sich mit der durch Strömung bzw. E -Feld hervorgerufenen Ausrichtung des Direktors erklären.

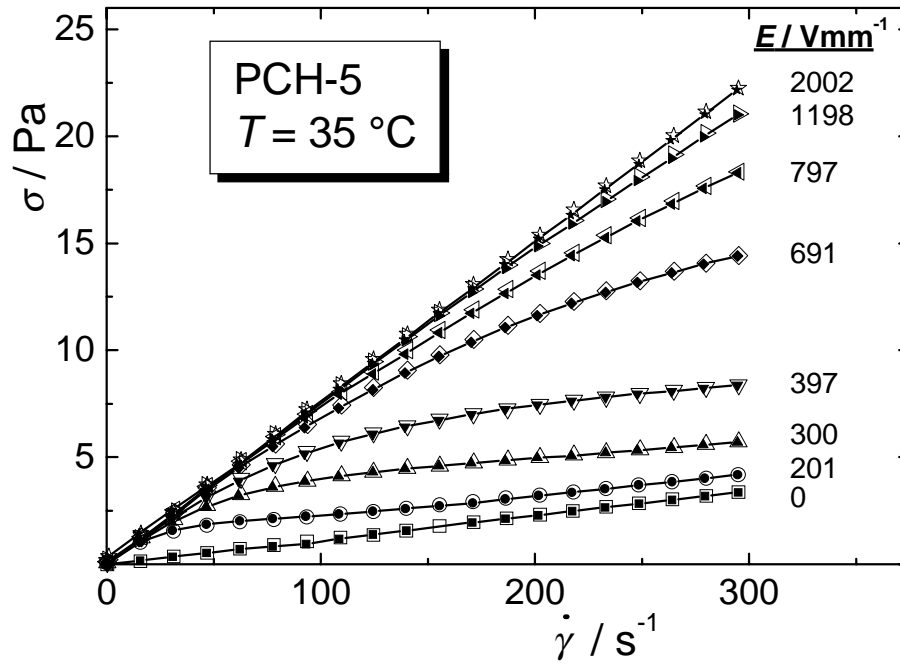


Abb. 30. Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für verschiedene elektrische Feldstärken³⁴.
 Aufwärtskurve: kleine, gefüllte Symbole
 Abwärtskurve: große, offene Symbole

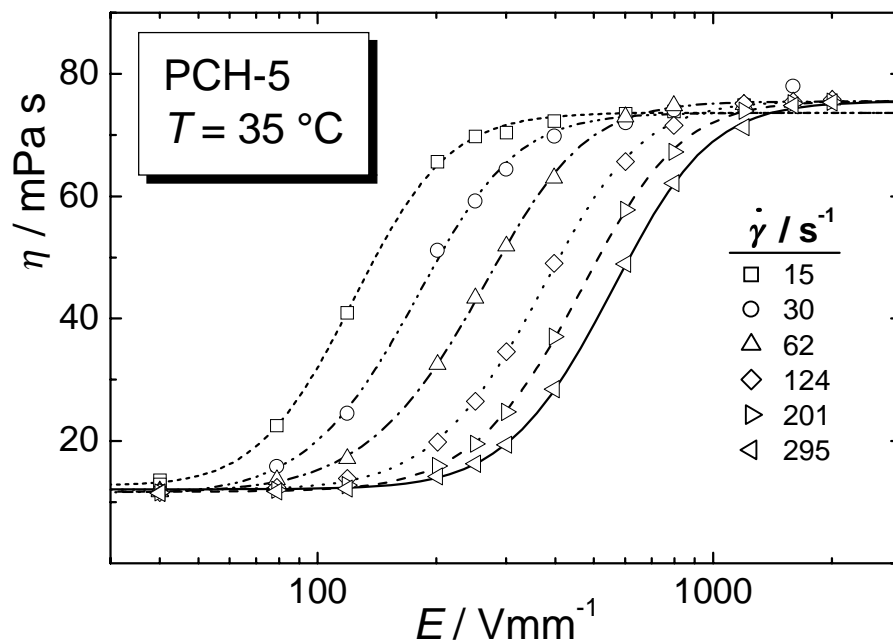


Abb. 31. Abhängigkeit der Viskosität von der elektrischen Feldstärke für Scherraten von $15\text{ }s^{-1}$ bis $295\text{ }s^{-1}$. Zur besseren Übersicht sind nicht alle Messwerte dargestellt³⁴.

Bei niedrigen Feldstärken und hohen Scherraten liegt eine Strömungsausrichtung mit dem Winkel θ_0 vor, der typischerweise klein ist, so dass die gemessene Viskosität

nahe bei η_1 liegt (Abschnitt 4.3.4). Nach der Theorie ist θ_0 und damit die Viskosität ohne angelegtes E -Feld unabhängig von der Scherrate; das Experiment stimmt damit gut überein.

Bei hohen Feldstärken und niedrigen Scherraten wird aufgrund der positiven dielektrischen Anisotropie der Direktor nahezu vollständig in Feldrichtung ausgerichtet. Bei dieser Ausrichtung erhält man als oberen Viskositätsgrenzwert die Scherviskosität η_2 .

Der Übergang zwischen diesen beiden Grenzwerten ergibt sich durch das Gleichgewicht von hydrodynamischen und elektrischen Drehmoment, welches einen Orientierungswinkel θ nach Gl. 72 bewirkt, der von der Scherrate und der Feldstärke bestimmt wird. Der Winkel θ führt nach Gl. 50 zu einem Viskositätswert zwischen η_1 und η_2 .

Auftragung gegen die reduzierte Feldstärke

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit zeigt Abb. 32. Hier ist die Viskosität gegen den Quotienten $E^2/\dot{\gamma}$ aufgetragen, wobei verschiedene Scherraten durch unterschiedliche Symbole und Farben gekennzeichnet sind. In diesem Graph fallen die verschiedenen Kurven von Abb. 31 sehr gut zu einer Masterkurve zusammen. Geringe Abweichungen treten nur bei niedrigen Scherraten und hohen Feldstärken auf^a.

Der Quotient $E^2/\dot{\gamma}$ ist Teil der reduzierten Feldstärke \tilde{E}^2 nach Gl. (71), er berücksichtigt die Bilanz der beiden entgegengesetzt wirkenden Drehmomente $\Gamma_e \sim E^2$ und $\Gamma_h \sim \dot{\gamma}$ von E -Feld bzw. Scherung.

Um zu überprüfen, ob die Theorie die Messergebnisse quantitativ beschreibt, erfolgte eine Anpassung^b der Gll. (72) und (50) an die Messdaten der Masterkurve mit Hilfe des Programms Origin (Microcal, Version 6.0), wobei der Literaturwert der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ vorgegeben und die Viskositätskoeffizienten η_1 , η_2 , η_{12} sowie γ_1 angepasst wurden. Diese Art der Anpassung wird in dieser Arbeit mit [1] bezeichnet^c; sie beschreibt die beiden Plateauwerte gut. Der Übergangsbereich wird durch die Fitkurve jedoch nicht zufriedenstellend wiedergegeben, da sie hier steiler als die Messdaten verläuft. An den Fitparameter in Tab. 5 ist zu erkennen, dass sich die Werte der Koeffizienten γ_1 und η_{12} bei dieser Anpassung nur mit sehr hohen Unsicherheiten ergeben.

^a Die wahrscheinliche Ursache dieses Fehlers ist das vom Rheometer gemessene geringe Drehmoment, das scherratenunabhängig bei Einschalten einer hohen Feldstärke auftritt (s. Abschnitt 3.3.4 und 4.6.6 (vi)).

^b Das Anpassen („Anfitten“) einer Funktion an Messergebnisse erfolgt durch rechnerunterstütztes Minimieren der Summe der Fehlerquadrate.

^c Bei den Anpassungen der Messergebnisse von PCH-5 und 5CB wird die gleiche Nummerierung benutzt, so dass die Nummern einen bestimmten Anpassungstyp bezeichnen und sich bei verschiedenen Substanzen oder Messgeometrien wiederholen. Die Fitkurve jedes Anpassungstyps ist in den Abbildungen immer in der gleichen Farbe dargestellt.

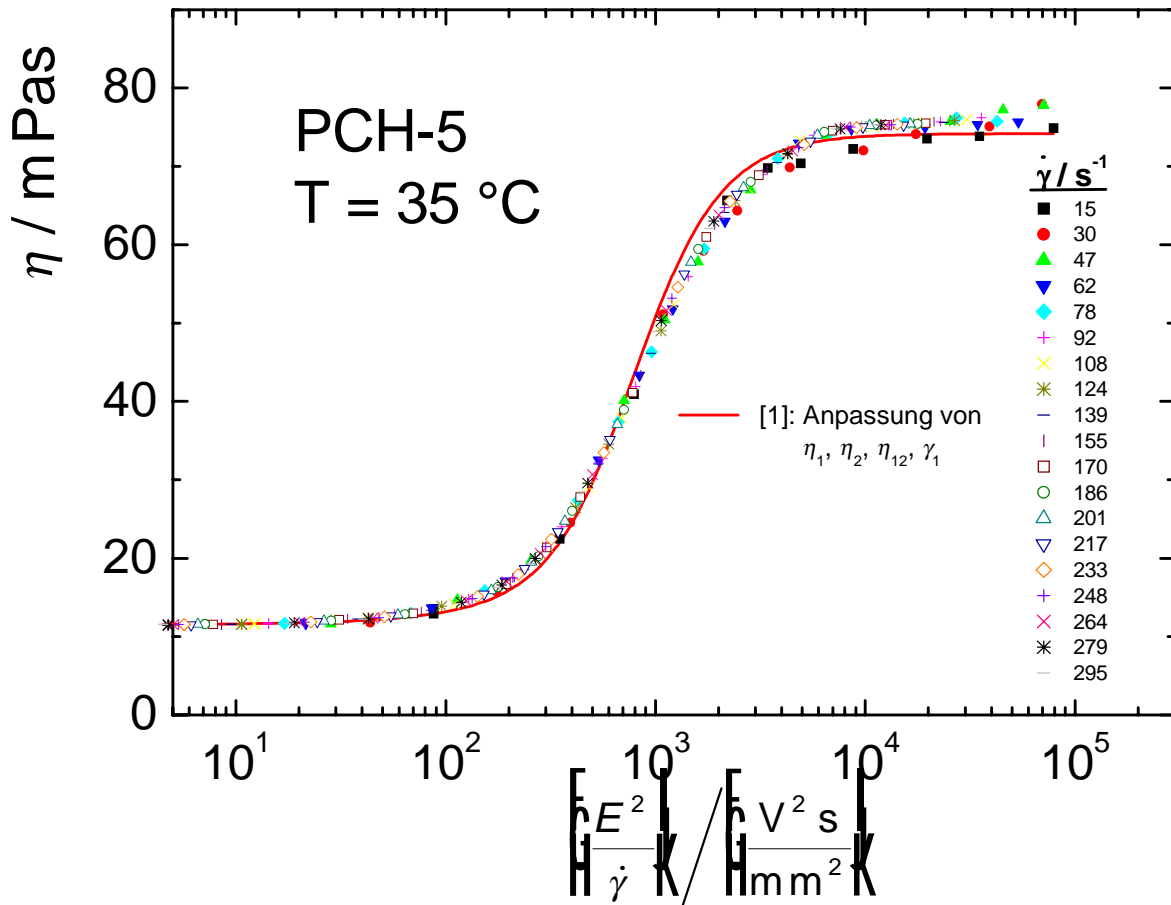


Abb. 32. Auftragung der Viskosität gegen $E^2/\dot{\gamma}$: Masterkurve. Anpassung [1] ohne Korrektur der äußeren Feldstärke.

Tab. 5. Viskositäts- und Feldkorrekturparameter für PCH-5 bei 35 °C Vergleich von verschiedenen Anpassungen^a mit Literaturwerten⁵¹

	η_1 /mPa s	η_2 /mPa s	$-\gamma_2$ /mPa s	γ_1 /mPa s	η_{12} /mPa s	a	k	χ^{2b}
Lit.	–	–	–	63,4	–	0,53	–	–
[1]	9,4 ± 1	74,2 ± 0,2	64,8 ± 1,2	51 ± 650	-51 ± 1300	0	–	2,5 · 10 ⁻⁶
[2]	11,0 ± 0,5	75,4 ± 0,1	64,4 ± 0,6	61 ± 3	-45 ± 3	0,40 ± 0,01	–	4,0 · 10 ⁻⁷
[3]	(-122 ± 40)	75,9 ± 0,2		(-65 ± 40)	0	0,1 ± 0,1	–	1,5 · 10 ⁻⁶
[4]	10,2 ± 0,6	75,5 ± 0,1	65,3 ± 0,7	62,7 ± 0,4	0	0,22 ± 0,01	0,73 ± 0,04	3,7 · 10 ⁻⁷

^a Vorgegebene Werte sind fett geschrieben.

^b Die Güte der Anpassung beschreibt der ebenfalls angegebene Parameter χ^2 :

$$\chi^2(p_1, p_2, \dots) = \frac{1}{n-p} \sum_i (y_i - f(x_i; p_1, p_2, \dots))^2$$

y_i, x_i : unabhängige bzw. abhängige Variable; i : Laufindex der Messpunkte

p_j : anpassbare Parameter

n : Anzahl der Messpunkte

p : Anzahl der anpassbaren Parameter

Als Ursache der Abweichungen kommt zunächst in Betracht, dass die Innere Feldstärke E^i bei dieser Anpassung noch nicht berücksichtigt ist, sondern die Äußere gleich der Inneren Feldstärke ($E = E^i$) gesetzt wird. Es ist deshalb in Abb. 33 eine zweite Anpassung [2] der Messdaten mit der Lösung der um E^i erweiterten Drehmomentbilanz (Gl. (81)) dargestellt; die Fitfunktion ist in Anhang C angegeben. Hier tritt zusätzlich der Parameter a auf, der sich aus den Literaturdaten der Dielektrizitätskonstanten ergibt, im vorliegenden Fall aber als Fitparameter verwendet wurde. Der Wert $a = 0$ ergibt den unkorrigierten Fall mit $E^i = E$.

Die Auswertung [2] ($a, \eta_1, \eta_2, \eta_{12}$ und γ_1 werden angepasst) beschreibt auch den Übergangsbereich der Messergebnisse sehr gut. Der als Fitparameter erhaltene Wert der Rotationsviskosität stimmt gut mit dem Literaturwert überein, die Werte der anderen Viskositätsparameter sind sinnvoll, können jedoch aufgrund fehlender Literaturwerte nicht näher beurteilt werden. Der Betrag der Helfrich-Viskosität η_{12} erscheint hoch, da dieser Koeffizient gewöhnlich deutlich geringer als die Scherviskositäten ist⁶¹.

In Abb. 33 wurde mit Anpassung [3] überprüft, ob mit einem festgesetzten Viskositätskoeffizient $\eta_{12} = 0$ ebenfalls eine gute Beschreibung der Messdaten möglich ist. Hierbei wurden die anderen Viskositätskoeffizienten außer η_{12} sowie a angepasst.

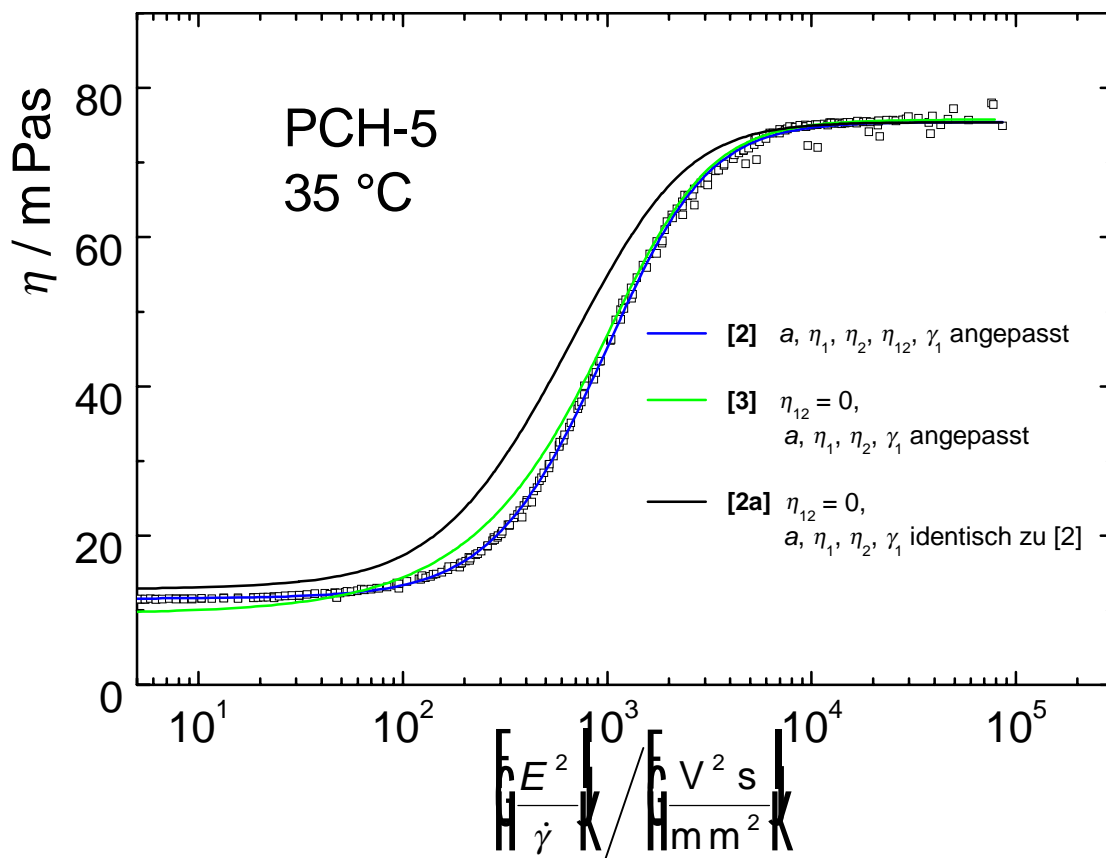


Abb. 33. Verschiedene Anpassungen der Masterkurve, Erklärungen der Fitfunktionen im Text.

Diese Anpassung zeigt deutliche Abweichungen gegenüber den Messdaten. Die Werte der Viskositätsparameter η_1 und γ_1 in Tab. 5 sind negativ und damit unsinnig.

Es ist jedoch möglich, eine sinnvolle Viskositätsfunktion mit der Bedingung $\eta_{12} = 0$ zu erhalten, wenn bei Anpassung [2] die Werte der anderen Viskositätskoeffizienten sowie des E -Feld-Parameters a beibehalten werden ([2a] in Abbildung 33). Die Funktion [2a] ist somit keine Fitkurve. Die Abweichung zu den Messdaten lässt sich annähernd als eine Verschiebung entlang der Abszisse zu niedrigen reduzierten Feldstärken beschreiben.

Es erscheint unwahrscheinlich, dass diese Verschiebung von [2a] zu [2] tatsächlich auf die Helfrich-Viskosität η_{12} zurückzuführen ist. Dies ist zwar rechnerisch mit dem hohen Wert $\eta_{12} = -45$ mPa s (Tab. 5) möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass η_{12} hierbei die Funktion eines Korrekturparameters einer E -Feldverschiebung übernimmt, die auf andere Ursachen zurückgeführt werden muss. In diesem Fall stellt η_{12} nicht mehr den Wert der Helfrich-Viskosität dar.

Die bei [2a] zu beobachtende Verschiebung wurde deshalb durch einen zusätzlichen, physikalisch zunächst unbegründeten Parameter k zur Korrektur der reduzierten elektrischen Feldstärke (Gl. (71)) berücksichtigt:

$$\tilde{E}^2 = k \frac{\Delta \epsilon \epsilon_0}{\gamma_1} \frac{E^2}{\dot{\gamma}} \quad (82)$$

Die Multiplikation mit dem Parameter k bewirkt - anders als die orientierungsabhängige E -Feldkorrektur mit dem Parameter a - eine Verschiebung der Fitkurve entlang der Abszisse, ohne die Steigung im Übergangsbereich zu beeinflussen. Die bisherigen Anpassungen ergeben sich mit $k = 1$. Mit diesem Korrekturfaktor als zusätzlichen Fitparameter sowie $\eta_{12} = 0$ ergibt sich Anpassung [4] in Abb. 34.

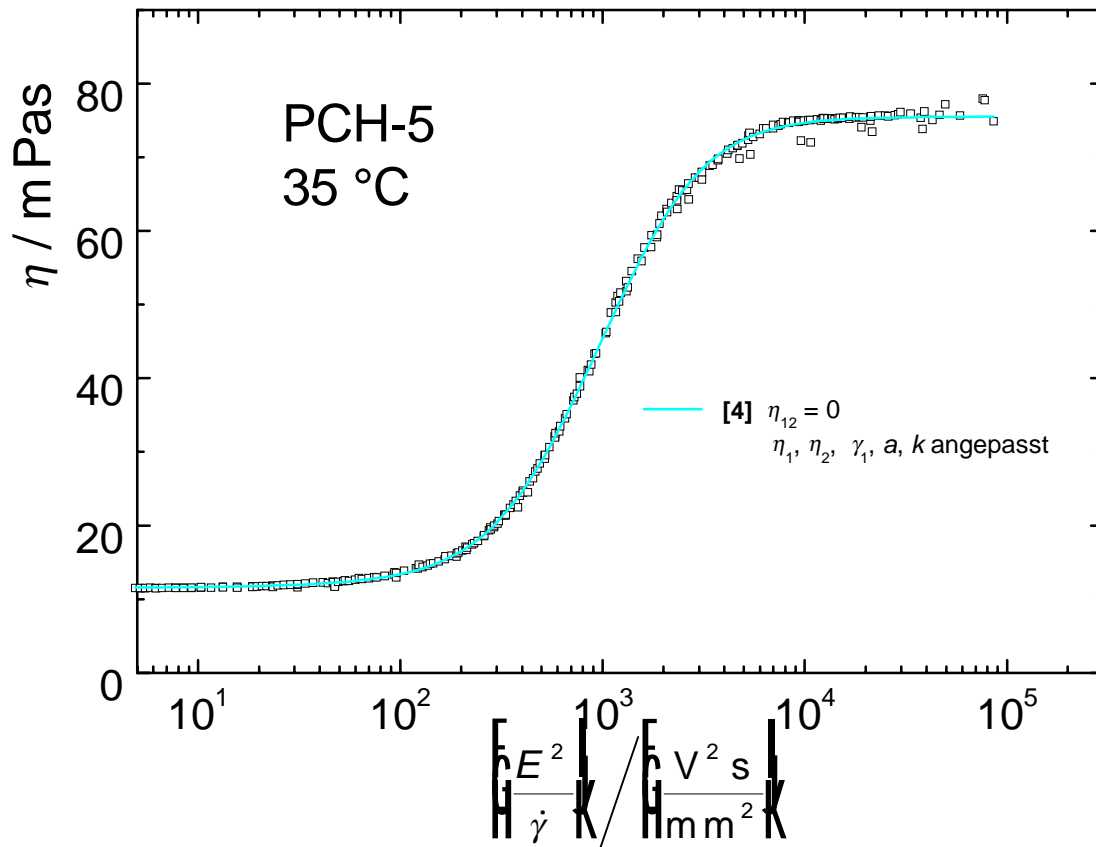


Abb. 34. Anpassung mit zusätzlichem Korrekturfaktor k der elektrischen Feldstärke.

Mit nur sehr geringen Unterschieden ergeben sich für die Viskositätsparameter η_1 , η_2 und γ_1 dieselben Werte wie bei Anpassung [2]. Der Parameter a ist jedoch mit dem zusätzlichen Parameter k weniger als halb so groß wie der Literaturwert. Da sich alle drei Parameter a , k , und η_{12} bei der Anpassung aus dem Übergangsbereich der Masterkurve von Fließ- zur E -Feldausrichtung ergeben, sind diese Parameter nicht voneinander unabhängig.

Da die Anpassungen [2] bzw. [4] gleich gute Beschreibungen der Messdaten liefern, ist eine Bestimmung von η_{12} aus den elektrorheologischen Messergebnissen nur dann möglich, wenn Fehler der reduzierten Feldstärke ausgeschlossen werden können. Mögliche Ursachen für $k \neq 1$ werden in Abschnitt 4.6.6 diskutiert.

4.6.4 Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Feldstärke: 5CB

Anders als bei PCH-5 sind die Viskositätskoeffizienten des nematischen Flüssigkristalls n-Pentylcyanobiphenyl (5CB) bereits mehrfach untersucht worden. Insbesondere die Arbeiten von Knepe und Schneider liefern aufgrund eines hohen experimentellen Aufwands und der sorgfältigen Anwendung von Korrekturen präzise Referenzwerte für die Scher- und die Rotationsviskosität^{53,55,61,66}. Die Literaturdaten sind in Tab. 4 angegeben.

Einsatz verschiedener Messgeometrien

Die Messungen an 5CB wurden mit beiden für die Elektrorheologie zur Verfügung stehenden Zylinder-Messgeometrien, ER1 und ER2, durchgeführt, während PCH-5 nur mit der Geometrie ER1 vermessen wurde, da der zweite Messzylinder erst später angefertigt wurde. Die beiden Geometrien unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Zylindermantellänge (s. Abb. 5, Tab. 1). Die größere Länge von ER2 gegenüber ER1 verringert zum einen den Umrechnungsfaktor A zwischen Drehmoment und Schubspannung: Durch die größere Mantelfläche ergibt sich bei gleicher Schubspannung ein höheres Drehmoment, so dass die Messempfindlichkeit bei den niedrigviskosen Nematiten insbesondere bei niedrigen Scherraten und Feldstärken gesteigert wird.

Außerdem bewirkt die größere Zylinderlänge geringere durch elektrische „Streifelder“ bedingte Messfehler²⁶: Zwischen den Kanten des Innen- und der Mantelfläche des Außenzylinders sowie zwischen den Bodenflächen der beiden Zylinder ist ebenfalls ein elektrisches Feld mit abweichender Feldstärke vorhanden, das die Messergebnisse mehr oder weniger stark beeinflusst. Mit zunehmendem Verhältnis von Zylindermantellänge /-durchmesser nimmt der Anteil von Rand- und Bodenbereich an der gesamten Geometrieoberfläche ab. Wenn Messungen mit beiden Geometrien zu gleichen Ergebnissen führen, kann der Einfluss dieser „Randeffekte“ vernachlässigt werden. Die Ergebnisse beider Geometrien werden am Ende dieses Abschnitts (Abb. 39) verglichen.

Ergebnisse der Messeinrichtung ER2

In Abb. 35 sind die Messergebnisse $\eta(E, \dot{\gamma})$ von 5CB bei 300 K als Masterkurve gegen $E^2/\dot{\gamma}$ aufgetragen. Zusätzlich sind theoretische Viskositätskurven eingezeichnet, die aus den Literaturdaten der Viskositätskoeffizienten (Tab. 6) sowohl für $a = 0$ als auch für den Literaturwert $a = 0,44$ ([0a] bzw. [0b]) berechnet sind. Beide Viskositätsfunktionen enthalten somit keine angepassten Parameter.

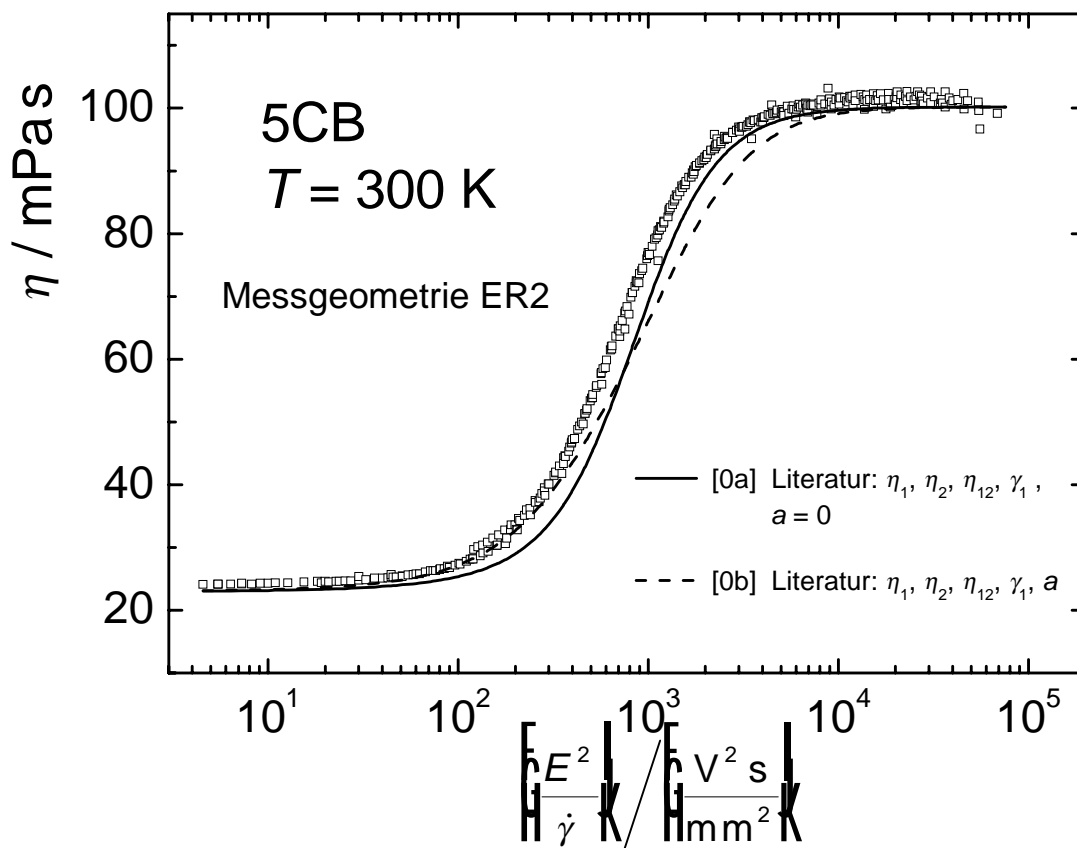


Abb. 35. Vergleich der Messergebnisse für 5CB (Messgeometrie ER2) mit Literaturdaten (Tab. 4) .

Die gemessenen Viskositäten zeigen gegenüber beiden theoretischen Funktionen eine Verschiebung zu niedrigeren reduzierten Feldstärken. Die Steigung im Übergangsbereich wird mit $a = 0$ besser beschrieben als unter Berücksichtigung der Inneren Feldstärke E^i mit $a = 0,44$. Die Abweichungen der Ordinatenwerte (Viskositäten) gegenüber den Literaturdaten ist nur gering. Im Folgenden werden die Koeffizienten entsprechend der Vorgehensweise bei PCH-5 an die Messergebnisse angepasst. Hiermit kann gezeigt werden, welche Viskositätskoeffizienten sich aus den Messergebnissen bestimmen lassen .

In Abb. 36 sind die Messergebnisse zusammen mit den Anpassungen nach Typ [1], [2] und [2a] dargestellt, d. h. zunächst ohne den Korrekturparameter k .

- [1] Drehmomentbilanz ohne Berücksichtigung der Inneren Feldstärke ($a = 0$). Alle Viskositätskoeffizienten ($\eta_1, \eta_2, \eta_{12}$ und γ_1) angepasst.
- [2] Berücksichtigung der Inneren Feldstärke E^i . Anpassung aller Parameter ($a, \eta_1, \eta_2, \eta_{12}$ und γ_1).
- [2a] $\eta_{12} = 0$, die Werte der weiteren Parameter sind gleich denen bei [2]

Die Auswertung nach [3] wird nicht mehr dargestellt, da bereits bei PCH-5 zu erkennen war, dass eine sinnvolle Beschreibung der Messdaten mit $\eta_{12} = 0$ und ohne zusätzlichen Korrekturparameter nicht möglich ist.

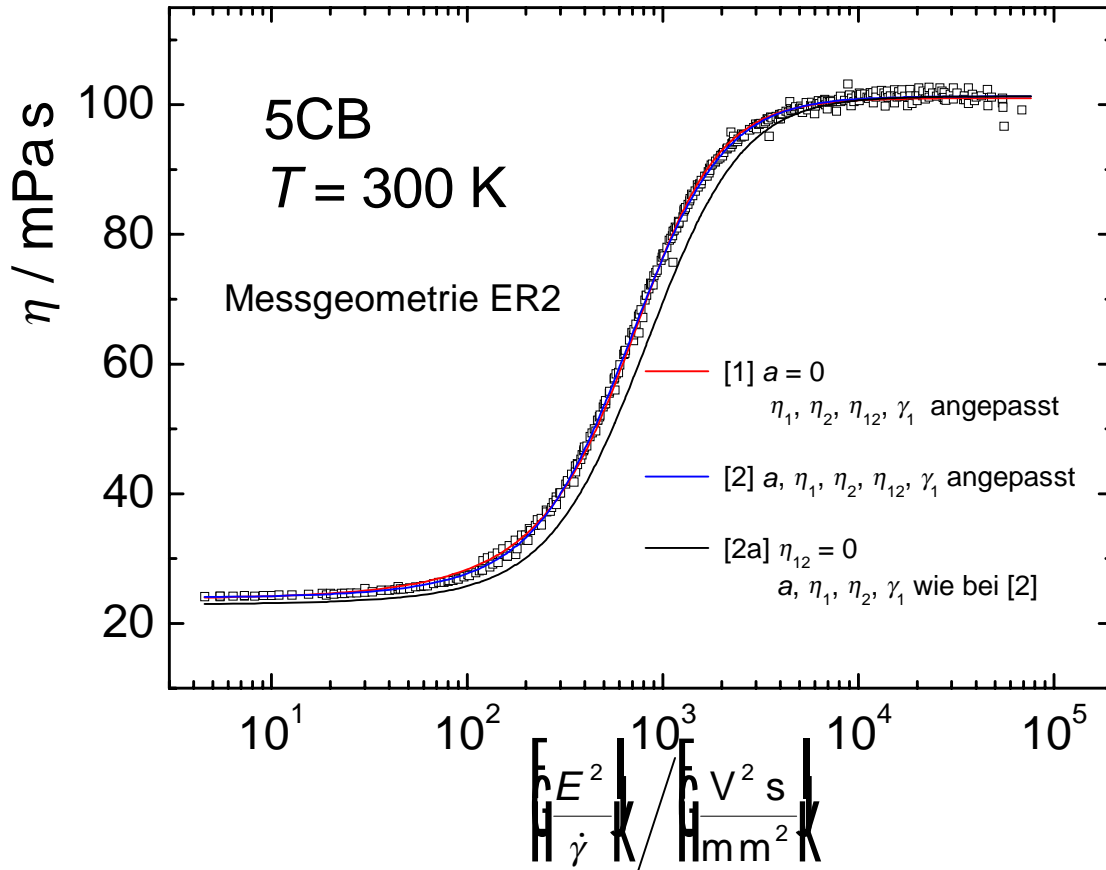


Abb. 36. 5CB: Ergebnisse mit der Zylinder-Messeinrichtung ER2.

Tab. 6. Viskositäts- und Feldkorrekturparameter^a für 5CB bei 26,85 °C (300 K) Messgeometrie ER2

	η_1 /mPas	η_2 /mPas	$-\gamma_2$ /mPas	γ_1 /mPas	η_{12} /mPas	a	k	χ^2
Lit. ^b	19,8	100,2	80,4	73,5	-6,9	0,44	1	
[1]	10,9 ± 1,1	101,0 ± 0,1	90,1 ± 1,2	71,3 ± 0,3	37 ± 2	0	1	6,3 · 10 ⁻⁷
[2]	19,9 ± 0,9	101,3 ± 0,1	81,4 ± 1	75,4 ± 0,3	29 ± 1	0,13 ± 0,01	1	4,7 · 10 ⁻⁷
[4]	20,2 ± 0,9	101,3 ± 0,1	81,1 ± 1	73,7 ± 0,7	0	0,11 ± 0,01	1,20 ± 0,01	4,7 · 10 ⁻⁷
[4a]	19,9 ± 1,3	101,3 ± 0,1	81,4 ± 1,4	74,5 ± 3	14 ± 57	0,11 ± 0,05	1,1 ± 0,4	4,7 · 10 ⁻⁷
[4b]	20,4 ± 0,9	101,3 ± 0,1	80,9 ± 1	73,2 ± 0,8	-6,9	0,11 ± 0,01	1,25 ± 0,01	4,7 · 10 ⁻⁷

^a Vorgegebene, nicht angepasste Werte sind fett gedruckt.

^b Scherviskosität: ⁵³; Rotationsviskosität: ⁵⁵

Eine - verglichen mit PCH-5 - recht gute Anpassung ist bereits nach [1] möglich, d. h. mit $a = 0$. Allerdings weicht hier der Wert von η_1 stark vom Literaturwert ab. Die Fitkurve [2] liefert wie bei PCH-5 eine gute Anpassung an die Messdaten sowie Werte für die Viskositätskoeffizienten, die mit Ausnahme von η_{12} gut mit der Literatur übereinstimmen. Der Wert für a liegt erheblich unter dem Literaturwert. Die Funktion [2a] mit $\eta_{12} = 0$ liefert eine Viskositätskurve, die gegenüber den Messdaten zu höheren Feldstärken verschoben ist und sehr der Funktion [0a] der Literaturdaten ähnelt. Interessant ist der Vergleich mit PCH-5 (Abb. 33): Dort ist die Funktion [2a] in entgegengesetzte Richtung auf der x -Achse verschoben.

Mit dem zusätzlichen Fitparameter k zur Korrektur der elektrischen Feldstärke wurden die folgenden Viskositätsfunktionen ermittelt, die in Abb. 37 dargestellt sind:

[4] $\eta_{12} = 0$ festgesetzt; k , a , η_1 , η_2 , und γ_1 angepasst

[4a] Zusätzlich η_{12} angepasst

[4b] $\eta_{12} = -6,9$ mPas (Literaturwert) festgesetzt, ansonsten wie bei [4]

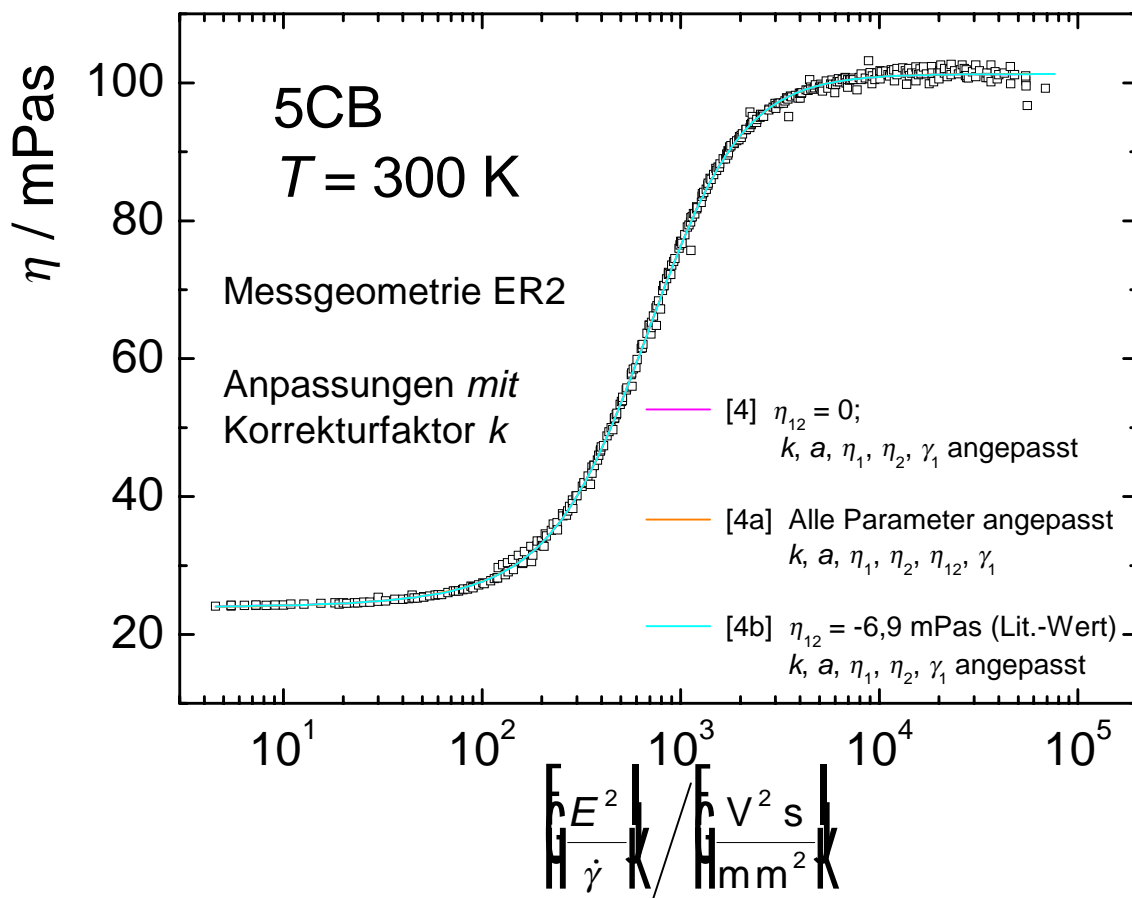


Abb. 37. Anpassungen mit zusätzlichem Verschiebungsfaktor k .

Die Fitkurven [4], [4a] und [4b] liegen so dicht nebeneinander, dass sie sich in Abb. 37 nicht unterscheiden lassen. Es ist also auch bei 5CB eine Anpassung mit $\eta_{12} = 0$ möglich, wenn ein Korrekturfaktor für die Abszisse eingesetzt wird. Wie sich an der Unsicherheit von η_{12} in Tab. 6 erkennen lässt, enthält der Fit [4a] zu viele anpassbare Parameter. Bei allen drei Anpassungen ergeben sich die gleichen Werte für η_2 und nur geringe Unterschiede bei η_1 und γ_1 .

Bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen den Werten des Fitparameters η_{12} (Vorzeichen und Betrag) bei Anpassung [2] (d. h. mit $k = 1$) und von k bei Anpassung [4] ($\eta_{12} = 0$): Bei PCH-5 ergibt sich $\eta_{12} = -45$ mPas bei [2] und $k = 0,73$ bei [4]; bei 5CB sind die entsprechenden Werte $\eta_{12} = 29$ mPas bzw. $k = 1,20$. Somit kann eine Verschiebung des Kurvenverlaufs parallel zur Abszisse nicht nur durch $k < 1$ (bzw. $k > 1$), sondern auch durch $\eta_{12} < 0$ (bzw. $\eta_{12} > 0$) erreicht werden. Die übrigen Parameter der Anpassungen [2] und [4] unterscheiden sich bei beiden Substanzen PCH-5 und 5CB nur geringfügig.

Ergebnisse der Messeinrichtung ER1

Die Messergebnisse, die für 5CB mit der Messeinrichtung ER1 erhalten wurden, sowie die Ergebnisse der verschiedenen Anpassungen sind in Abb. 38 und Tab. 7 zusammengefasst.

In der Abbildung sind zur besseren Übersicht nur die folgenden Funktionen eingetragen.

- [1] Drehmomentbilanz ohne Berücksichtigung der Inneren Feldstärke ($a = 0$). η_1 , η_2 , η_{12} und γ_1 angepasst.
- [2] Berücksichtigung der Inneren Feldstärke E^i . Anpassung aller Parameter (a , η_1 , η_2 , η_{12} und γ_1).
- [4] $\eta_{12} = 0$ festgesetzt; k , a , η_1 , η_2 , η_{12} und γ_1 angepasst

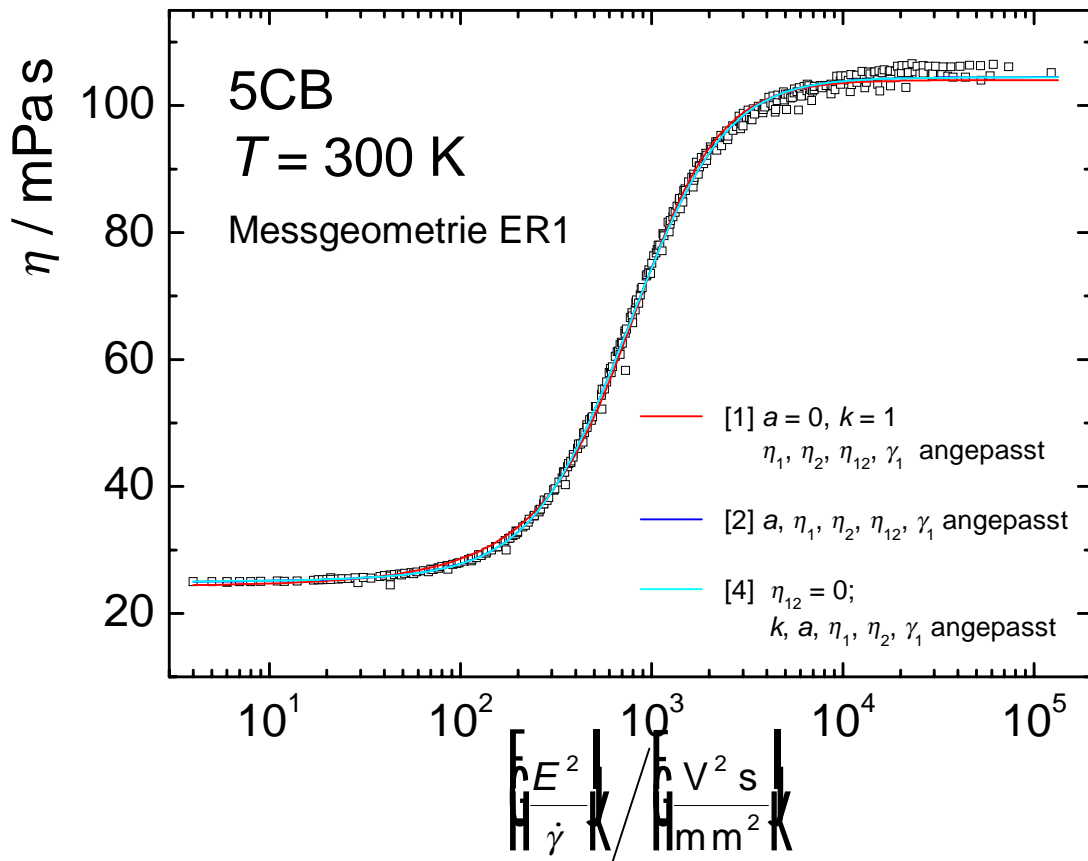


Abb. 38. Messergebnisse von 5CB bei Verwendung der Geometrie ER1, zusammen mit den wichtigsten Anpassungen.

Tab. 7. Viskositäts- und Feldkorrekturparameter für 5CB bei 26,85 °C Messgeometrie ER1

	η_1 /mPas	η_2 /mPas	$-\gamma_2$ /mPas	γ_1 /mPas	η_{12} /mPas	a	k	χ^2
Lit.	19,8	100,2	80,4	73,5	-6,9	0,44	1	
[1]	$9,7 \pm 1,5$	$104,0 \pm 0,1$	$94,3 \pm 1,6$	$70,1 \pm 0,6$	22 ± 2	0	1	$1,1 \cdot 10^{-6}$
[2]	$23,3 \pm 0,8$	$104,5 \pm 0,1$	$81,2 \pm 0,9$	$78,3 \pm 0,4$	13 ± 1	$0,18 \pm 0,01$	1	$8,0 \cdot 10^{-7}$
[4]	$23,6 \pm 0,8$	$104,4 \pm 0,1$	$80,8 \pm 0,9$	$78,1 \pm 0,5$	0	$0,17 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$8,2 \cdot 10^{-7}$
[4a]	$23,3 \pm 0,9$	$104,5 \pm 0,1$	$81,2 \pm 1$	$78,7 \pm 0,6$	28 ± 252	$0,20 \pm 0,6$	$0,9 \pm 1,7$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
[4b]	$23,7 \pm 0,8$	$104,4 \pm 0,1$	$80,7 \pm 0,9$	$77,9 \pm 0,6$	-6,9	$0,18 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,01$	$8,3 \cdot 10^{-7}$

Vergleich der Messergebnisse beider Geometrien

Bei der Messung mit der Messgeometrie ER1 ergeben sich gegenüber ER2 etwas höhere Werte für η_1 , η_2 und γ_1 (s. Tab. 8). Die mit beiden Messgeometrien erhaltenen Messdaten sind zum Vergleich in Abb. 39 dargestellt.

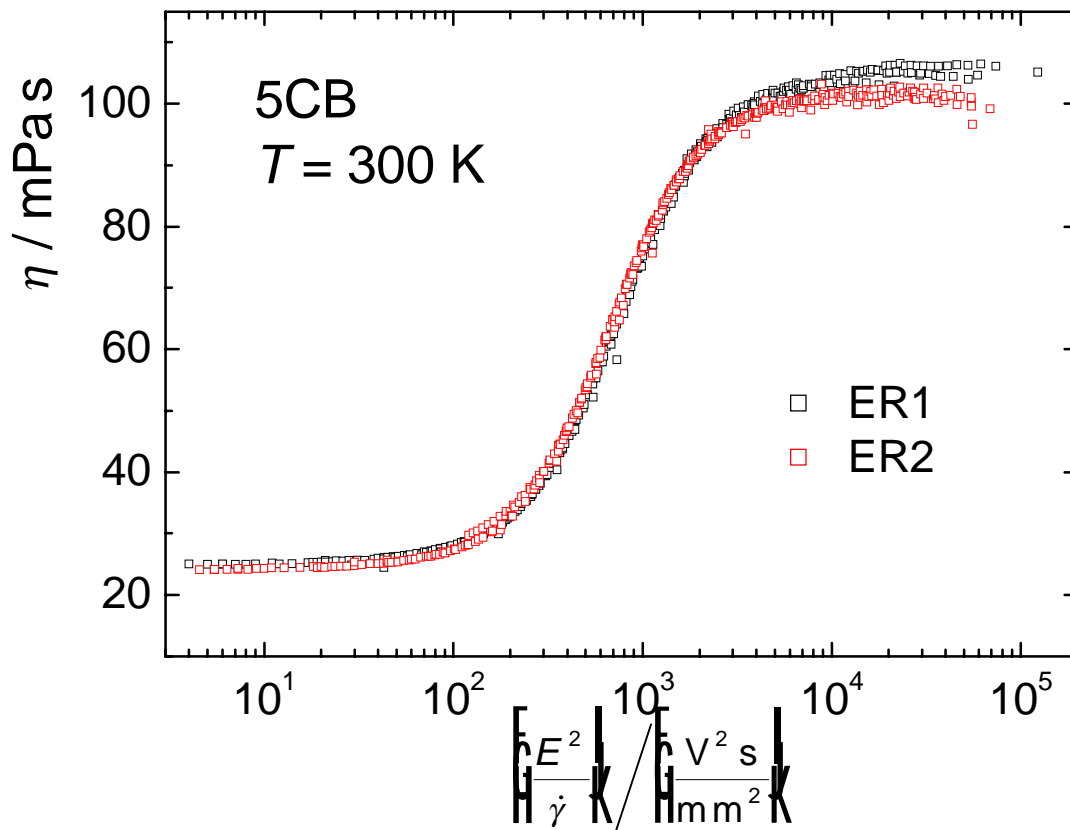


Abb. 39. Vergleich der Messergebnisse beider Messgeometrien.

Tab. 8. Vergleich wichtiger Viskositätskoeffizienten und davon abgeleiteter Größen (nach Anpassung [4])

	η_1 /mPa s	η_2 /mPa s	γ_1 /mPa s	θ_0 /°	$\eta(\theta_0)$
Lit.	19,8	100,2	73,5	12,0	21,9
ER2	20,2	101,3	73,7	12,3	23,9
ER1	23,6	104,4	78,1	7,4	24,9

Bei niedrigen reduzierten Feldstärken sowie im Übergangsbereich zur E -Feldausrichtung sind die Messwerte nahezu identisch. Insbesondere ist im Übergangsbereich keine Verschiebung parallel zur Feldstärkenachse festzustellen. Auffällige Unterschiede der Ergebnisse beider Messgeometrien zeigen sich in Abb. 39 bei hohen Feldstär-

ken, während in der Tabelle die größte relative Abweichung (16 %) der Viskositätskoeffizienten bei η_1 und nicht bei η_2 (3 %) auftritt. Bei den experimentell unter Fließausrichtung gemessenen Viskositäten $\eta(\theta_0)$ beträgt die Abweichung der Ergebnisse beider Geometrien jedoch nur 4 %. Besondere Messfehler der Viskosität unter Strömungsausrichtung (d. h. bei hohen Scherraten und niedrigen Feldstärken) sind zudem nicht zu erwarten, da weder eine mangelnde Empfindlichkeit des Drehmomentensensors noch das elektrische Feld zu erhöhten Messfehlern führen können.

Bei der Anpassung der gesamten Masterkurve wirken sich die Unterschiede bei η_2 , die sich aus den verschiedenen Plateauwerten bei E -Feld-Ausrichtung ergeben, auch auf die Fitparameter η_1 und γ_1 aus: Ein Anstieg von η_2 bei ER1 bedeutet eine erhöhte Viskositätsdifferenz $\eta_2 - \eta_1 = -\gamma_2$, die nach Gl. (56) mit dem Fließausrichtungswinkel θ_0 und der Rotationsviskosität γ_1 zusammenhängt. Hierdurch kommt es zu unterschiedlichen Werten von θ_0 bei den verschiedenen Geometrien. Eine Änderung von θ_0 hat Auswirkungen auf die Viskosität unter Fließausrichtung $\eta(\theta_0)$ und damit auf den Viskositätsparameter η_1 . Die Viskositätsparameter können deshalb bei Anpassung der gesamten Masterkurve nicht unabhängig voneinander ermittelt werden.

Die Ursachen der Messfehler bei hohen Feldstärken werden in Abschnitt 4.6.6 (vi) näher analysiert. Um die Fehler bei der Bestimmung von η_2 zu minimieren, ist vermutlich eine andere Auswertung günstiger als die gleichzeitige Anpassung aller Parameter an die Masterkurve. Bei einer Auftragung von η gegen $1/E$ für verschiedene Scherraten sollte sich η_2 durch Extrapolation auf die y -Achse ergeben⁶⁶. In dieser Arbeit wurde sich jedoch auf die Auswertung der Masterkurve beschränkt.

4.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ergebnisse für η_1 , η_2 , γ_1 und η_{12}

Die Anpassung der Viskosität als Funktion von $E^2/\dot{\gamma}$ ergibt bei beiden untersuchten Substanzen Viskositätskoeffizienten η_1 , η_2 bzw. γ_1 in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, soweit sie vorliegen. Dies gilt auch unter den Einschränkungen, die im vorhergehenden Abschnitt zu den Fehlern der Messwerte bei hohen Feldstärken gemacht wurden.

Zunächst etwas überraschend ist die gute Übereinstimmung der Rotationsviskositäten γ_1 mit der Literatur sowohl für PCH-5 als auch für 5CB. Sie lässt sich jedoch verstehen, da sich dieser Viskositätsparameter in der Anpassung sowohl aus der Differenz der Scherviskositäten η_1 und η_2 entsprechend Gl. (56) als auch durch den Übergang von Fließ- zur E -Feldausrichtung ergibt: Der Viskositätskoeffizient γ_1 ist in der reduzierten Feldstärke enthalten, der Wendepunkt der Viskositätskurve mit der Bedingung

$$\tilde{E}^2 = \frac{\Delta\epsilon \epsilon_0}{\gamma_1} \frac{E^2}{\dot{\gamma}} = 1$$

wird somit durch γ_1 mitbestimmt. Die Rotationsviskosität ergibt sich somit sowohl aus den Viskositäten der Plateauwerte unter Fließ- und E -Feldausrichtung als auch aus der Lage des Wendepunkts auf der Abszisse.

Die Helfrich-Viskosität η_{12} kann dagegen aus den elektrorheologischen Messdaten nicht ermittelt werden. Dies ist insbesondere bei Vergleich der Ergebnisse von 5CB mit dem Literaturwert festzustellen. Der Fehler für η_{12} ergibt sich aufgrund einer Verschiebung der Viskositätsdaten der Masterkurve parallel zur Abszisse. Die Ursache dieser Verschiebung ist substanzspezifisch, da die beiden untersuchten Proben unterschiedliches Verhalten zeigen. Verschiedene Möglichkeiten werden in Abschnitt 4.6.6 näher untersucht.

Ergebnisse für a und k

Die drei Parameter η_{12} , a , und k besitzen die Gemeinsamkeit, dass sich ihr Wert bei der Anpassung der Messdaten $\eta(E^2/\dot{\gamma})$ aus dem Übergangsbereich von Fließ- zur E -Feld-Ausrichtung ergibt. Unabhängig von der Messgeometrie zeigt 5CB gegenüber PCH-5 einen anderen Viskositätsverlauf in diesem Bereich. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Berücksichtigung der makroskopischen Inneren Feldstärke E^i verbessert die Anpassungen im Übergangsbereich von PCH-5 und ergibt zunächst einen Wert für den Parameter a , der mit den Literaturwerten der Permittivitäten gut übereinstimmt. Insbesondere kann hiermit die geringere Steigung der experimentellen Daten gegenüber der Anpassung [1] erklärt werden, bei der die Innere gleich der Äußeren Feldstärke gesetzt und somit als von der Direktororientierung unabhängig angesehen wird.
- Bei 5CB sind die Ergebnisse des Parameters a bei allen Anpassungen erheblich kleiner als die Literaturwerte. Der Wert $a = 0$ (unkorrigierter Fall) liefert eine bessere Beschreibung als die Festsetzung von a auf den Literaturwert.
- Die Anpassung der Messdaten von PCH-5 mit dem zusätzlichen Parameter k und festgesetztem $\eta_{12} = 0$ ergibt einen Wert für a , der wie bei 5CB wesentlich kleiner ist als der Literaturwert. Es ist deshalb die Frage zu klären, ob die Berücksichtigung der Inneren Feldstärke E^i in der bisherigen Weise modifiziert werden muss.

4.6.6 Fehlerbetrachtung

Bei dem Vergleich der theoretischen Viskositätskurven mit den Viskositäts-Messwerten treten Messfehler bzw. Unzulänglichkeiten der theoretischen Beschreibung in Erscheinung. Diese äußern sich als Abweichungen in der Ordinate bzw. in der Abszisse.

- (a) Bei hohen Feldstärken (E -Feld-Ausrichtung) weichen die gemessenen Viskositäten geringfügig von dem Literaturwert von η_2 ab, zudem liefern die verschiedenen Messgeometrien unterschiedliche Ergebnisse. Es tritt somit ein Fehler auf der Ordinate der Masterkurve auf. Bei Fließausrichtung ist die Abweichung zwischen Literatur- und Messdaten gering.
- (b) Der Anstieg der Viskosität von Fließ- zur Strömungsausrichtung erfolgt nicht genau bei der theoretisch berechneten reduzierten Feldstärke. Dieser Fehler auf der Abszisse der Masterkurve lässt sich formal durch einen Verschiebungsfaktor k beschreiben, der auf substanzspezifische Eigenschaften zurückzuführen ist. Der Fehler tritt besonders bei mittleren reduzierten Feldstärken $\tilde{E}^2 \approx 1$ in Erscheinung.

Die möglichen Ursachen sollen folgendermaßen eingeteilt und nachfolgend diskutiert werden:

- i.* Temperaturfehler
- ii.* Beschreibung des \mathbf{E}^i -Felds
- iii.* Fehler der Dielektrizitätskonstanten
- iv.* Einfluss der Leitfähigkeit
- v.* Ausrichtung an den Oberflächen der Messgeometrie
- vi.* Elektrostatische Anziehung zwischen Messbecher und Innenzylinder

i. Temperaturfehler

Ein Fehler bei der Temperaturmessung wirkt sich nicht nur auf die Ordinate, sondern auch auf die Abszisse der Masterkurve aus: In die reduzierte Feldstärke \tilde{E}^2 fließen nach Gl. (72) neben $E^2/\dot{\gamma}$ auch die temperaturabhängigen Größen $\Delta\varepsilon$ und γ_1 ein. Die Unterschiede zwischen PCH-5 und 5CB bei hoher Reproduzierbarkeit der Messwerte ließen sich nur auf einen systematischen Temperaturfehler zurückführen. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Temperierung aller Messungen in gleicher Weise erfolgte und sich die für die beiden Substanzen gewählten Messtemperaturen nicht wesentlich unterscheiden. Zudem ist aufgrund der guten Übereinstimmung der Viskositätskoeffizienten mit den Literaturwerten nur ein geringer Temperaturfehler möglich.

ii. Beschreibung des E^i -Felds

Für die Berechnung von \mathbf{E}^i bleibt bisher der Einfluss der Leitfähigkeit κ unberücksichtigt (Annahme: $\kappa = 0$). Dies führt zu dem Ergebnis, dass nur die Komponente E_y^i (parallel zum äußeren Feld und zum Geschwindigkeitsgradienten) des Inneren Feldes von Null verschieden ist. Bei Berücksichtigung der Leitfähigkeit kann innerhalb der Probe jedoch auch eine Komponente E_x^i in Fließrichtung auftreten, die auf die Anisotropie der Leitfähigkeit zurückzuführen ist und die ebenfalls zum Drehmoment Γ_ε beiträgt^{67,68}. Eine detaillierte Analyse dieser Zusammenhänge könnte zu einer Modifizierung der bisherigen Beschreibung von \mathbf{E}^i führen.

Eine vollständige Berücksichtigung der Leitfähigkeit ist jedoch kompliziert, da diese nicht nur das elektrische Feld verändert, sondern auch zu einem zusätzlichen hydrodynamischen Drehmoment auf den Direktor führt, wenn Raumladungen auftreten, auf die im E -Feld Kräfte wirken. Die Zusammenhänge sind in (iv) näher beschrieben.

iii. Fehler der Dielektrizitätskonstanten

Ein fehlerhafter Wert der für die Auswertung verwendeten dielektrischen Anisotropie würde eine Verschiebung der Masterkurve parallel zur Abszisse bewirken und wäre somit ein Grund für einen Wert $k \neq 1$ in Gl. (82), der sich in diesem Fall als Korrekturparameter von $\Delta\varepsilon$ verstehen ließe.

Neben der bereits erwähnten Temperaturabhängigkeit gibt es zwei weitere, mögliche Ursachen für einen Fehler von $\Delta\varepsilon$: Einerseits sind geringe Verunreinigungen der Substanzen nicht auszuschließen, und andererseits muss eventuell eine Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten berücksichtigt werden. Die für die Auswertung verwendeten Literaturwerte der „statischen“ Dielektrizitätskonstanten von PCH-5⁵¹ bzw. 5CB⁵² (Tab. 4) wurden bei Frequenzen von 1 kHz bzw. 1,6 kHz bestimmt. Von

PCH-5 wird in der zitierten Literatur für eine ausgewählte Temperatur auch die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten dargestellt: ϵ_{\parallel} nimmt bei geringen Frequenzen ab, während ϵ_{\perp} nahezu frequenzunabhängig ist. Die für die Auswertung benutzten Daten der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ und damit die berechneten Werte des dielektrischen Drehmoments wären damit im vorliegenden Fall einer angelegten Gleichspannung zu groß. Eine Abnahme von ϵ_{\parallel} mit abnehmender Frequenz ist jedoch schwer zu begründen.

iv. Einfluss der Leitfähigkeit

Bisher wurde die Leitfähigkeit κ der untersuchten Nematn vernachlässigt. Diese betrug nach Messungen des Stromflusses in der ER-Geometrie bei angelegter Gleichspannung:

$$\begin{aligned}\kappa(\text{PCH-5, } 35\text{ }^{\circ}\text{C}) &\approx 10 \dots 100 \cdot 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \kappa(\text{5CB, } 26,85\text{ }^{\circ}\text{C}) &\approx 1 \dots 5 \cdot 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Dabei wurde im Allgemeinen eine Abnahme der Leitfähigkeit während der ersten Sekunden bzw. Minuten nach Anlegen einer Gleichspannung beobachtet. Sie ist auf eine Abnahme einer geringen Konzentration von Verunreinigungen durch Elektrolyse zurückzuführen. Ein Ladungstransport unter Hochspannung bei Substanzen geringer Leitfähigkeit ist immer mit der Bildung von Raumladungen verbunden⁶⁹, auf die im E -Feld Coulomb-Kräfte wirken, die zu einer veränderten Ausrichtung sowie zu konvektiven oder sogar turbulenten Strömungen führen können. Welcher von diesen unterschiedlichen Effekten dominiert, wird vor allem von der Art des angelegten Feldes bestimmt (Gleich- oder Wechselfeld, letzteres in Abhängigkeit der Frequenz). Diese Phänomene werden unter dem Begriff elektrohydrodynamische Instabilitäten zusammengefasst, deren Beschreibung bei anisotropen Phasen noch komplexer als im isotropen Fall ist (Abschnitt 6.1), da es mehr Möglichkeiten für das Entstehen von Raumladungen gibt⁶².

Bei den elektorrheologischen Messungen wurden in den meisten Fällen *Gleichfelder* verwendet. Unter diesen Bedingungen treten Ladungsinjektionen an den Elektroden auf, wie sie auch von isotropen Phasen bekannt sind⁷⁰. Die Coulomb-Kraft auf die Raumladungen führt zu wirbelförmigen Strömungen (s. Abschnitt 6.1), die im Fall der hier untersuchten Nematn die Ausrichtung des Direktors stören. Zur Unterscheidung von anderen Instabilitäten, die bei Flüssigkristallen auftreten und ebenfalls auf die Leitfähigkeit zurückzuführen sind, werden diese Sekundärströmungen „Felici-Bénard-Instabilitäten“ genannt⁷¹. Bei den elektorrheologischen Experimenten ist bei einer Ausrichtung des Direktors parallel zum Feld (hohe Feldstärke, geringe Scherrate) und nicht vernachlässigbarer Leitfähigkeit eine Abnahme der gemessenen Viskosität,

$\eta < \eta_2$ zu erwarten. In *Wechselfeldern* treten injizierte Raumladungen bereits bei niedriger Frequenz nur noch in Elektrodennähe auf, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gering ist. Deshalb bleibt die Wirbelbildung im Probeninneren aus.

Der Unterschied zwischen Gleich- und Wechselfeldern bei der Ausrichtung des Direktors ist am Beispiel von para-Azoxyanisol mit Röntgenbeugung bereits frühzeitig festgestellt worden⁷²: Die Beugungsbilder zeigen eine zunehmend bessere Ausrichtung im E -Feld in der Reihenfolge d. c. < a. c. (50 Hz) < a. c. (1000 Hz).

Die Tatsache, dass sich para-Azoxyanisol überhaupt parallel zum E -Feld ausrichtet, stellt eine andere Auswirkung der Leitfähigkeit dar und wird „Carr-Helfrich-Instabilität“ genannt⁷¹: Dieser nematische Flüssigkristall besitzt eine negative dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon < 0$), so dass die Ausrichtung im elektrischen Feld senkrecht und nicht parallel zur Feldrichtung erfolgen sollte. Die senkrechte Ausrichtung findet sich jedoch nur bei hohen Frequenzen ($> \sim 10$ kHz) des angelegten E -Felds. Die parallele Ausrichtung erfolgt dagegen in Gleichfeldern und besser – da in Abwesenheit von EHD-Instabilitäten durch Ladungsinjektionen – in Wechselfeldern geringer Frequenz ($< \sim 10$ kHz). Die Ursache dieser von Carr⁷³ beschriebenen und von Helfrich^{67,68} gedeuteten Ausrichtung ist eine Kombination von elektrischem und hydrodynamischen Drehmoment, die auf die Anisotropie der Leitfähigkeit zurückzuführen ist: In der Vorzugsrichtung des Nematen ist die Viskosität (η_1) am geringsten und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger (Ionen) sowie die Leitfähigkeit am höchsten: $\Delta\kappa = (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}) > 0$. Aufgrund dieser Anisotropie der Leitfähigkeit entstehen Raumladungen, auf die in E -Feldrichtung Kräfte wirken. Der nach Carr und Helfrich benannte Effekt nimmt bei hohen Frequenzen stark ab, so dass hier die Ausrichtung nur von $\Delta\epsilon$ und nicht von $\Delta\kappa$ bestimmt wird.

Bei den hier untersuchten Nematen PCH-5 und 5CB sind beide Größen, $\Delta\epsilon$ und $\Delta\kappa$, positiv. Es ist die Frage zu klären, ob und wie die Anisotropie $\Delta\kappa$ nach dem Mechanismus von Carr und Helfrich zu einem zusätzlichen Drehmoment in der Drehmomentbilanz führt. Hierzu kann jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden.

Für eine Beurteilung, ob und wie stark ein Einfluss der Leitfähigkeit auf die Direktorausrichtung entsprechend dem Ansatz von Carr und Helfrich auftritt, sind zusätzliche Messungen der Wechselstrom-Leitfähigkeit notwendig, die in dieser Arbeit nicht durchgeführt worden sind. Die Leitfähigkeit lässt sich prinzipiell gleichzeitig mit elektrorheologischen Eigenschaften im Rheometer bestimmen, indem bei angelegtem E -Feld neben der Stromamplitude auch deren Phasenverschiebung δ zur Spannung gemessen wird. Aus den Anteilen des Stroms bei $\delta = 0$ bzw. $\delta = 90^\circ$ ergeben sich die Ohmsche Leitfähigkeit bzw. die Dielektrizitätskonstante, wobei aufgrund der bei

elektrorheologischen Messungen erzielten unterschiedlichen Ausrichtung auch die Anisotropie beider Größen zugänglich sein sollte.

Nachweis von EHD-(Felici-Bénard-)Instabilitäten:

Eine beobachtete Zeitabhängigkeit der Viskosität bei elektrorheologischen Messungen mit angelegtem *Gleichfeld* ist vermutlich auf elektrohydrodynamische Instabilitäten zurückzuführen. In Abb. 40 ist für PCH-5 bei einer bestimmten Temperatur, Scherrate und Feldstärke der zeitliche Verlauf der gemessenen Viskosität bei Anlegen von Wechsel- bzw. Gleichspannung dargestellt: Bei Einschalten von Gleichspannung steigt die Viskosität für eine Dauer von etwa 1 min um etwa 5% an. Erst danach wird ein Plateau-Wert erreicht, der identisch ist mit dem zeitlich konstanten Viskositätswert bei angelegter Wechselspannung (50 Hz).

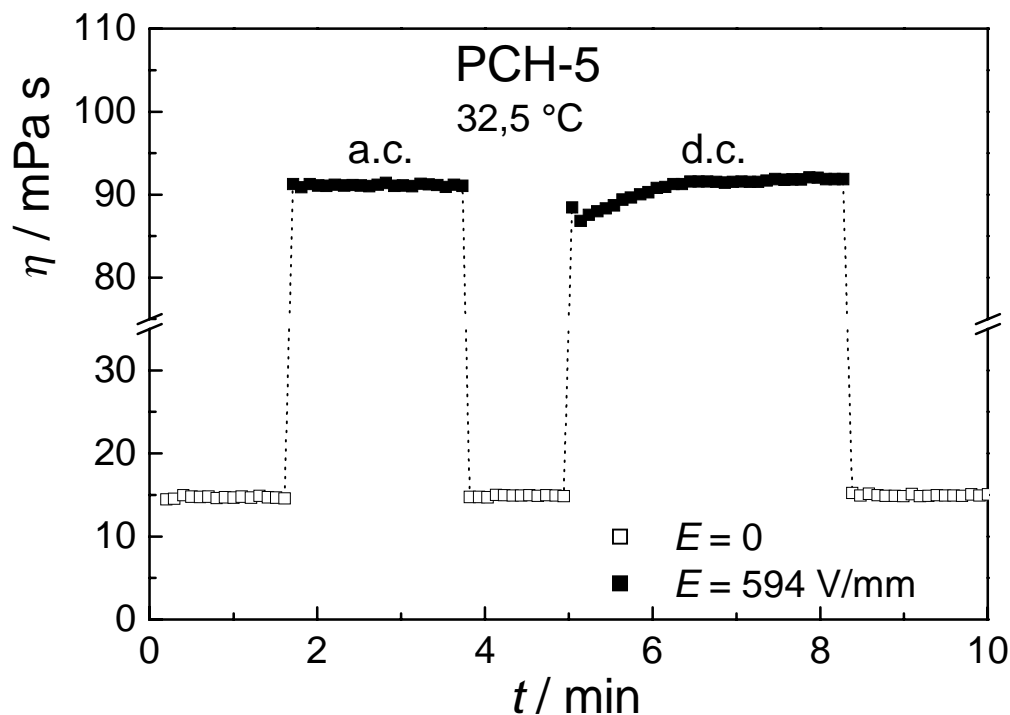


Abb. 40. Zeitabhängigkeit der Viskosität ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) bei angelegter Gleich- bzw. Wechselspannung (50 Hz, $E = 1/\sqrt{2} \hat{E}$).

Gleichzeitig mit der Viskositätszunahme tritt eine Abnahme des Stromflusses von etwa 2 auf 1 μA auf^a, entsprechend einer Leitfähigkeitsänderung $\kappa = 60 \dots 30 \cdot 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Mit der Stromstärke nehmen auch die EHD-Instabilitäten ab, so dass die

^a Eine vergleichbare Abnahme des Stromflusses während der ersten Sekunden bzw. Minuten nach Anlegen von Gleichspannung war häufig bei den in dieser Arbeit untersuchten, wenig leitfähigen Systemen zu beobachten. Sie ist auf eine elektrolytische Entfernung von Verunreinigungen zurückzuführen.

Ausrichtung des Direktors in Feldrichtung weniger gestört wird und die Viskosität auf den Wert der Ausrichtung durch ein Wechselfeld - bei dem keine Sekundärströmungen vorliegen - ansteigt. Die in Abb. 40 gezeigten unterschiedlichen Ergebnisse bei der Verwendung von Gleich- bzw. Wechselspannung sind qualitativ reproduzierbar und treten auch bei höheren Temperaturen auf, jedoch nicht mehr oberhalb des Klärpunkts. Bei allen Messungen ergaben sich spätestens 2 min nach Einschalten des elektrischen Feldes identische Viskositäten für Wechsel- und Gleichspannung. Da für die Darstellung in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 29) die Messwerte erst mehrere Minuten nach Einschalten des elektrischen Feldes ausgewertet wurden, ist hier kein Unterschied zwischen Gleich- und Wechselfeld zu erkennen.

Damit bei ER-Messungen EHD-Instabilitäten vermieden werden, ist grundsätzlich ein elektrisches Wechsel- gegenüber einem Gleichfeld vorzuziehen. Dies ist in dieser Arbeit jedoch erst bei deren Fertigstellung erkannt worden. Es muss hier deshalb die Frage gestellt werden, wie stark die unter Gleichspannung ermittelten Ergebnisse (Tab. 5 – 8, Abb. 32 – 39) durch elektrohydrodynamische Instabilitäten beeinflusst sind. Der aufgetretene Fehler kann aus mehreren Gründen als gering bewertet werden:

- Die Messprozeduren bestanden aus Fließkurven mit jeweils einer Aufwärts- und Abwärtsrampe von jeweils 5 min Dauer. Für die Auswertung wurden nur die Punkte der Abwärtsrampen herangezogen, bei denen das elektrische Feld bereits für eine Zeit $t \geq 5$ min eingeschaltet war. Nach dieser Messdauer wurden zumindest bei $E = 594$ V/m kein Unterschied zwischen Gleich- und Wechselfeld beobachtet.
- Elektrohydrodynamische Instabilitäten und somit auch deren Einfluss auf die gemessene Viskosität nehmen mit der Feldstärke zu. Es sind jedoch für bestimmte, hohe reduzierte Feldstärke $E^2/\dot{\gamma}$ nur geringe Unterschiede zwischen verschiedenen Messwerten zu erkennen, die bei hohen bzw. niedrigen Werten von E und $\dot{\gamma}$ gemessen wurden. Diese gute Übereinstimmung der einzelnen Messdaten in der Masterkurve ist nur möglich, wenn die Auswirkungen der EHD-Instabilitäten auf die Viskosität gering sind.
- Bei der Substanz 5CB stimmt der unter Einfluss eines starken E -Felds bestimmte Viskositätsparameter η_2 gut mit dem Literaturwert überein.

v. *Ausrichtung an den Oberflächen der Messgeometrie*

Neben der Beeinflussung der Ausrichtung des Direktors durch die Leitfähigkeit der Probe wurde bisher auch der orientierende Einfluss der Oberflächen der Messgeometrie vernachlässigt. Es ist davon auszugehen, dass an diesen Oberflächen eine Ausrichtung der nematischen Flüssigkristalle in einer bestimmten Vorzugsrichtung erfolgt. Die Ausrichtung an der Oberfläche geht mit zunehmendem Abstand in die Ausrichtung über, die innerhalb der Probe aufgrund des Drehmomentgleichgewichts zwischen Scherung und elektrischer Feldstärke herrscht. Deshalb wird bei präzisen Messungen der Scherviskositäten in Kapillaren unter Verwendung ausrichtender Magnetfelder der Messfehler durch Oberflächenausrichtung berücksichtigt und durch eine geeignete Extrapolation korrigiert^{74,66}. In Anhang B ist beruhend auf einem analogen Ansatz der Messfehler abgeschätzt, der bei elektrorheologischen Messungen durch Oberflächenorientierung hervorgerufen wird. Der damit verbundene Fehler der Viskosität ist bei Feldstärken $E > 100$ V/mm kleiner als 5 % und somit vergleichsweise gering, da das E -Feld bei den hier untersuchten Nematiten mit hohen Werten von $\Delta\epsilon$ im Vergleich zu einem B -Feld ein wesentlich stärkeres Drehmoment ausübt^a. Die Oberflächenorientierung kann nur bei kleinen Feldstärken und geringen Scherraten die Orientierung einer genügend dicken Randschicht beeinflussen, so dass ein Fehler der Viskosität von mehreren Prozent auftritt. Da die Messwerte bei niedrigen Werten von E und $\dot{\gamma}$ stärker fehlerbehaftet sind als bei hohen, müsste bei einem signifikanten Randeffekt eine Aufspaltung der Masterkurve in einzelne Äste zu beobachten sein; dies wurde jedoch nicht festgestellt (s. Anhang B). Der Fehler tritt zudem in der Ordinate und nicht in der Abszisse der Masterkurve auf, die beobachtete Verschiebung der Masterkurve entlang der Feldstärkenachse kann somit in keinem Fall auf diesen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden.

vi. *Elektrostatische Anziehung zwischen Messbecher und Innenzylinder*

Bei elektrorheologischen Messungen mit hoher Feldstärke tritt sowohl mit als auch ohne Befüllung der Messgeometrie ein störendes Drehmoment $M_{\epsilon,0}$ auf den Innenzylinder auf, das vermutlich eine elektrostatische Ursache hat (s. Abschnitt 3.3.4). Der Wert dieses Störmoments lässt sich bei Einschalten der Spannung ohne Scherung bestimmen. Bei der Auswertung einer ER-Messung wird dieses zu Beginn gemessene Drehmoment vom viskosen Drehmoment abgezogen.

^a Die Drehmomente im elektrischen bzw. magnetischen Feld ergeben sich nach $\frac{1}{2}\Delta\epsilon\epsilon_0E^2$ bzw. $\frac{1}{2}\Delta\chi\mu_0^{-1}B^2$.

Bei einer Substanz mit $\Delta\epsilon = 10$ und einem typischen Wert⁶⁷ von $\Delta\chi = 1,2 \cdot 10^{-7}$ erzeugen ein leicht zu erreichendes E -Feld mit 1000 V/mm und eine magnetische Flussdichte $B = 30$ Tesla ein Drehmoment von gleicher Größe.

Das Drehmomentsignal $M_{\varepsilon,0}$, das ohne Scherung bei Einschalten der Spannung vor einer elektrorheologischen Messung gemessen wurde, ist für beide verwendeten ER-Messgeometrien mit der Probe 5CB in Abb. 41 bzw. 42 doppeltlogarithmisch aufgetragen. Für die Messung mit der Geometrie ER1 ist auch das Drehmomentsignal am Ende der Messung eingetragen.

Die Steigungen der eingezeichneten Regressionsgeraden der logarithmierten Werte betragen 1,8 für ER1 bzw. 1,9 für ER2. Die nach Abschnitt 3.3 erwartete Proportionalität des störenden Drehmomentsignals zu E^2 ist also annähernd erfüllt.

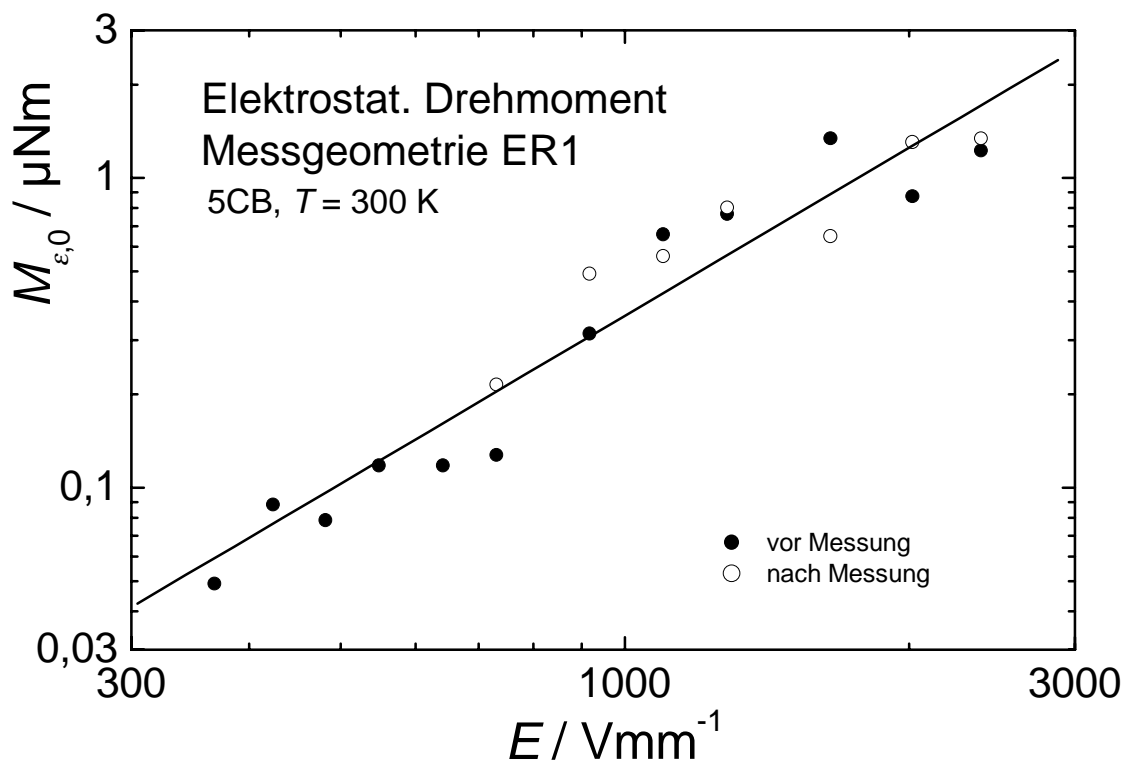


Abb. 41. Drehmomentsignal des Rheometers CV 100, Messgeometrie ER1, bei Einschalten der elektrischen Spannung.
Ausgefüllte Symbole: vor der ER-Messung,
Offene Symbole: am Ende der Messung

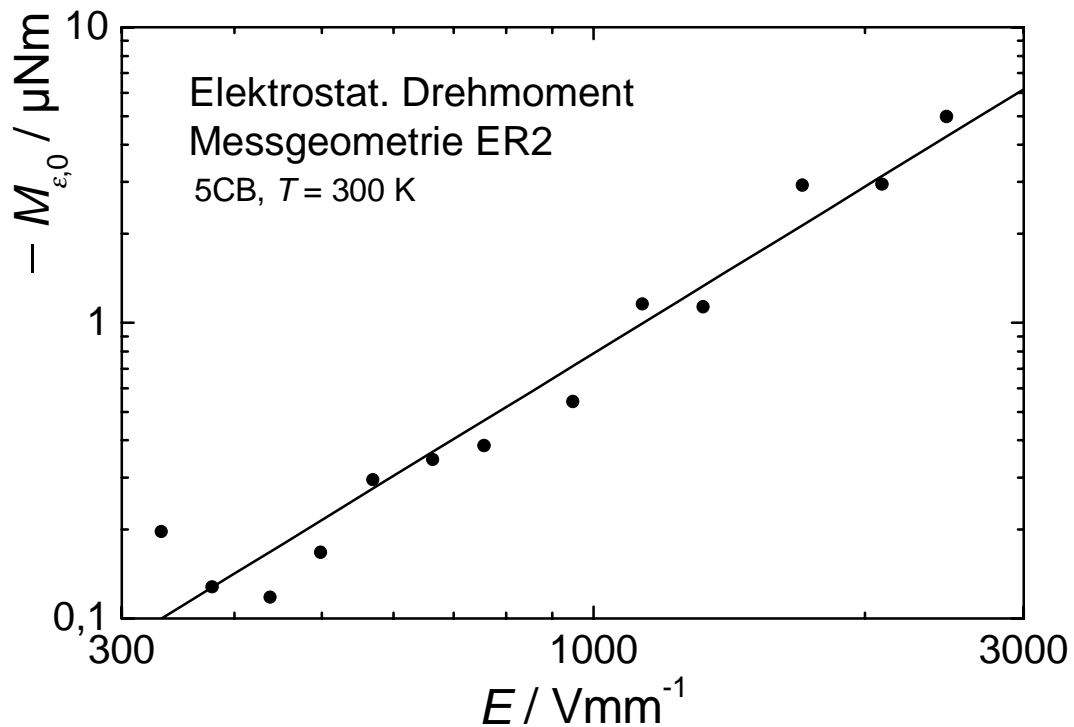


Abb. 42. Drehmomentsignal bei Einschalten der elektrischen Spannung bei Verwendung der Messgeometrie ER2. Das Drehmoment wirkt in negativer Richtung.

Die Drehmomentsignale $M_{\epsilon,0}$ vor bzw. nach einer Messung weichen erheblich und unsystematisch voneinander ab, weil das Drehmomentsignal von der Position des Messbechers abhängt (Abschnitt 3.3). Die gemessenen Viskositäten können deshalb durch Subtraktion eines bestimmten Drehmoments nur annähernd korrigiert werden. Deshalb wurden viskosimetrische Messdaten, bei denen der Betrag von $M_{\epsilon,0}$ größer als 10 % des viskosen Drehmoments betrug, bei der Auswertung grundsätzlich nicht mehr berücksichtigt. Der Fehler, der auch nach Abzug von $M_{\epsilon,0}$ verbleibt, ist als Grund für die abweichenden Ergebnisse der beiden Messgeometrien bei hohen Feldstärken in Abb. 39 anzusehen: Wie in Abb. 41 und 42 zu erkennen, besitzen die Drehmomente $M_{\epsilon,0}$ für die beiden Messgeometrien unterschiedliches Vorzeichen. Dies ist in Einklang mit den unterschiedlichen Abweichungen der Viskositätsmesswerte in Abb. 39: Während die mit der Geometrie ER1 erhaltenen Werte etwas zu hoch liegen, zeigen die Messwerte bei ER2 in derselben Abbildung bei den höchsten Feldstärken eine gering abnehmende Tendenz.

Erst zum Ende der experimentellen Arbeit wurde festgestellt, dass die Geometrie ER1 eine größere Asymmetrie als die Geometrie ER2 besitzt, gemessen als Differenz von maximaler und minimaler Zylinderspaltweite g . Wie in Abschnitt 3.3.4 gezeigt wurde, steigt der Betrag von $M_{\epsilon,0}$ mit zunehmender Asymmetrie der Zylinder-Messanordnung. Die Asymmetrie hat aber außer dem hier beschriebenen Drehmoment bei elektrorheologischen Messungen zusätzliche Auswirkung unter Scherung. Auch ohne angelegtes

E-Feld treten Fehler bei rheologischen Messungen mit dezentrierten Zylindermessgeometrien auf⁷⁵.

Die Tatsache, dass der Viskositätsunterschied bei hohen angelegten Feldstärken in Abb. 39 besonders groß ist, macht deutlich, dass für die Genauigkeit der Messergebnisse bei elektorrheologischen Messungen eine exakte Zentrierung der Zylindergeometrie besonders wichtig ist.

5 Elektorrheologie zweiphasiger Systeme

Die wichtigsten elektorrheologischen Flüssigkeiten (ERF) sind zweiphasige Systeme, typischerweise bestehend aus festen Partikel geringer Leitfähigkeit in einer elektrisch isolierenden Flüssigkeit. Diese Suspensionen zeigen einen Anstieg der Viskosität um mehrere Größenordnungen bei Anlegen eines E -Felds von etwa 1 kV/mm. Erstmals erwarb Winslow 1947 ein Patent für elektorrheologische Flüssigkeiten, die einen starken Einfluss eines E -Felds auf die Viskosität zeigen^{76,77}. Seitdem wurden zu dispersen ER-Flüssigkeiten bereits eine Vielzahl von Untersuchungen veröffentlicht. Eine zusammenfassende Darstellung der Elektorrheologie solcher Systeme findet sich in mehreren Übersichtsartikeln und Fortschrittsberichten²⁻⁷; spezielle Veröffentlichungen sind insbesondere den Beiträgen der in zweijährigen Abstand abgehaltenen ER-Konferenzen zu entnehmen¹⁴⁻¹⁹. Obwohl sich die vorliegende Arbeit auf einphasige Systeme konzentriert, sind die Modelle und Mechanismen, die der Elektorrheologie zweiphasiger Systeme zugrunde liegen, auch für einige Ergebnisse der untersuchten Polymerlösungen von Bedeutung und werden in diesem Abschnitt kurz dargestellt.

5.1 Eigenschaften und Zusammensetzung elektorrheologischer Suspensionen

Die charakteristischen physikalischen Eigenschaften elektorrheologischer Suspensionen sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9. Physikalische Eigenschaften elektorrheologischer Suspensionen⁶

Kontinuierliche Phase (Index „c“):

Dielektrizitätszahl	$\epsilon_c = 2-15$
Leitfähigkeit ^a	$\kappa_c = 10^{-9}-10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Viskosität	$\eta_c = 0,01-10 \text{ Pa s}$

Suspendierte Teilchen (dispergierte Phase) (Index „d“)

Durchmesser	$a = 0,1-100 \mu\text{m}$
Dielektrizitätszahl	$\epsilon_d = 2-40$

Eigenschaften der Suspension:

Viskosität ($E = 0$)	$\eta_{E=0} = 0,1-10 \text{ Pa s}$
Volumenbruch	$\varphi_d = 0,05-0,5$
Leitfähigkeit	$\kappa = 10^{-8}-10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

^a für niedrige Feldstärken

Eine Auswahl der bisher untersuchten Systeme ist in Tab. 10 aufgeführt. Sie zeigen einen ausgeprägten ER-Effekt meist in Form einer Fließgrenze bei Feldstärken von typischerweise $E = 0,5-3$ kV/mm.

Tab. 10. Zusammensetzung einiger ausgewählter elektrorheologischer Flüssigkeiten⁷

Dispergierte Phase	Matrixphase	Additiv	Literatur
Calciumtitanat	naphthenisches Öl	Tensid	78
Cellulose	Chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe	Wasser	79
Cellulose	Paraffinöl, Hydrauliköl, Olivenöl	NH ₄ Cl/Wasser	80
Gips	Transformatorenöl, Mineralöl, Olivenöl		77
Poly(lithium- methacrylat)	Chlorierte Kohlenwasserstoffe	Wasser	81
Poly(vinylalkohol)	Kohlenwasserstoffe	Wasser	82
Poly(urethan)	Silikonöl	Li ⁺ oder Zn ²⁺	Rheobay [®] , Bayer AG, Leverkusen ^{83,84}
Silica	Kerosin	Wasser, Seife	76
Stärke	Mineralöl, Transformatorenöl, Olivenöl		77
Titandioxid	Mineralöl, p-Xylol, Poly(phenylmethyl- siloxan)	Wasser, Seife	85

Aus Tab. 9 bzw. Tab. 10 ist zu entnehmen, dass diese ER-Dispersionen im Wesentlichen durch ihren physikalischen Eigenschaften (vor allem elektrische Leitfähigkeit und dielektrische Eigenschaften) charakterisiert sind, aber ihre chemische Zusammensetzung sehr unterschiedlich sein kann. Entscheidend für das Zustandekommen des ER-Effekts ist bei vielen dieser Flüssigkeiten der Gehalt von polaren Additiven (häufig Wasser)⁸⁶.

5.2 Rheologische Eigenschaften

Die in den Dispersionen enthaltenen Partikel bilden bei Anlegen eines E -Felds von 50-5000 V/mm zwischen den felderzeugenden Elektroden Kettenstrukturen, durch die sich die rheologischen Eigenschaften drastisch ändern.

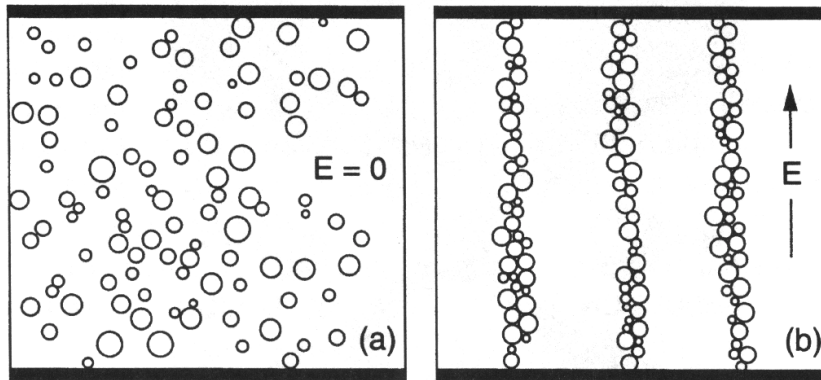


Abb. 43. Ausbildung von Ketten- bzw. Säulenstrukturen in einer elektro-rheologischen Dispersion bei Einschalten eines E -Felds⁸⁷.

Die in Abb. 43 dargestellten Säulenstrukturen bei angelegtem E -Feld können Schubspannungen bis zu einem bestimmten Grenzwert widerstehen und zeigen deshalb eine Fließgrenze, die von der Feldstärke abhängt³². Das Fließverhalten von ER-Dispersionen lässt sich meist annähernd nach dem Bingham-Modell beschreiben⁸⁸:

$$\sigma = \sigma_y(E) + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad (83)$$

σ_y : Fließgrenze

η_{pl} : plastische Viskosität

Die Fließgrenze ist bei niedrigen Feldstärken etwa proportional zu E^2 , bei hohen Feldstärken nimmt der Exponent meist deutlich ab. Die plastische Viskosität ist dagegen fast unabhängig vom E -Feld. Eine typische Fließkurve einer elektro-rheologischen Flüssigkeit ist in Abb. 44 dargestellt.

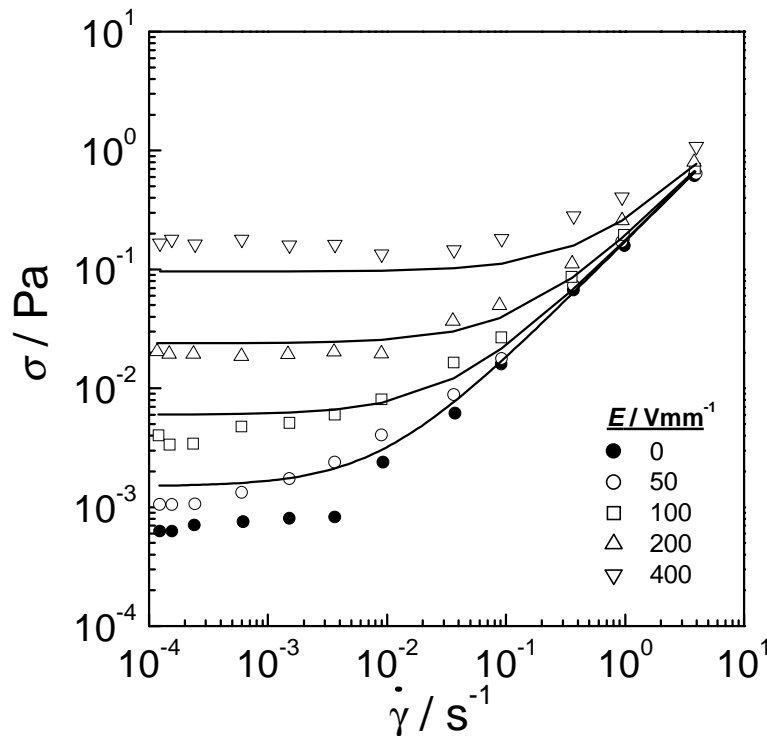


Abb. 44. Fließkurve einer ERF, bestehend aus wasserhaltigen Polymethylmethacrylat-Partikeln in einem Chlorkohlenwasserstoff^{4,32}. Die Linien stellen Anpassungen nach Gl. (83) dar. Hierbei wurde eine E^2 -Abhängigkeit der Fließgrenze σ_y zugrunde gelegt ($\sigma_y = A E^2$, $A = \text{const.}$).

5.3 Polarisationsmechanismus des ER-Effekts

Es wurden verschiedene Mechanismen zur Erklärung des ER-Effektes vorgeschlagen^{3,4}. Ein weitgehender Konsens der Modelle besteht jedoch darin, dass die elektrorheologische Fließgrenze auf eine induzierte Polarisation der Partikel im E -Feld und die daraus resultierenden Wechselwirkungskräfte zurückzuführen ist. Die Wechselwirkung der polarisierten Partikel führt zur Ausbildung der beobachteten Ketten- und Säulenstrukturen.

Im einfachsten, elektrostatischen Modell erfolgt - unter der Annahme ungeladener und elektrisch isolierter Teilchen - die Partikelpolarisation aufgrund des Permittivitätsunterschieds der beiden Phasen, ϵ_c bzw. ϵ_d . Durch die Polarisation werden die Partikel im E -Feld zu Dipolen, die gegenseitig wechselwirken. Die Wechselwirkung lässt sich für den üblichen Fall $\epsilon_d > \epsilon_c$ mit Abb. 45 beschreiben. Hierbei wird vereinfacht angenommen, dass die polarisierten Partikel die Ladungsverteilung der anderen Partikel nicht beeinflussen (Punkt-Dipol-Näherung).

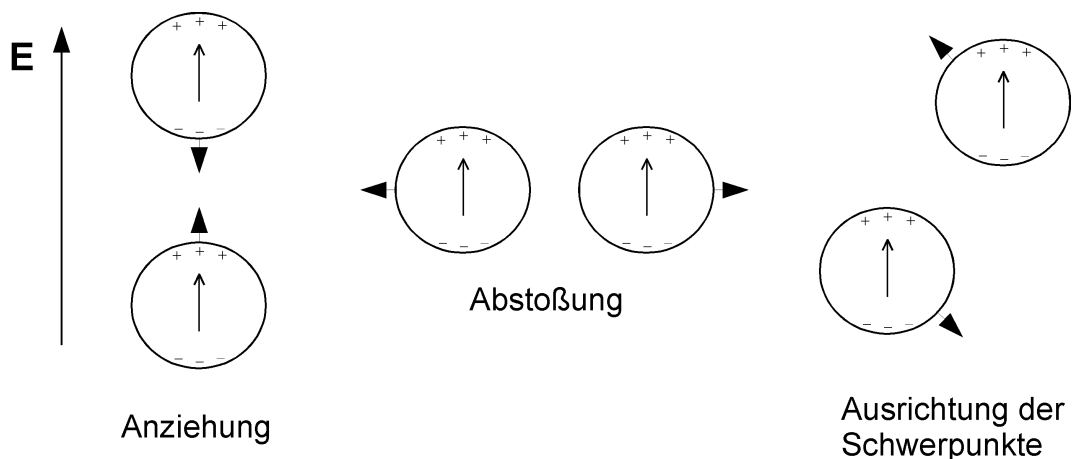


Abb. 45. Elektrostatische Kräfte (dicke Pfeile) zwischen induzierten Dipolen in einem E -Feld³.

Zwei Partikel, die sich auf einer E -Feld-Linie befinden, ziehen sich an; Partikel, deren Schwerpunkte auf einer Verbindungslinie senkrecht zum E -Feld liegen, stoßen sich dagegen ab. In allen Fällen, in denen die Verbindungslinie der Partikel zum E -Feld einen anderen Winkel einschließt, tritt ein Drehmoment auf, welches eine Ausrichtung der Partikel in Feldrichtung bewirkt³, so dass sich eine Kettenstruktur ausbilden kann. Die Ketten können auch zu dickeren Säulen anwachsen, wie dies in Abb. 43 angedeutet ist. Zwar stoßen sich die quer zum Feld nebeneinanderliegenden Teilchen ab; werden jedoch auch die Dipole der entfernter in der Kette liegenden Teilchen berücksichtigt, so resultiert in der Summe eine Anziehungskraft der Ketten untereinander, die zu einer Säulenbildung führt.

Während die Dipol-Wechselwirkung unstrittig ist, bestehen unterschiedliche Modellvorstellungen zu den Ursachen der Partikelpolarisation.

Einige experimentellen Ergebnisse können mit einem rein elektrostatischen Modell nicht erklärt werden. Werden z. B. die Elektroden mit einem elektrisch isolierenden Überzug versehen, so verschwindet der ER-Effekt²⁰. Dies wird auf mobile Ladungsträger im Inneren beider Phasen zurückgeführt: Der Ladungstransport im Inneren der Phasen führt zu einer Ansammlung von Ladung an der Grenzfläche Partikel/Matrixflüssigkeit, die das elektrische Feld innerhalb der Partikel abschirmen. Ebenso ist elektrostatisch nicht zu erklären, weshalb z. B. wasserfreie Titandioxid-Partikel im Gegensatz zu wasserhaltigen keinen ER-Effekt zeigen^{89,90}, da die Dielektrizitätskonstanten von TiO_2 bzw. Wasser beide $\epsilon_r \approx 80$ betragen. Das unterschiedliche elektrorheologische Verhalten wird durch die erhöhte Leitfähigkeit wasserhaltiger Partikel bewirkt.

Das am häufigsten angewendete Modell, das zur Bestimmung der Partikel-Polarisation sowohl die Permittivitäten ϵ als auch die Leitfähigkeiten κ der beiden Phasen

berücksichtigt, ist das Maxwell-Wagner-Sillars-Modell³. Dazu werden komplexe Dielektrizitätskonstanten wie folgt eingeführt^a:

$$\varepsilon_k^* = \varepsilon_k - i(\kappa_k / \varepsilon_0 \omega) \quad (84)$$

$k = d, c$ (disperse bzw. kontinuierliche Phase)

$\omega =$ Frequenz des E -Felds

Wie in der Literatur³ gezeigt wird, induziert ein angelegtes elektrisches Feld in den Partikeln ein Dipolmoment p entsprechend

$$\mathbf{p} \sim \varepsilon_0 \varepsilon_c a^3 \operatorname{Re}\{\beta^* e^{i\omega t}\} \mathbf{E}_0 \quad (85)$$

$$\beta^* = \frac{\varepsilon_d^* - \varepsilon_c^*}{\varepsilon_d^* + 2\varepsilon_c^*}$$

Die Wechselwirkung von zwei Partikel-Dipole i und j hängt von deren Lage in Bezug zur Feldrichtung ab. Befinden sich die Partikel in Feldrichtung zueinander^b, so ergibt sich die Kraft zwischen den Partikeln zu

$$F_{ij} \sim \varepsilon_0 \varepsilon_c a^2 |\beta^*|^2 E_0^2 \quad (86)$$

Nach Gl. (86) besteht eine Proportionalität zwischen der Anziehungskraft der Partikel und dem Quadrat der Feldstärke. Dieser Zusammenhang erklärt die bei elektrorheologischen Experimenten häufig beobachtete Abhängigkeit der Fließgrenze $\sigma_y \sim E^2$.

Der Parameter β^* wird als Dipolkoeffizient bezeichnet. In den Grenzfällen sehr niedriger bzw. sehr hoher Frequenzen ergibt sich dieser entweder nur aus den Leitfähigkeiten bzw. Permittivitäten der beiden Phasen:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |\beta^*|^2 = \left(\frac{\kappa_d - \kappa_c}{\kappa_d + 2\kappa_c} \right)^2 \quad (87a)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |\beta^*|^2 = \left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_c}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_c} \right)^2 \quad (87b)$$

Die Polarisierbarkeit der Partikel und damit der elektrorheologische Effekt hängt somit bei Gleichspannung und Wechselspannung niedriger Frequenz von den Leitfähigkeiten beider Phasen ab, während bei hohen Frequenzen die Dielektrizitätszahlen entscheidend sind. Weil in den meisten Experimenten und praktischen Anwendungen Gleichspannung oder Wechselspannung mit einer geringen Frequenz (z. B. 50 Hz) verwendet wird, bestimmen im Allgemeinen in erster Linie die Leitfähigkeiten und nicht die Dielektrizitätszahlen der beiden Phasen die elektrorheologischen Eigenschaften.

^a Eine alternative Beschreibung ist auch mit komplexen Leitfähigkeiten möglich: $\kappa_k^* = \kappa_k + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_k$, $k = d, c$

^b Die Richtungsabhängigkeit der Anziehungskraft ist der Literatur^{3,4} zu entnehmen.

6 Elektrorheologie isotroper Polymerlösungen

6.1 Elektrohydrodynamische Strömungen

Im Folgenden werden elektrohydrodynamische (EHD-) Strömungen^a als Ursache eines Viskositätsanstiegs im E -Feld bei isotropen, einphasigen Systemen beschrieben. Andere Phänomene (z. B. Ausrichtung oder Clusterbildung von Molekülen) wurden mehrfach vorgeschlagen, sie haben sich jedoch meist als nicht zielführend herausgestellt⁹¹ und werden in der aktuellen Literatur kaum noch diskutiert. In den Abschnitten 6.1.4 und 6.1.5 wird die Literatur zur Elektrorheologie isotroper homogener Systeme zusammenfassend dargestellt.

6.1.1 Elektrohydrodynamik und ER-Effekt

Besitzt ein Volumenelement einer flüssigen Probe eine Nettoladung, so spricht man von einer Raumladung (Raumladungsdichte) $q = Q/V$. Unter einer Raumladung ist somit die Summe aller Ladungen zu verstehen, die in dem betreffenden Volumenelement pro Einheitsvolumen auftreten. In einem elektrischen Feld wirkt auf dieses Volumenelement die Coulomb-Kraft $f_C = F_C/V = qE$. Diese elektrische Kraft muss in der hydrodynamischen Bewegungsgleichung (Navier-Stokes-Gleichung) berücksichtigt werden⁹²:

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 v + qE - \frac{1}{2} E^2 \nabla \epsilon \quad (88)$$

Der neben dem Coulomb-Term auftretende, sogenannte dielektrische Term liefert nur eine Kraft bei dielektrisch inhomogenen Flüssigkeiten ($\nabla \epsilon \neq 0$) und kann meist vernachlässigt werden. Die Coulomb-Kraft qE auf freie Ladungen kann dagegen - abhängig von Raumladungsdichte, Feldstärke, Viskosität sowie der Symmetrie der Geometrie - konvektive Strömungen in der Flüssigkeit hervorrufen:

Die Ladungsdichte q , die sich bei Anlegen einer Gleichspannung ausbildet, ist zwischen den Elektroden inhomogen verteilt. Z. B. ist in der Nähe einer Elektrode, an der durch Redoxreaktionen Ladungen gebildet werden, die Ladungsdichte q größer als im Probeninneren. Diese ungleichmäßige Ladungsverteilung ist instabil und führt zu Konvektionsbewegungen, die analog zu beschreiben sind wie Wärmekonvektionen, die aufgrund von instabilen Dichtegradienten entstehen⁷⁰. Modelle zur genaueren Be-

^a Die alternative Bezeichnung „Elektrohydrodynamische Instabilitäten“ beschreibt in der Literatur zu Flüssigkristallen die Auswirkung solcher Strömungen auf die Ausrichtung solcher anisotropen Fluide. Mitunter wird diese Bezeichnung auch bei isotropen Systemen zur Kennzeichnung der schlechten Reproduzierbarkeit dieser Strömungen verwendet.

schreibung der Konvektionen beschränken sich meist auf den einfachsten Fall unipolarer Ladungs-„Injektionen“, bei dem nur an einer Elektrode (Injektor) Ladungen gebildet werden und die andere Elektrode (Kollektor) diese Ladungen aufnimmt (Abb. 46). Experimentell konnten solche Konvektionen bei den untersuchten Polymerlösungen unter dem Mikroskop beobachtet werden.

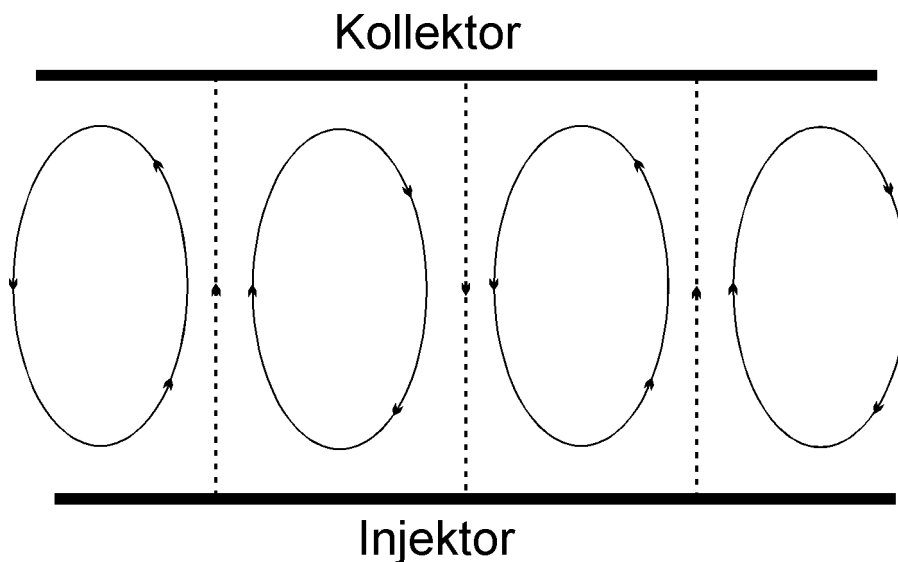


Abb. 46. Elektrohydrodynamische Konvektionen bei unipolarer Ladungsinjektion⁷⁰.

Allgemein führen Sekundärströmungen zu einem erhöhten Strömungswiderstand und damit zu einer scheinbaren Erhöhung der Viskosität³⁵. Im Fall von elektrohydrodynamischen Strömungen ist deshalb mit einem positiven ER-Effekt zu rechnen, wie er bei niedermolekularen Substanzen auch nahezu ausschließlich beobachtet wird⁹³⁻⁹⁶.

6.1.2 Leitfähigkeit und Raumladungen

Das Ausmaß der EHD-Strömungen und damit der ER-Effekt wird von der Ausbildung der Raumladungen q bestimmt. Diese treten allgemein auf, wenn eine Hochspannung an Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit κ angelegt wird. Solche Systeme unterscheiden sich somit z. B. von wässrigen Lösungen, bei denen aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit immer die Elektroneutralitätsregel anzuwenden ist und keine Bereiche mit einer Nettoladung auftreten⁶⁹.

Der wichtigste Prozess, bei dem Raumladungen entstehen, sind Redoxreaktionen an den Elektroden. Die hierbei gebildeten Ionen werden in das Probeninnere „injiziert“; dieser Vorgang wird als „Ladungsinjektion“ („charge injection“) bezeichnet. Raumla-

dungen können jedoch auch durch Dissoziation von Ionenpaaren in der Raumphase entstehen, wenn sich die Dissoziation mit der Rekombination der Ionen nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet⁶⁹.

Die beiden Prozesse werden im Folgenden kurz beschrieben.

Dissoziation von Ionenpaaren: Leitfähigkeit

Durch Dissoziation von Ionenpaaren besitzen auch unpolare Flüssigkeiten eine geringe Konzentration freier Ionen, welche die Leitfähigkeit der Probe bestimmt. Für die Ladungsdichte der dissoziierten Ionenpaare q_0 gilt unter Annahme einwertiger Ionen^{97,98}:

$$q_0 = e_0 N_{+, \text{diss}} = e_0 N_{-, \text{diss}} = e_0 N_0 \quad (89)$$

$N_{+, \text{diss}}, N_{-, \text{diss}}$: Konzentration positiver bzw. negativer Ionen, die durch Dissoziation von Ionenpaaren gebildet werden
 e_0 : Elementarladung
 N_0 : Konzentration dissoziierter Ionenpaare

Im Gegensatz zu q stellt q_0 keine Raumladung dar, weil bei der Dissoziation von Ionenpaaren gleich viele positive wie negative Ladungen gebildet werden. Die Leitfähigkeit ergibt sich unter Annahme gleicher Ionen-Beweglichkeiten $K_+ = K_- = K$ zu:

$$\kappa = 2Kq_0 \quad (90)$$

Durch den Faktor 2 werden sowohl die positiven als auch die negativen Ionen berücksichtigt. Die Konzentration der freien Ionen N_i ($i = +, -$) ergibt sich nach:

$$N_i = \frac{\kappa}{e_0 K} \quad (91)$$

Bildung von Ladungsträgern an den Elektroden

Die an den Elektroden gebildeten Ladungsträger sind Ionen, die durch Oxidation bzw. Reduktion entstehen⁹⁴. Für polare Flüssigkeiten mit hoher Permittivität und relativ geringer Leitfähigkeit ($\kappa \approx 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ z. B. Nitrobenzol) werden die Elektrodenprozesse auch im Fall von hohen Feldstärken ähnlich beschrieben wie bei üblichen elektrochemischen Reaktionen mit hoher Probenleitfähigkeit: Für den Ladungsaustausch an den Elektroden (Grenzfläche Metall/Flüssigkeit) muss ein Potentialwall von mehreren eV überwunden werden, wofür eine Feldstärke von 10^6 bis 10^7 V/mm erforderlich ist⁶⁹. Solche extrem hohen Werte werden in elektrolytischen Doppelschichten erreicht, die sich an den Elektroden bilden. Die Bildung einer solchen Doppelschicht erfordert die Wanderung von Ionen aus der Raumphase an die Elektroden (Elektrodenpolari-

sation⁹⁹). Bei unpolaren Systemen mit sehr geringer Leitfähigkeit (z. B. Kohlenwasserstoffen) und dementsprechend geringer Konzentration von freien Ionen wird stattdessen ein Mechanismus angenommen, bei dem Ionenpaare, die sich in unmittelbarer Nähe der Elektroden befinden, durch elektrostatische Bildkräfte („image forces“) angezogen und auf diese die Ladung übertragen wird^{98,100}.

Da die injizierten Ionen aus den an den Elektroden adsorbierten Ionen bzw. Ionenpaaren gebildet werden, beobachtet man einen Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte q_0 dissoziierter Ionenpaare und der injizierten Ladungsdichte q_i :

$$q_i \approx Aq_0 \quad (92)$$

q_i : Durch Injektion gebildete Raumladung

Für den Proportionalitätsfaktor A findet man Werte in der Größenordnung von Eins⁹⁸.

6.1.3 Bereiche unterschiedlicher Stromleitung: Charakteristische Parameter

Das Auftreten von Raumladungen wird durch das Verhältnis charakteristischer Zeiten bestimmt: (i) Transit- oder Migrationszeit t_m , (ii) Ladungsrelaxationszeit aufgrund Coulomb-Abstoßung τ_c , sowie (iii) die mittlere Zeit zwischen der Kollision der Ionen im thermodynamischen Gleichgewicht t_c .

- i. Die *Migrationszeit* t_m ist die Zeit, welche die Ladungen benötigen, um von einer Elektrode (Injektor) zur Anderen (Kollektor) zu gelangen⁹⁸. Proportional zur Feldstärke $E = U/g$ nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit KU/g der Ionen zu und damit t_m ab.

$$t_m = \frac{g^2}{KU} \quad (93)$$

g : Spaltweite

K : Ionen-Beweglichkeit

- ii. Wenn Raumladungen q vorhanden sind, tritt zwischen den Ladungen gleicher Polarität eine Coulomb-Abstoßung auf, die für sich allein betrachtet zu einer zeitlichen Abnahme von q führt⁹². Diese Ladungsrelaxation aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung erfolgt mit der *Ladungsrelaxationszeit* τ_c :

$$\tau_c = \frac{\varepsilon}{Kq} \quad (94)$$

- iii. Das Verhältnis $\varepsilon/\kappa = t_c$ stellt die mittlere Lebensdauer (Zeit zwischen der Kollision von entgegengesetzt geladenen Ionen) im thermodynamischen Gleichgewicht dar⁹⁸. Mit Gl. (90) gilt:

$$t_c = \frac{\varepsilon}{\kappa} = \frac{\varepsilon}{2Kq_0} \quad (95)$$

Das Verhältnis von Migrationszeit t_m zur Ladungsrelaxationszeit τ_c ergibt den dimensionslosen Parameter C :

$$C = \frac{t_m}{\tau_c} = \frac{q g^2}{\varepsilon U} \quad (96)$$

Der Parameter C beschreibt die Stärke der Ladungsinjektion: Für $C \ll 1$ bzw. $C \gg 1$ spricht man von schwacher bzw. starker Ladungsinjektion.

Analog ergibt das Verhältnis von Migrationszeit t_m zur Kollisionszeit t_c den dimensionslosen Parameter C_0 :

$$C_0 = \frac{t_m}{t_c} = \frac{\kappa g^2}{2\varepsilon K U} = \frac{q_0 g^2}{\varepsilon U} \quad (97)$$

Die beiden Parameter C und C_0 sind nicht unabhängig voneinander, sondern haben die gleiche Größenordnung^{97,98}.

Bereiche Ohmscher und nicht-Ohmscher Leitfähigkeit

Der Verlauf der Stromdichte gegen die angelegte Feldstärke lässt sich grob in drei Bereiche untergliedern (Abb. 47):

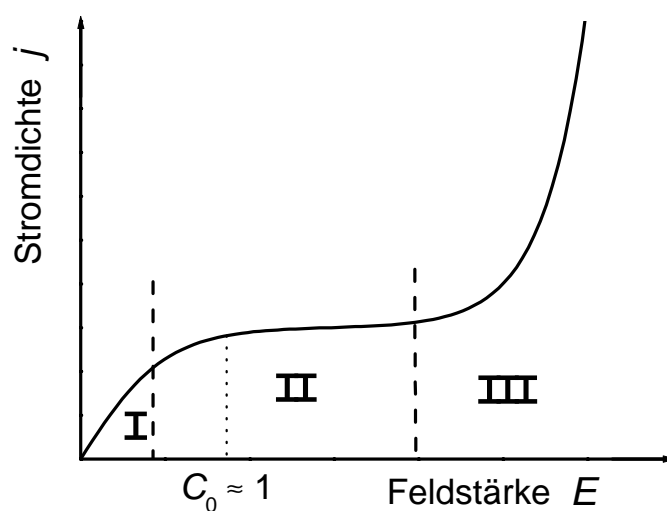


Abb. 47. Stromdichte gegen Feldstärke (d.c., schematisch) für Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit⁶⁹.

Der Bereich I bei niedrigen Feldstärken wird charakterisiert durch die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes:

$$j = \kappa' E \quad (98)$$

Die Stromdichte setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

$$j = j_d + j_i = \kappa E + j_i \quad (99)$$

j_d : Anteil der Stromdichte, der von dissoziierten Ionenpaaren stammt

j_i : Anteil der Stromdichte, der von injizierten Ionen stammt

κ stellt die Leitfähigkeit aufgrund dissoziierter Ionen dar, während κ' zusätzlich die injizierten Ladungsträger enthält.

Für eine konstante Leitfähigkeit κ und somit konstante Ionenkonzentration ist Voraussetzung, dass die Bildung freier Ionen aus Ionenpaaren und die Rekombination mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Dies ist nur möglich, wenn die Migrationszeit wesentlich größer ist als die mittlere Zeit zwischen der Kollision der Ionen: $t_m \gg t_c$ oder $C_0 \gg 1$. Diese Bedingung ist nach Gl. (97) erfüllt für niedrige Feldstärke und hohe Leitfähigkeit.

Im Bereich Ohmscher Leitfähigkeit (Bereich I in Abb. 47, $C_0 \gg 1$) ist die Gesamtstromdichte j und damit auch der Anteil j_i aufgrund injizierter Ladung proportional zur angelegten Feldstärke, zudem ist der Wert von j_i in der gleichen Größenordnung wie j_d ^{97,98}. Dies lässt sich auf die vergleichbare Größe von q und q_0 nach Gl. (92) zurückführen.

Bei mittleren Feldstärken (Bereich II, $C_0 \approx 1$) erreicht der Anteil j_d der Stromdichte eine Sättigung, die durch die Dissoziationsgeschwindigkeit der Ionenpaare bestimmt wird (Ende des Ohmschen Bereichs): Die Migrationszeit zwischen den Elektroden ist nahezu gleich der mittleren Lebensdauer der Ionen. Für $C_0 < 1$ führt das Fehlen eines Gleichgewichts zwischen Dissoziation von Ionenpaaren und Rekombination der freien Ionen zu Raumladungen⁶⁹.

In diesem Bereich bleibt auch die injizierte Ladungsdichte q_i und damit j_i nahezu konstant. Der Bereich II kann mitunter nur sehr schmal sein oder ganz wegfallen, in diesen Fällen schließt sich an den Bereich I gleich der Bereich III an^{98,69}.

Im Bereich III ($C_0 \ll 1$) nimmt die Stromdichte aufgrund injizierter Ladungen stark zu, so dass $j_i \gg j_d$. Die Rekombination der Ionen wird vernachlässigbar, da die Wanderung im elektrischen Feld viel schneller erfolgt.

Aufgrund der starken Ladungsinjektion treten im Bereich III Raumladungen und dementsprechend EHD-Strömungen auf.

6.1.4 ER-Effekte in der Literatur, die auf EHD-Strömungen zurückzuführen sind

Historische Entwicklung

Ein geringer Viskositätsanstieg im elektrischen Feld (ER-Effekt) wurde vielfach bei isotropen Systemen beschrieben, aber unterschiedlich interpretiert. Eine Zusammenfassung dieser Untersuchungen findet sich in einer Veröffentlichung von Atten und Honda⁹¹. Während durch ein elektrisches Feld induzierte Strömungen bereits von Faraday beschrieben worden sind^{101,102}, stammen die ersten Berichte über einen Viskositätsanstieg im elektrischen Feld etwa von 1900 und wurden bei unpolaren Flüssigkeiten wie Benzol, Xylol und Öl erhalten^{103,104}. Aus der Zeit zwischen 1930 und 1940 stammen weitere Untersuchungen von Herzog et al.¹⁰⁵, Alcock¹⁰⁶, Dobinski¹⁰⁷, Björnsthahl und Snellmann¹⁰⁸ sowie Sokolov und Sossinski¹⁰⁹. In diesen Arbeiten wurde die Abhängigkeit des ER-Effekts von verschiedenen Parametern wie Permittivität, Feldstärke und Scherrate untersucht. Alcock schlug einen Mechanismus vor, der den Viskositätsanstieg auf eine Ausrichtung der permanenten Dipolmomente der Moleküle durch die Scherung und das elektrische Feld zurückführt; bei dieser Deutung wurde die Auswirkung der Brownschen Molekularbewegung auf die Orientierung nicht richtig erkannt (s. Abschnitt 7). Diese Erklärung ähnelt jedoch derjenigen, die heute für den *E*-Feld-Einfluss auf flüssigkristalline Phasen angewendet wird. Dobinski erklärte den Einfluss von Wasser mit der Bildung von Clustern im *E*-Feld. Sokolov und Sossinski fanden durch gezielte Verunreinigung unpolarer Substanzen mit Chlorwasserstoff und Aceton heraus, dass der ER-Effekt hauptsächlich von der Leitfähigkeit und nicht von der Permittivität der Probe abhängt. Sie schlossen als Ursache des Viskositätsanstiegs die bisherigen Hypothesen aus und sahen diesen Effekt als ein rein hydrodynamisches Phänomen an, das auf die Konvektion von Flüssigkeiten im elektrischen Feld zurückzuführen ist¹¹⁰. Zu ähnlichen Ergebnissen kam Menz³¹, so dass das Problem bereits zu diesem Zeitpunkt entsprechend den heutigen Vorstellungen als gelöst anzusehen ist.

Andrade und Dodd¹¹¹⁻¹¹⁴ verwarfen jedoch die elektrohydrodynamische Hypothese und schlugen stattdessen einen Mechanismus des ER-Effektes vor, bei dem sich in Elektrodennähe Molekül-Cluster bilden, die zu der Viskositätserhöhung führen. Diese Hypothese konnte von anderen Autoren jedoch nicht bestätigt werden⁹¹, und man kehrte zu den EHD-Strömungen als Ursache des Viskositätsanstiegs zurück^{91,115-117}. Diese Erklärung des elektrorheologischen Verhaltens von isotropen, einphasigen Flüssigkeiten ist inzwischen allgemein akzeptiert⁹²; jedoch werden elektrohydrodynamische Sekundärströmungen als Ursache eines ER-Effektes auch in aktuellen Veröffentlichungen mitunter nicht oder erst spät erkannt. Beispiele hierfür sind Untersuchungen an Polystyrollösungen¹¹⁸ (s. a. Seite 110) und Polyether-Urethanen (s. u.).

Polyether-Urethane

Als homogene ER-Flüssigkeit auf Polymerbasis wurden von Uemura, Minagawa, Okamura und Koautoren urethan-modifizierte Polyether in einer Veröffentlichungsreihe von 1995 bis 2001 beschrieben¹¹⁹⁻¹²⁴. Bei diesen Substanzen wurden positive und negative ER-Effekte gefunden. Als Diol-Komponente der Urethane wurden die Polyether Polypropylenglykol und Polytetramethylenglykol eingesetzt. Zur Herstellung einer Urethan-Blockstruktur wurde 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI) verwendet (nur ein Monomer pro Makromolekül); zur Herstellung von Urethan-Endgruppen kamen Phenylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat und NDI zum Einsatz.

Die ER-Effekte wurden auf eine Aggregation der harten Polymersegmente (aromatische Ringe und Urethangruppen)¹²¹ sowie eine Ausrichtung der Aggregate im *E*-Feld zurückgeführt^{119,124}. Zur genaueren Deutung der Viskositätsänderung im elektrischen Feld wurde sowohl der Einfluss der Endgruppen^{121,124} als auch die Abhängigkeit von der Hauptkettenstruktur untersucht^{120,121}.

Für die elektorrheologischen Untersuchungen der Urethan-Polyether wurde ausschließlich Gleichspannung verwendet, so dass elektrohydrodynamische Strömungen zu erwarten sind. Diese wurden schließlich auch beobachtet und erst in einer jüngeren Veröffentlichung¹¹⁹ als die eigentliche Ursache für den ER-Effekt dieses Systems erkannt.

Weil die Homogenität dieses Systems nicht gesichert ist, können zudem die Mechanismen der Zwei-Phasen-Elektorrheologie nicht völlig ausgeschlossen werden¹¹⁹ (Abschnitt 5). Hiermit ließe sich auch der negative ER-Effekt dieses Systems erklären¹²⁵.

Verstärkung der ER-Effekte durch modifizierte Elektroden

Der ER-Effekt durch EHD-Strömungen kann durch Modifikation der Elektrodenoberflächen erheblich verstärkt werden. Otsubo und Edamura^{95,96} verwendeten anstelle glatter Metalloberflächen als Messgeometrie parallele Platten, die durch elektrostatische Beflockung mit Rayon-Fasern versehen waren. Diese Fasern hatten eine Dicke von etwa 17 μm und eine Länge von etwa 1 mm; die Anzahldichte betrug etwa 7000 Fasern/ cm^2 , und die Fasern wiesen eine Orientierung senkrecht zur Metalloberfläche auf.

Mit dieser Messgeometrie wurden Hydrauliköl, Silikonöl und verschiedene hochsiedende Ester elektorrheologisch untersucht. Bei niedrigen Scherraten ergab sich im *E*-Feld ein starker Anstieg der Viskosität um einen Faktor von bis zu 1000.

6.1.5 Systeme, deren ER-Effekte nicht auf EHD-Strömungen zurückzuführen sind

Lecithin-Organogele

Ein gut charakterisiertes System, bei dem Shchipunov einen ER-Effekt beobachtet und genauer untersucht hat^{126-128,128}, besteht aus Lecithin, einem unpolaren Lösungsmittel (n-Decan) und geringen Mengen polarer Substanzen (Wasser, Glycerin o. ä.). Der ER-Effekt äußert sich als Anstieg sowohl der Viskosität als auch des elastischen Moduls im elektrischen Feld um einen Faktor in der Größenordnung von 10.

In der aktuellsten Veröffentlichung¹²⁶ ist angegeben, dass für die ER-Messungen Gleichspannung verwendet wurde. Somit ist auch für dieses System anzunehmen, dass elektrohydrodynamische Sekundärströmungen im E -Feld auftreten. Der starke ER-Effekt und andere Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Viskositätsanstieg im Wesentlichen auf eine Strukturänderung der Probe im elektrischen Feld zurückzuführen ist.

Das Lecithin liegt in unpolaren Lösungsmitteln in Form inverser Mizellen vor, die bei Zugabe der polaren Additive schlauchförmige Aggregate mit einem Radius von 2-2,5 nm und einer Länge von mehreren Mikrometern bilden. Da diese Aggregate zudem dreidimensionale Netzwerke bilden, ist die Umstrukturierung bei Additivzugabe mit einem scharfen Anstieg der Viskosität und des elastischen Moduls verbunden, so dass diese Phasen „gallertartige“ mechanische Eigenschaften haben. Die Aggregate werden auch polymerartige Mizellen genannt, weil sie ähnlich wie Makromoleküle Verhängungen und Netzwerke ausbilden und solche Systeme ähnliche rheologische Eigenschaften wie mäßig konzentrierte oder konzentrierte Polymerlösungen aufweisen.

Der Viskositätsanstieg im elektrischen Feld lässt sich auf die Bildung größerer mizellarer Aggregate zurückführen¹²⁶. Bei rheologischen Oszillationsmessungen zeigt sich, dass die Relaxationszeit unter dem Einfluss des elektrischen Feldes um Größenordnungen zunimmt; dies lässt sich mit einer Verschmelzung der Mizellen zu größeren Einheiten erklären. Unklar ist lediglich die Ursache dieser elektrisch induzierten Aggregation. Eine vernünftige Hypothese ist die Bildung von induzierten Dipolen p , die aufgrund der immensen Größe der schlauchförmigen Mizellen (Mikrometerbereich) wesentlich größer sind als molekulare Dipolmomente. Wenn p die Größenordnung von Partikeln in dispersen Systemen erreicht, resultiert aus der Wechselwirkung solcher Dipole eine Anziehung in Feldrichtung, die zur Verschmelzung der Mizellen führt (s. Abschnitt 5.3).

ER-Flüssigkeiten auf der Basis von Aluminiumseifen in Mineralöl

Diese Systeme waren unmittelbar für die technische Anwendung als ER-Flüssigkeit vorgesehen und wurden von der Fa. RWE-DEA, Hamburg zum Patent angemeldet¹²⁹.

Sie zeigen einen Viskositätsanstieg etwa um den Faktor 10. Die Praxistauglichkeit dieser Flüssigkeit wurde von verschiedenen Instituten erprobt:

- am Institut für Strömungslehre und Strömungsmaschinen der Universität der Bundeswehr, Hamburg²¹,
- am Lehrstuhl für Prozessautomatisierung der Universität des Saarlandes, Saarbrücken¹³⁰,
- am Institut für Mikrostrukturtechnik des Forschungszentrums Karlsruhe¹⁰.

Obwohl somit recht umfangreiche Informationen über die technischen Eigenschaften dieser homogenen Flüssigkeiten vorliegen, fehlen Informationen über die genaue Zusammensetzung und die zugrundeliegenden Mechanismen des ER-Effekts.

Nach Angaben der Offenlegungsschrift¹²⁹ bestehen diese Flüssigkeiten aus Mineralöl, in dem Aluminiumsalze bestimmter oligomerer Carbonsäuren gelöst sind. Letztere werden bei der Umsetzung von ungesättigten Carbonsäuren mit Alkenen gebildet.

Nach zusätzlichen Mitteilungen¹³¹ wird hierfür Tetrapropenyl verwendet, welches mit 2 Äquivalenten Carbonsäure lipophile Dicarbonsäuren bildet. Deren Aluminiumsalze, die durch Umsetzung mit Aluminiumalkoholat entstehen, sind in Mineralöl löslich. Wenn dagegen das Molekulargewicht des Alkens nicht geeignet gewählt wird, ist das Carbonsäuresalz im Öl unlöslich. Bemerkenswert ist, dass für das Auftreten des ER-Effekts Salze von Dicarbonsäuren vorliegen müssen. Normale Fettsäuren zeigen keinen ER-Effekt.

Es ist davon auszugehen, dass die Aluminiumsalze in Mineralöl nicht molekulardispers vorliegen, sondern Mizellen bilden. Da pro Molekül (mindestens) zwei Carboxylatgruppen in den Oligocarbonsäuren vorliegen, können diese Substanzen zu den telechelen Ionomeren gezählt werden¹³². Von diesen ist bekannt, dass die ionischen Gruppen verschiedener Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln assoziieren und die Moleküle auf diese Weise eine Ketten- bzw. Netzwerkstruktur ausbilden.

Auch wenn der Einfluss eines elektrischen Feldes auf eine solche mizellare Netzwerkstruktur ohne genauere Untersuchungen hier nicht geklärt werden kann, lässt sich jedoch eine plausible Hypothese formulieren, die dem ER-Mechanismus bei den zuvor beschriebenen Lecithin-Organogele ähnelt: Wenn die Mizellen eine ausreichende Größe besitzen, ziehen sie sich im elektrischen Feld aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an, und die Mizellen bilden größere Aggregate, die eine erhöhte Viskosität bewirken.

Trotz der generellen Vorteile homogener ER-Flüssigkeiten ist die Forschungsarbeit an dem hier beschriebenen System zum Erliegen gekommen. Eine Ursache hierfür ist eine mangelhafte Alterungsstabilität¹³¹.

6.2 Decalin/Polystyrol

Dieses System wurde mit dem Ziel untersucht, einen möglichen Einfluss des E -Felds auf das Phasenverhalten zu prüfen. In diesem Fall wäre nahe der Entmischungstemperatur eine Änderung der Viskosität im elektrischen Feld, also das Auftreten eines elektrorheologischen Effekts, zu erwarten. Hierfür existierten bereits Vorarbeiten von P. Lange²² und S. Enders²³ mit jedoch teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die bestehenden Unklarheiten beseitigt werden.

Von Lange wurde ein ausgeprägter Einfluss eines E -Felds auf die Viskosität des Systems *trans*-Decalin/Polystyrol (TD/PS) in der Nähe der Entmischungstemperatur beobachtet: Das Anlegen eines E -Felds führte zu einem Anstieg der Viskosität. Es blieb jedoch ungeklärt, ob das System bei Auftreten des elektrorheologischen Effektes bereits zweiphasig ist. Die Messungen von Enders zeigten einen E -Feld-Einfluss auf die Viskosität in einigen Fällen auch oberhalb der Entmischungstemperatur. Dieser war jedoch nicht reproduzierbar. Da die Arbeiten von Lange und Enders nicht publiziert sind, werden zunächst die Ergebnisse dieser elektrorheologischen Messungen zusammenfassend dargestellt.

6.2.1 Vorarbeiten von P. Lange²² und S. Enders²³

Ergebnisse von Lange

Lange führte elektrorheologische Messungen an Lösungen sowohl von Polystyrol als auch von Ionomeren durch, die aus Polystyrol durch Sulfonierung gewonnen wurden. Hier sollen nur die Ergebnisse der Systeme mit unmodifiziertem Polystyrol (PS) betrachtet werden. Das massenmittlere Molekulargewicht war 196 kg/mol und die Molekulargewichtsverteilung breit; als Lösungsmittel wurde *trans*-Decalin (TD) verwendet. Für die elektrorheologischen Messungen diente ein Rheometer CSL 500 der Fa. Carri-Med (Surrey, UK) mit Platte-Platte-Messgeometrie ($\varnothing = 40$ mm); es wurde ausschließlich Gleichspannung (d. c.) verwendet.

Für das System TD/PS 196w ergab sich für $w_2 = 0,2$ visuell eine Eintrübungstemperatur von $T_{cp} = 10,6 \pm 0,2$ °C. Die viskosimetrische Entmischungstemperatur T_{theo} wurde durch Abkühlung mit 0,25 °C/min bei verschiedenen Scherraten ermittelt. Die Ergebnisse ohne E -Feld sind in Abb. 48 dargestellt. Für Scherraten $\dot{\gamma} [100 \text{ s}^{-1}]$ ergibt sich $T_{theo} = T_{cp} = 10,6$ °C mit einem vergleichbaren Messfehler wie bei den Eintrübungsmessungen.

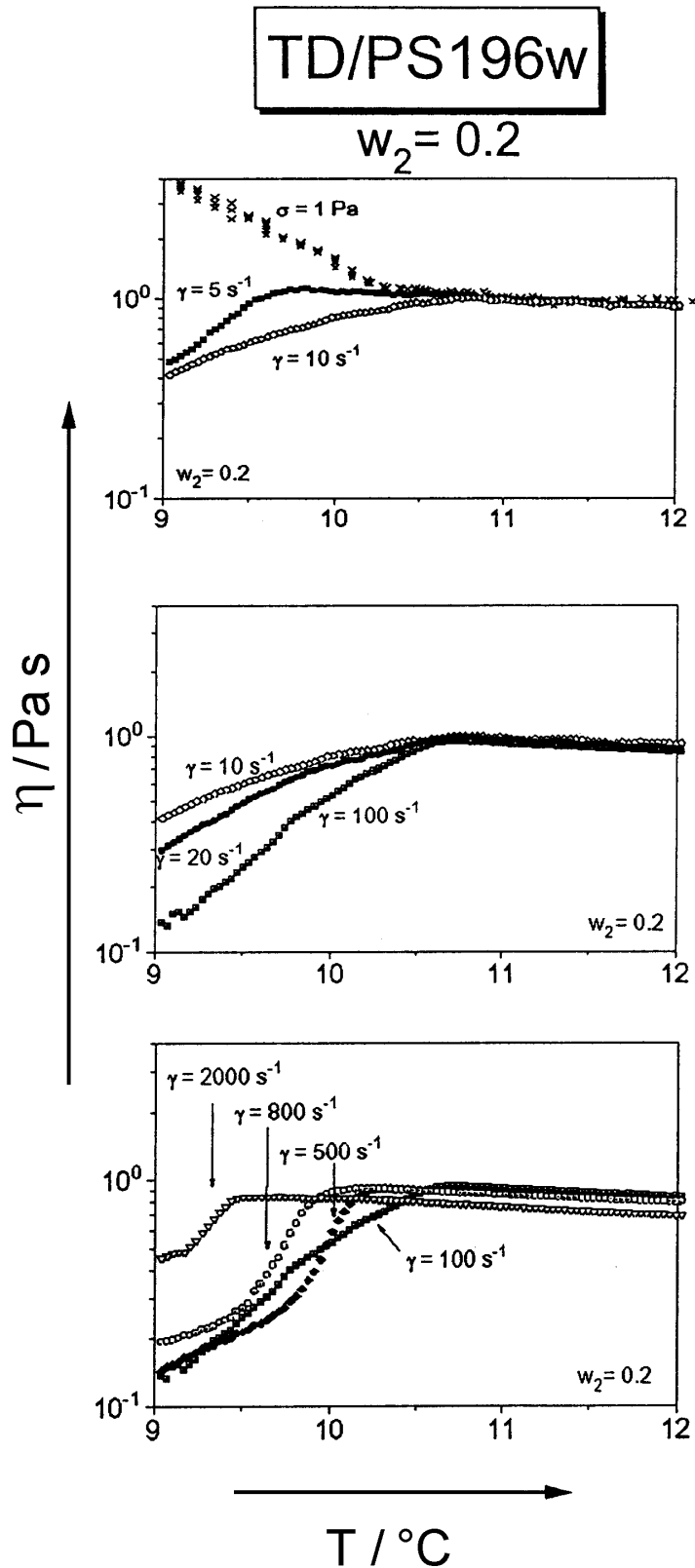


Abb. 48. Viskosimetrische Bestimmung der Entmischungstemperatur für verschiedene Scherraten^a in Abwesenheit eines elektrischen Feldes²².

^a Die Messung bei der niedrigsten Scherrate (obere Abbildung) wurde messtechnisch bedingt unter Kontrolle der Schubspannung durchgeführt.

Oberhalb T_{theo} ist die Viskosität der Lösung bis zu $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ scherratenunabhängig; bei höheren Scherraten verhält sich die Lösung nicht mehr newtonisch. Für $T < T_{\text{theo}}$ verändert sich dagegen der Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Scherrate: Für $\dot{\gamma} < 5 \text{ s}^{-1}$ nimmt die Viskosität beim Abkühlen unterhalb T_{theo} stark zu, während für $5 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$ die Viskosität abnimmt. Zur Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens wurde für niedrige Scherraten eine Morphologie von Sol-Tröpfchen in einer Gel-Matrix bzw. für höhere Scherraten eine Phaseninversion angenommen. Allgemein wird die Viskosität eines Zwei-Phasen-Systems stärker von der kontinuierlichen als von der dispergierten Phase bestimmt.

Für Scherraten ab 500 s^{-1} wird eine niedrigere Entmischungstemperatur, d. h. eine scherinduzierte Homogenisierung, beobachtet. Die Erniedrigung der Entmischungstemperatur in der Größenordnung von etwa $1 \text{ }^\circ\text{C}$, die bei der höchsten Scherrate von 2000 s^{-1} auftritt, wurde für das System TD/PS bei vergleichbaren Scherraten sowie Molekulargewichten des Polymers bereits in früheren Arbeiten¹³³⁻¹³⁵ dokumentiert. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf diesen Punkt nicht näher eingegangen werden.

Der Einfluss eines elektrischen Gleichfeldes von $4,5 \text{ kV/mm}$ während der Abkühlung vom homogenen in den entmischten Bereich ist für vier verschiedene Scherraten in Abb. 49 dargestellt.

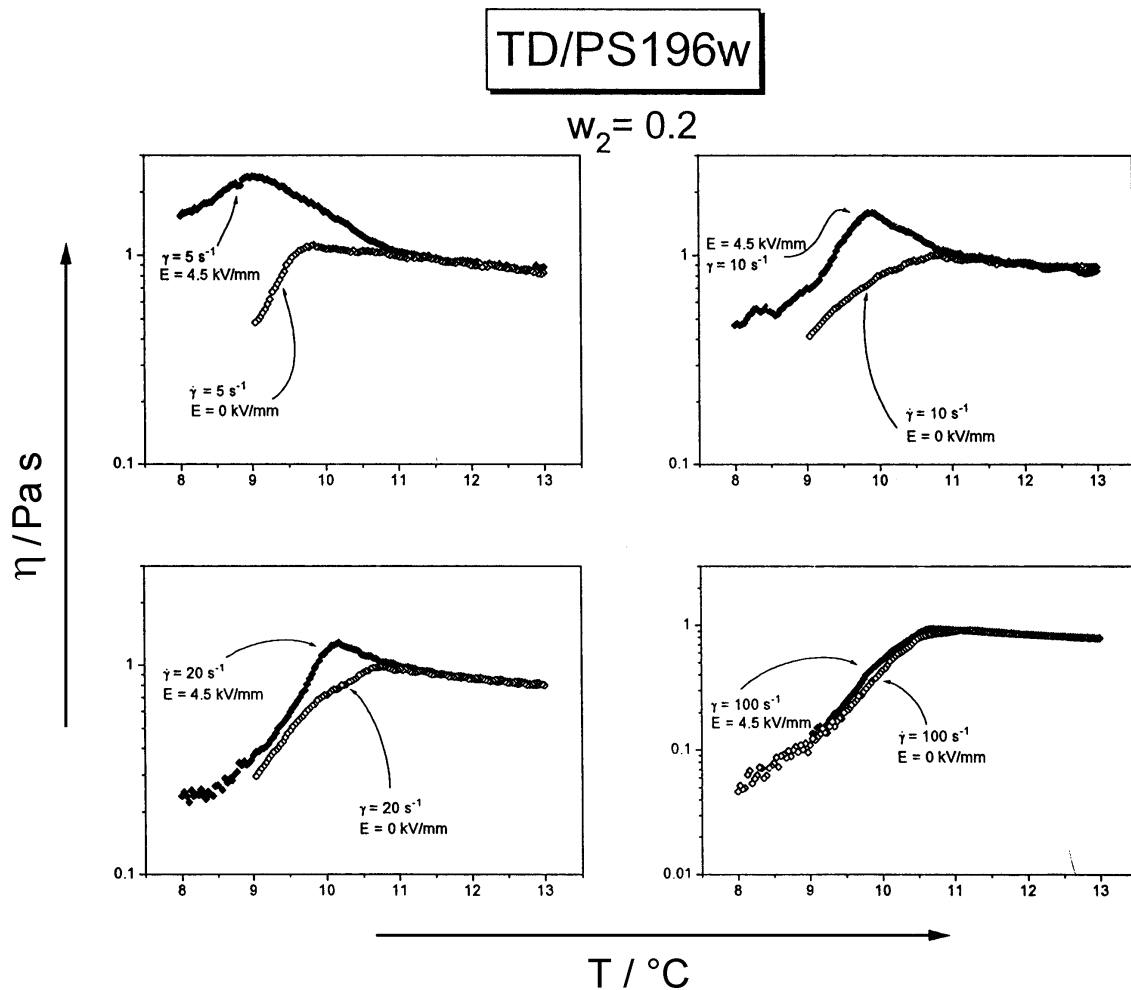


Abb. 49. Temperaturabhängigkeit der Viskosität ohne bzw. mit äußerem E -Feld (4,5 kV/mm) im Bereich der Entmischung für unterschiedliche Scherraten und eine Polymerkonzentration $w_2 = 20\%$ ²².

Oberhalb der Entmischungstemperatur $T_{\text{cp}} = T_{\text{theo}} = 10,6\text{ }^\circ\text{C}$ ist kein Einfluss des elektrischen Feldes auf die Viskosität festzustellen. Im zweiphasigen Bereich tritt bei niedrigen Scherraten und eingeschaltetem elektrischen Feld zunächst ein weiterer Viskositätsanstieg auf. Die Unterschiede der Messungen mit bzw. ohne E -Feld werden mit zunehmender Scherrate geringer, bei 100 s^{-1} sind sie im Rahmen der Messfehler verschwunden. Aus den Ergebnissen von Abb. 49 lässt sich jedoch nicht klar erkennen, ob bereits bei T_{theo} oder erst im zweiphasigen Bereich ein ER-Effekt auftritt.

Die elektrorheologischen Messungen wurden bei $T = 9,6\text{ }^\circ\text{C}$, also 1° unterhalb der Entmischungstemperatur, mit anderen Feldstärken wiederholt. In Abb. 50 ist die Viskosität in Abhängigkeit von der Feldstärke aufgetragen. Hierbei ergibt sich allgemein der Zusammenhang, dass sich der ER-Effekt, also der Viskositätsanstieg im E -Feld, und die Scherrate gegenläufig verhalten. Von Lange wurden jedoch noch keine genaueren Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Viskositätsmesswerte im entmischten Bereich durchgeführt.

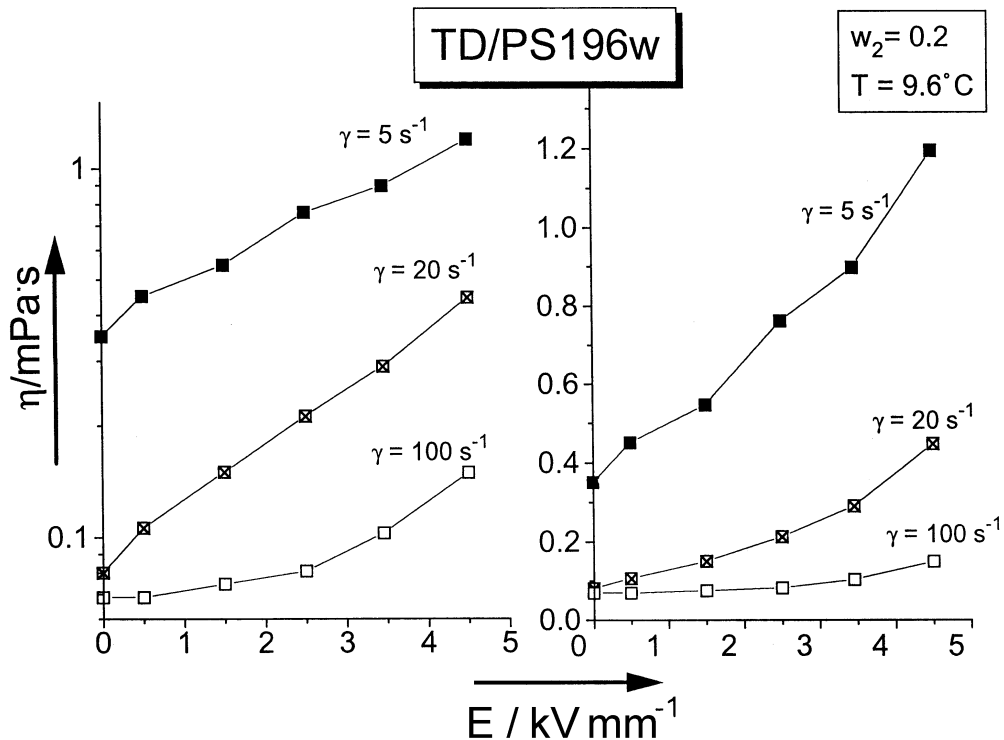


Abb. 50. ER-Effekt in Abhängigkeit von der Feldstärke bei $9,6^\circ\text{C}$ ²².

Ergebnisse von Enders

Enders untersuchte das System TD/PS mit den in Tab. 11 charakterisierten Polymeren.

Tab. 11. Charakterisierung der von Enders verwendeten Polymerproben

Abkürzung	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	$M_w / \text{kg mol}^{-1}$
PS 250	152	250
PS 312	148	312

Bei den hier dargestellten ER-Messungen wurde wie bei Lange das Rheometer Carri-Med CSL 500 und Gleichspannung (d. c.) verwendet, jedoch kam eine ER-Zylindermessgeometrie ($R_i = 17,5 \text{ mm}$, $R_a = 17,7 \text{ mm}$, $L = 25,2 \text{ mm}$) an Stelle von parallelen Platten zum Einsatz.

Enders beobachtete in einigen Fällen einen Einfluss des elektrischen Feldes auch im homogenen Bereich oberhalb der Entmischungstemperatur. Dieser war jedoch nicht reproduzierbar. In Abb. 51 bzw. Abb. 52 sind Temperaturrampen für eine PS-Konzentration $w_2 = 0,2$ bzw. $w_2 = 0,1$ mit und ohne angelegtes E -Feld dargestellt. Bei der 20 %igen Lösung scheint die Viskosität im homogenen Bereich mit zunehmender Feldstärke abzunehmen, während bei der 10 %igen Lösung die niedrigste Viskosität bei einer mittleren Feldstärke auftritt. Auffällig ist zudem, dass bei der höher konzentrierten Lösung ein E -Feld-Einfluss auf die viskosimetrische Entmischungstemperatur zu beobachten ist: Mit zunehmender Feldstärke nimmt T_{theo} ab.

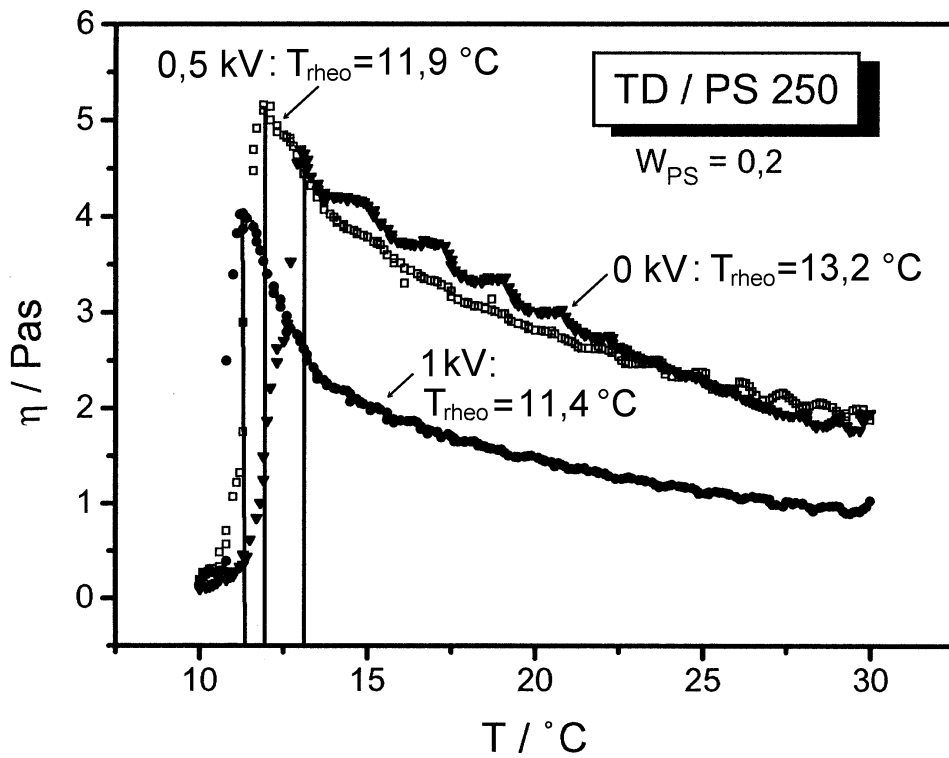


Abb. 51. Temperaturabhängigkeit der Viskosität ohne bzw. mit äußerem E -Feld (Zylinderspalt $g = 0,2$ mm) im Bereich der Entmischung. Polymerkonzentration: $w_2 = 20\%^{23}$.

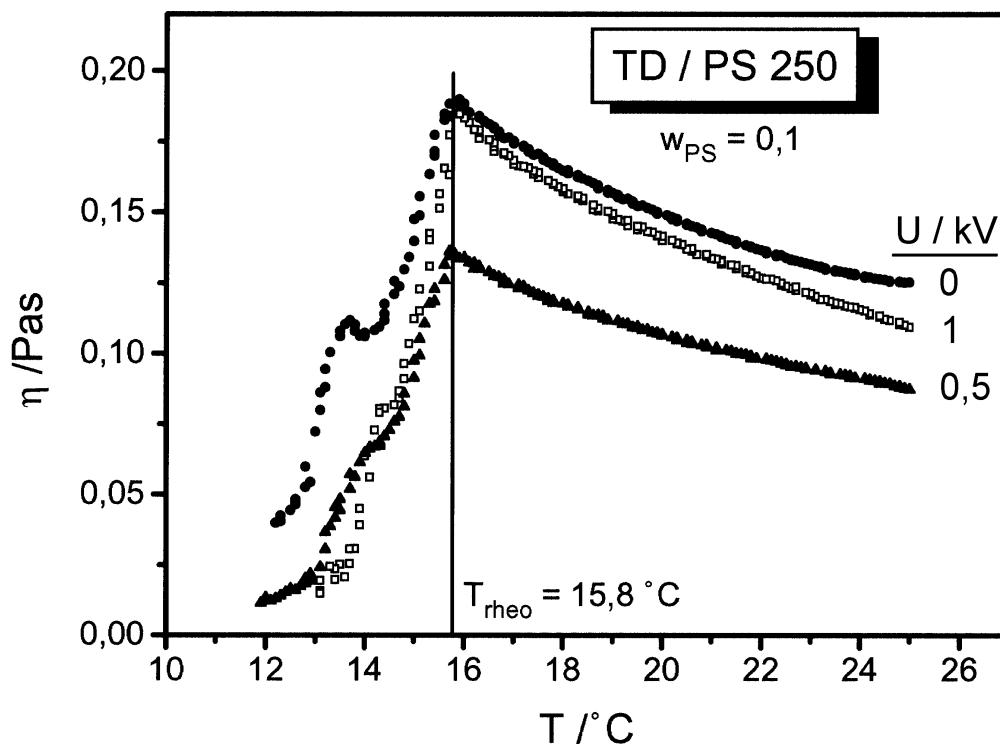


Abb. 52. Temperaturabhängigkeit der Viskosität ohne bzw. mit äußerem E -Feld (s. Abb. 51). Polymerkonzentration: $w_2 = 10\%^{23}$.

6.2.2 Eigene Arbeiten

Im Vordergrund der eigenen Arbeiten stand die Frage, ob bei der Entmischungstemperatur im homogenen Bereich oder wenig oberhalb ein reproduzierbarer Einfluss des elektrischen Feldes auf die Viskosität auftritt. Zu diesem Zweck wurde wie bei Lange und Enders das System Decalin /PS untersucht. Es wurde jedoch ein Polystyrol mit enger Molekulargewichtsverteilung und als Lösungsmittel sowohl reines *trans*-Decalin als auch eine Isomerenmischung aus *cis*- und *trans*-Decalin benutzt. Die Spezifikationen der Komponenten sind in Tab.12 und 13 dargestellt.

Tab. 12. Spezifikation des verwendeten PS

Bezeichnung	Hersteller	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	$M_w / \text{kg mol}^{-1}$	U
PS 207	PSS, Mainz	204	207	0,02

Tab. 13. Spezifikation des verwendeten Decalin

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit	$w_{\text{trans-Isomer}}$	n_D^{20}
TD	Fluka	purum (>99 %)	100 %	1,4689
Decalin	Fluka	purum (>98 %)	55 % \pm 5 %	1,4742

Das *trans*-Decalin wurde vor der Verwendung nicht weiter gereinigt, dagegen wurde die *cis*-/*trans*-Isomerenmischung zunächst destilliert. Die für die Experimente verwendete Fraktion hatte nach Bestimmung des Brechungsindex und Vergleich mit Literaturwerten¹³⁶ die in Tab. 3 angegebene Zusammensetzung aus *cis*- und *trans*-Isomer.

Die in diesem Kapitel angegebenen Feldstärken stellen äußere Feldstärken dar, die nach Gl. (58) aus der angelegten Spannung und der Spaltweite zwischen Innenzylinder und Messbecher berechnet werden.

Rheologische Messprozeduren

Zur Untersuchung des E -Feld-Einflusses in der Nähe der Entmischungstemperatur dienten sowohl Temperaturrampen als auch isotherme Messungen unter Verwendung des Messzylinders ER1. Bei ER-Messungen wurde ausschließlich Gleichspannung (d. c.) angelegt. Die Feldstärke betrug in der Regel $E = 2380 \text{ V/mm}$.

Bei den Temperaturrampen wurde die Probe von einer Ausgangstemperatur im homogenen Gebiet mit einer Rate von 0,05 bzw. 0,1 °C/min abgekühlt. Durch Abkühlung bis max. 1,5 °C unterhalb T_{theo} und anschließendem schnellen Aufheizen kann eine makroskopische Phasentrennung der Probe im Rheometerspalt vermieden

werden, so dass solche Messungen mit derselben Probe reproduzierbar sind. Derartige Messungen wurden deshalb zur Beurteilung eines elektorrheologischen Effekts mit und ohne angelegtes äußeres E -Feld durchgeführt. Wenn dagegen bei den Temperaturrampen tiefer in das Zwei-Phasen-Gebiet abgekühlt wird, liefern Wiederholungsmessungen mit derselben Probe keine identischen Ergebnisse.

Temperaturrampen mit geringen Abkühlraten besitzen zur Beurteilung eines ER-Effekts den Nachteil, dass zwischen den zu vergleichenden Messwerten $\eta(T)$ bzw. $\eta_E(T)$ (ohne bzw. mit eingeschaltetem E -Feld) ein Zeitintervall im Bereich von einer Stunde liegt. Es kann somit die Überlagerung eines tatsächlichen ER-Effektes mit geringfügigen Veränderungen der Probe (Verdunstung von Lösungsmittel, Verunreinigung) bzw. der Messbedingungen (Änderung der Umgebungstemperatur) nicht ausgeschlossen werden.

Dagegen lässt sich bei einer isothermen Messung der Einfluss des elektrischen Feldes im direkten Vergleich beobachten. Deshalb wurden, wenn die Entmischungstemperatur bekannt war, auch isotherme Messungen bei T_{theo} oder einer geringfügig höheren Temperatur durchgeführt.

TD/PS 207, $w_2 = 0,2$

Für die Polymerkonzentration $w_{\text{PS}} = 0,2$ zeigt Abb. 53 die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur.

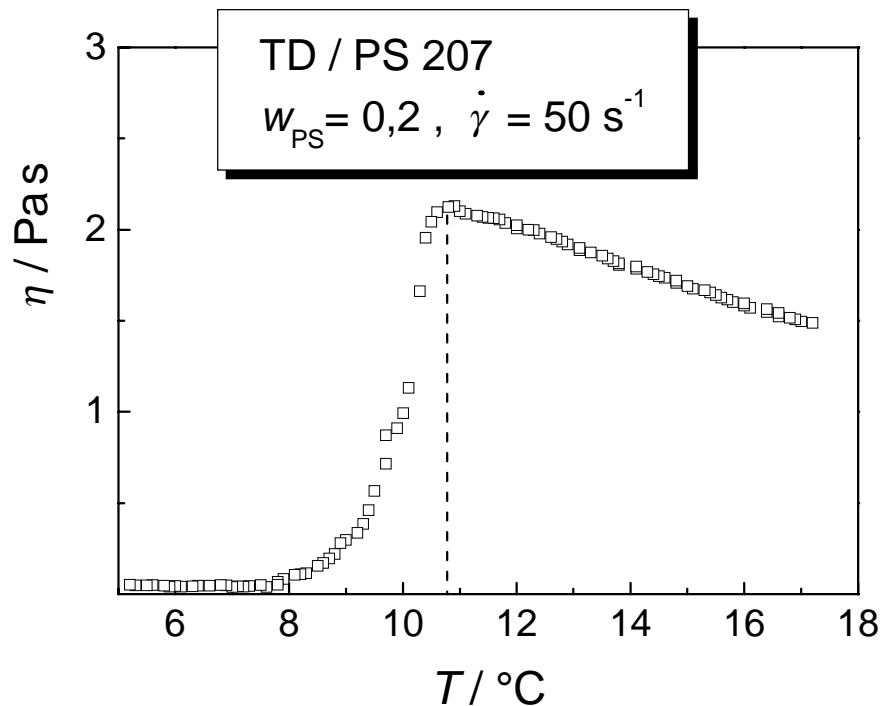


Abb. 53. Viskosimetrische Abkühlungskurve ($0,05 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) des Systems TD/PS mit einer Polymerkonzentration von 20 wt-%.

Die viskosimetrische Entmischungstemperatur, die sich aus dieser Messung ergibt, beträgt $T_{\text{theo}} = 10,8 \text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$; sie ist nahezu identisch mit dem von Lange bestimmten Wert $T_{\text{theo}} = 10,6 \text{ }^\circ\text{C}$. (Der Unterschied liegt im Bereich des Messfehlers $\Delta T = \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Für das von Lange verwendete System ist eine geringfügig kleinere Mischungslücke zu erwarten, da im Vergleich zu dem hier untersuchten System die PS-Komponente bei nahezu gleichem Massenmittel M_w des Polymers eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist. Das von Lange verwendete PS hat somit ein geringeres Zahlenmittel M_n als das für die eigenen Messungen verwendete.

In Abb. 54 ist die Zeitabhängigkeit der Viskosität für verschiedene Temperaturen im Bereich der Entmischung dargestellt. Bis $t = 140 \text{ min}$ lag kein E -Feld an. Bei $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ist das System – an der Viskositätsabnahme erkennbar – zweiphasig, bei der kurzzeitigen Abkühlung auf $10 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Viskosität bereits stark auf weniger als 1 Pa s ab.

^a T_{theo} ist in dieser Arbeit - wenn nicht anders vermerkt - die *beginnende* Viskositätsabnahme bei Abkühlung.

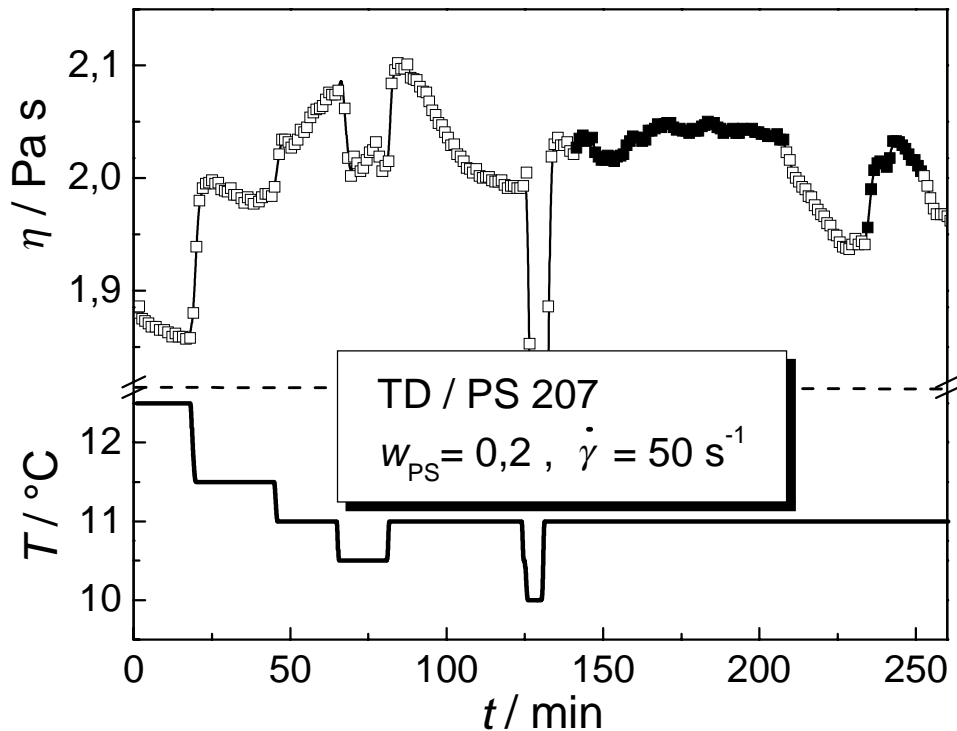


Abb. 54. Viskosität von TD/PS (20 wt-%) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Entmischung. Ohne E -Feld: offene Symbole; angelegtes E -Feld (2380 V/mm): volle Symbole.

Bei $T = 11^{\circ}\text{C}$ zeigt das bei 148 min eingeschaltete E -Feld zunächst nahezu keinen Einfluss. Bei Ausschalten des Feldes bei 208 min nimmt dagegen die Viskosität signifikant um $\sim 5\%$ ab. Bei erneutem Ein- und Ausschalten ist der η -Anstieg bzw. -Abfall reproduzierbar.

Die Zeitabhängigkeit der Viskosität bei $T = 11,0^{\circ}\text{C}$ im Bereich $t = 45 - 65$ min bzw. $81 - 124$ min (ohne E -Feld) deutet jedoch auf Zweiphasigkeit hin, so dass man den beobachteten E -Feld-Einfluss noch nicht als Beweis für einen ER-Effekt am Entmischungspunkt ansehen kann.

In Abb. 55 ist für eine neue Probe gleicher Konzentration der E -Feld-Einfluss für $11,5$, $11,0$ und $10,5^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Bei $11,5^{\circ}\text{C}$, also oberhalb der Entmischungstemperatur, hat das elektrische Feld keinen Einfluss. Bei 11°C zeigt sich im Vergleich zu Abb. 54 bei Anlegen des Feldes nur ein geringer Viskositätsanstieg von $\sim 2\%$ über einen Zeitraum von 20 Minuten. In dieser Größenordnung treten Viskositätsänderungen bei diesem System auch ohne angelegtes Feld auf. Bei $10,5^{\circ}\text{C}$, unterhalb der Entmischungstemperatur, zeigt die Probe im Vergleich zu Abb. 54 einen wesentlich geringeren Viskositätswert. Bei Einschalten des elektrischen Feldes nimmt die Viskosität – im Gegensatz zu den Messungen bei $11,0^{\circ}\text{C}$ – ab anstatt zu. Diese Viskositätsänderung ist in dieser Messung bei erneutem Aus- und Einschalten des E -Feldes qualitativ reproduzierbar.

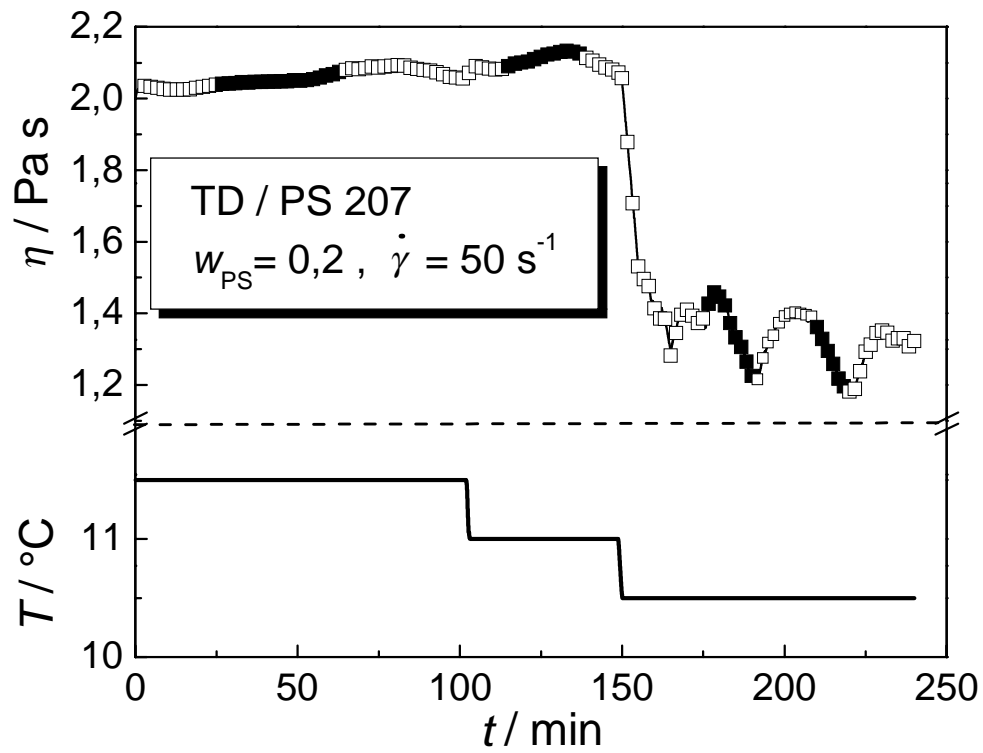


Abb. 55. *E*-Feld-Einfluss bei 11,5, 11,0 und 10,5 °C. Symbole sind wie in Abb. 54 definiert.

TD/PS 207, $w_2 = 0,1$

In Abb. 56 sind viskosimetrische Entmischungskurven für eine 10 wt-%ige Lösung ohne bzw. mit angelegtem E -Feld dargestellt. T_{theo} beträgt für dieses System $11,6\text{ }^\circ\text{C}$ und liegt somit $0,8\text{ }^\circ\text{C}$ höher als bei der 20 %igen Lösung. Die Messung mit angelegtem elektrischen Feld zeigt eine etwas erhöhte Viskosität sowohl im homogenen wie im Zwei-Phasen-Bereich. Der Viskositätsverlauf, d. h. die Viskositätsänderung mit der Temperatur, ist jedoch bei beiden Messungen insbesondere bei Eintritt in das Zwei-Phasen-Gebiet identisch.

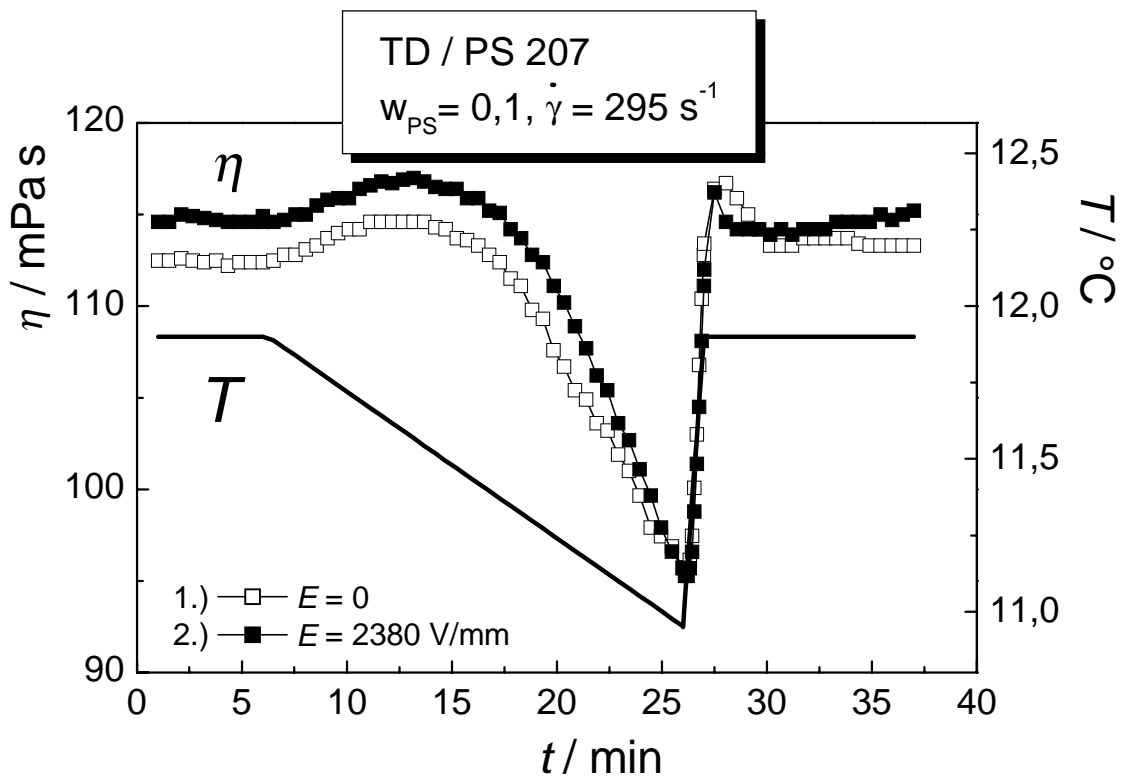


Abb. 56. Einfluss eines elektrischen Feldes auf das System TD/PS (10 wt-%) während Abkühlung ($0,05\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) im Bereich der Entmischungstemperatur.

Die bei Anlegen des E -Feldes geringfügig erhöhte Viskosität von $\sim 2\%$ im homogenen Bereich ist bei isothermen Messungen nicht reproduzierbar. In Abb. 57 ist der zeitliche Viskositäts-Verlauf für $T = 12\text{ }^\circ\text{C}$ mit und ohne E -Feld dargestellt, wobei gegenüber Abb. 56 der gleiche sowie ein vergrößerter η -Maßstab gewählt wurde. In der vergrößerten Darstellung sind außer den Messwerten (ausgefüllte Symbole) zudem korrigierte Viskositätswerte (Sterne) dargestellt, die sich durch Subtraktion des Drehmoments $M_{e,0}$ bei Einschalten der Spannung in ruhendem Zustand ergeben (s. Abschnitt 3.3.4). Der η -Anstieg im E -Feld beträgt bei dieser Messung nur $1,2\%$ (unkorrigiert) bzw. $0,8\%$ (korrigiert).

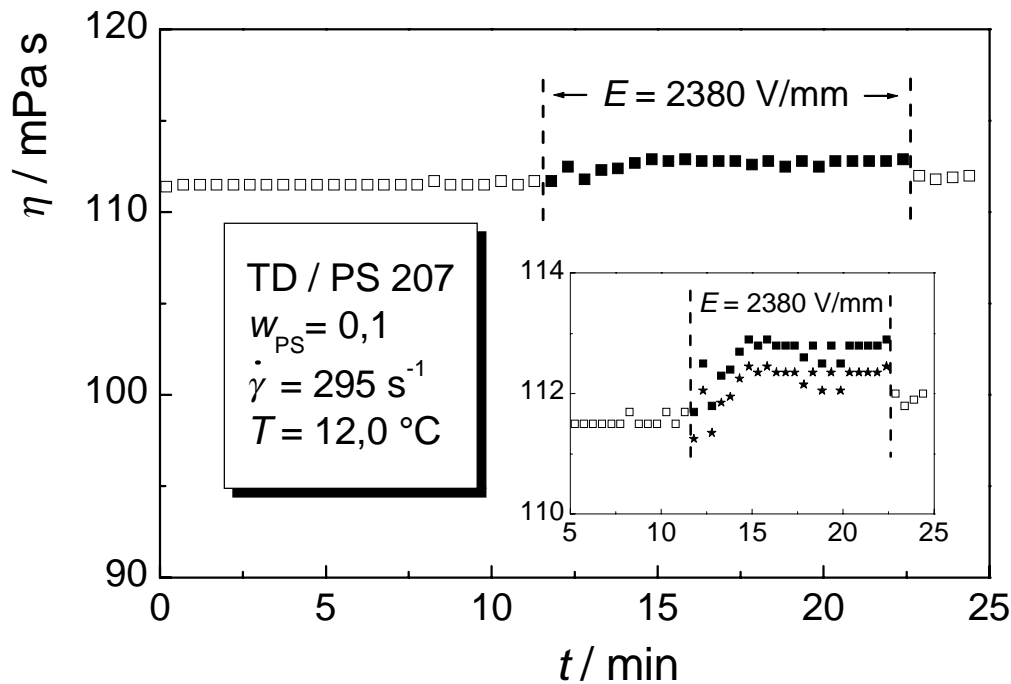


Abb. 57. E -Feld-Einfluss bei $T - T_{\text{rheo}} = 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$. Die in dem vergrößerten Ausschnitt dargestellten sternförmigen Symbole stellen korrigierte Messwerte dar (s. Text).

Decalin/PS 207, $w_2 = 0,1$

Für dieses System ist die Viskosität als Funktion der Temperatur in Abb. 58 für drei aufeinanderfolgende Messungen derselben Probe dargestellt. Der geringere Wert der Entmischungstemperatur $T_{\text{rheo}} = 6,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ gegenüber dem System TD/PS 207 ist auf die Verwendung der Isomerenmischung von *cis*- und *trans*-Decalin als Lösungsmittel gegenüber reinem *trans*-Decalin zurückzuführen^a. Die ersten zwei aufeinanderfolgenden Temperaturrampen ohne E -Feld (Messung 1 und 2) zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Eine dritte Messung mit $E = 2380 \text{ V/mm}$ zeigt nahezu gleiche Viskositätswerte, der Unterschied zwischen η und η_E beträgt lediglich 0,8 %.

In Abb. 59 ist der E -Feld-Einfluss für mehrere Temperaturen im Bereich der Entmischungstemperatur T_{rheo} dargestellt. Bei den Messungen mit $T \geq T_{\text{rheo}}$ ist nur ein verschwindend geringer Viskositätsanstieg zu beobachten. Erst unterhalb der Entmischungstemperatur zeigt sich ein signifikanter E -Feld-Einfluss. Während bei $6,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ die Viskosität um 2,5 % zunimmt, nimmt sie bei $5,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ um etwa 25 % ab. Bei dieser Temperatur ist jedoch die Viskosität auch ohne angelegtes E -Feld stark zeitabhängig.

^a Mit zunehmendem Gehalt des *cis*-Isomeren nimmt die θ -Temperatur des Systems Decalin/PS von $21,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ (0% *cis*) auf $12 \text{ } ^\circ\text{C}$ (100% *cis*) ab¹³⁷.

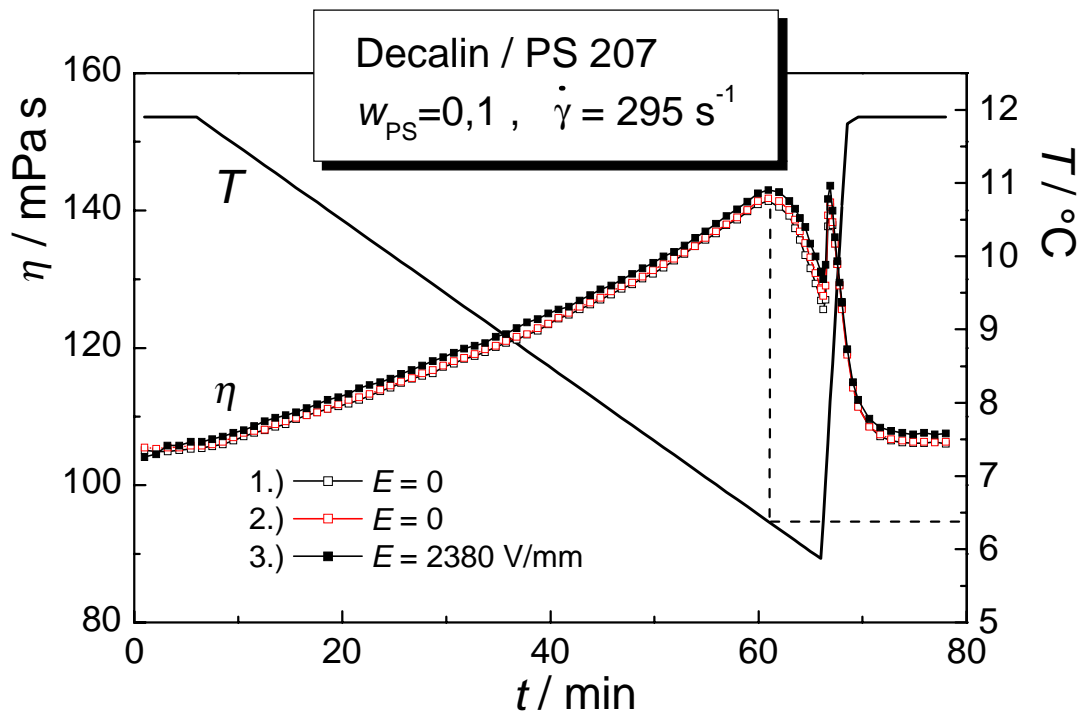


Abb. 58. Einfluss eines E -Felds auf das System Decalin / PS (10 wt-%) während Abkühlung ($0,1 \text{ }^\circ\text{C/min}$) im Bereich der Entmischungstemperatur.

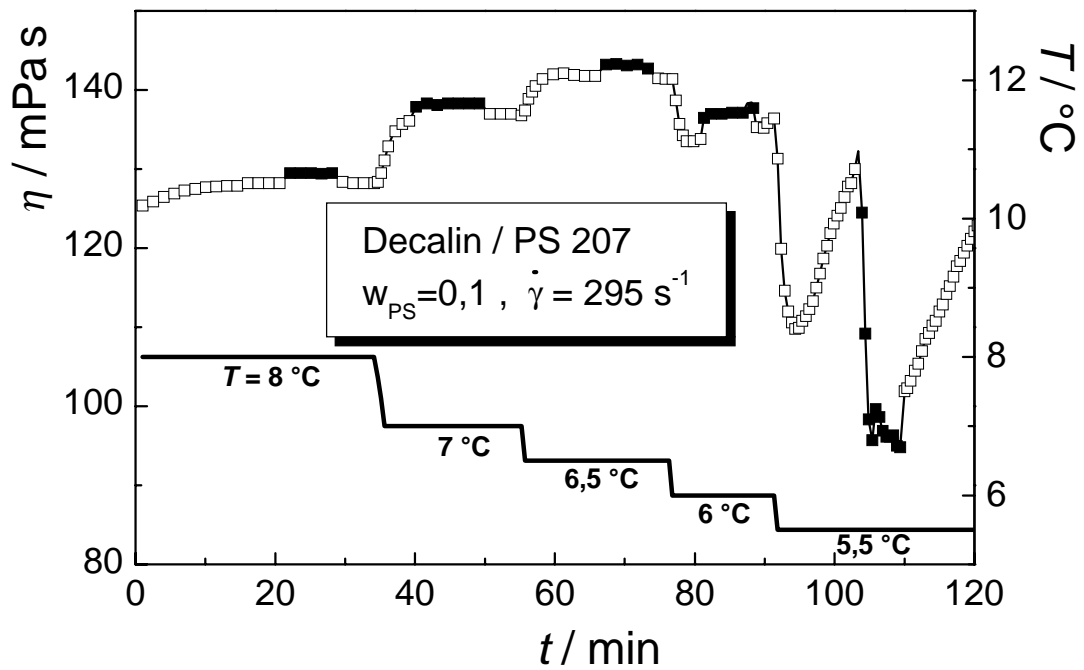


Abb. 59. E -Feld-Einfluss bei isothermen Messungen.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die elektrorheologischen Ergebnisse des Systems TD/PS bzw. Decalin/PS im Bereich der Entmischungstemperatur zeigen bei angelegtem E -Feld (d. c.) einen sehr geringen Viskositätsanstieg im einphasigen Bereich und deutliche Viskositätsänderungen im zweiphasigen Bereich. Diese waren jedoch nicht quantitativ reproduzierbar. Zudem waren sie bei eigenen Messungen meist negativ gegenüber den von Lange ausschließlich beobachteten Viskositätsanstiegen im E -Feld. Die möglichen Ursachen für diese Ergebnisse sollen nach dem Phasenzustand getrennt betrachtet werden.

E-Feld-Einfluss im Ein-Phasen-Bereich

Der im einphasigen Bereich zu beobachtende, geringe Viskositätsanstieg von 0,5-2 % ist vermutlich auf zwei Ursachen zurückzuführen:

Elektrohydrodynamische Strömungen

Bei Betrachtung unter dem Lichtmikroskop zeigt das System Decalin/PS bei Anlegen eines E -Felds (~ 1000 V/mm, d. c.) deutliche wirbelförmige Strömungen. Durch Zugabe geringer Mengen eines polaren Lösungsmittels (THF) werden die Strömungen erheblich verstärkt. Solche Bewegungen wurden auch bei der Untersuchung der Isopentylcellulose-Lösungen in Diethylbenzol (Abschnitt 6.3.5) beobachtet. Die Ursache solcher elektrohydrodynamischer (EHD-) Strömungen (Instabilitäten) sind Raumladungen, die bei Leitfähigkeitsprozessen von Systemen mit geringer Leitfähigkeit unter hohen Feldstärken auftreten (Abschnitt 6.1): Im elektrischen Feld sind verschiedene Volumenelemente dieser Proben nicht wie bei Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit elektrisch neutral, sondern weisen unterschiedliche Ladungsdichten auf⁶⁹. Diese Raumladungen und damit das betreffende Volumenelement erfahren im E -Feld eine Coulomb-Kraft, welche die Flüssigkeit in konvektive Bewegungen versetzt^{101,92}. Bei rheologischen Experimenten überlagern sich diese der Scherung und verändern das Geschwindigkeitsprofil. Verglichen mit einem ungestörten System ohne Sekundärströmung tritt eine erhöhte Schubspannung auf, dies bedeutet einen Anstieg der gemessenen Viskosität^{91,116}.

Der Einfluss der EHD-Strömungen auf die Viskosität ist in unpolaren Systemen meist nur sehr gering. Verschiedene Autoren berichten für Kohlenwasserstoffe Viskositätsanstiege von 0 %^{117,106} bzw. bis zu 4 %^{91,104}. Nur bei besonderer Beschaffenheit der Messgeometrieoberflächen können deutlich höhere Werte auch bei unpolaren Flüssigkeiten erreicht werden (s. Seite 92).

Die im System TD/PS beobachteten EHD-Strömungen sind deshalb vermutlich die Ursache des geringen Viskositätsanstiegs. Darauf deutet zudem hin, dass der E -Feld-Einfluss im Fall des *cis-/trans*-Decalin-Systems geringer ist als bei dem *trans*-Decalin-System: Im ersten Fall wurde das Lösungsmittel vor der Verwendung destilliert und somit von polaren Verunreinigungen gereinigt, im zweiten Fall dagegen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Elektrohydrodynamische Strömungen sind vermutlich auch die Ursache für einen von Price et. al.¹¹⁸ beobachteten ER-Effekt von Polystyrol-Lösungen in Toluol bzw. THF. In dieser Arbeit bleiben EHD-Strömungen jedoch unberücksichtigt, und der Effekt wird auf eine elektrostatische Polarisation der Polymermoleküle zurückgeführt. Die beschriebenen Ergebnisse stimmen jedoch mit einem auf elektrohydrodynamischen Strömungen basierenden ER-Mechanismus gut überein:

- Für die Lösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln ergaben sich in einem elektrischen Gleichfeld Anstiege der Viskosität um einen Faktor $\sim 1,6$ (1500 V/mm) in Toluol bzw. ~ 5 (600 V/mm) in THF. Der wesentlich höhere Viskositätsanstieg der Lösungen in THF lässt sich auf die stärkeren EHD-Strömungen in diesem Lösungsmittel mit der höheren Leitfähigkeit zurückzuführen¹¹⁷.
- In einem Wechselfeld waren die gemessenen Viskositätsänderungen wesentlich geringer. Der Wert nahm mit zunehmender Frequenz auf Null ab. Eine solche Frequenzabhängigkeit ist typisch für elektrohydrodynamische Strömungen, die nur bei niedrigen Frequenzen bzw. Gleichfeldern auftreten^{138,117}. Sie steht jedoch im Widerspruch zu dem vorgeschlagenen elektrostatischen Polarisationsmechanismus, da nur eine geringe Frequenzabhängigkeit einer durch einen Permittivitätsunterschied verursachten Polarisation zu erwarten ist (s. Abschnitt 5.3)³.
- In den Fällen, in denen ein Anstieg der Viskosität im E -Feld zu beobachten war, wurde er begleitet von einem erhöhten Wert der Abkling-Konstante Γ in der dynamischen Lichtstreuung. Mit dieser Größe wird die Geschwindigkeit der Polymerknäuelbewegung gemessen. Bei Auftreten von EHD-Strömungen ist neben einem ER-Effekt auch eine Zunahme von Γ zu erwarten. Andere Erklärungen für den festgestellten Zusammenhang zwischen ER-Effekt und den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung führen zu Widersprüchen¹³⁹.

EHD-Strömungen werden häufig als mögliche Ursache eines ER-Effektes übersehen. Stattdessen werden teilweise wenig zielführende Hypothesen verfolgt, wie in Lit.⁹¹ dargestellt wird (s. a. Seite 91).

Elektrostatistische Anziehungskraft zwischen Messzylindern

Ein geringes Drehmomentsignal $M_{e,0}$ tritt bei dem Rotationsviskosimeter bereits beim Einschalten des elektrischen Feldes ohne Scherung und ohne Probe auf (s. Abschnitt 3.3.4). Dieses Signal, das vermutlich auf elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Innen- und Außenzylinder beruht, war bei Messungen mit der Zylindergeometrie ER 1 immer positiv. Rechnet man dieses Drehmoment nach $\Delta\eta = f_\sigma M_{e,0} / \dot{\gamma}$ in eine scheinbare Viskositätsänderung um (Abschnitt 3.2.1), so ergibt sich für das System mit einer Konzentration von $w_2 = 10\%$ mit einer Viskosität von 100 mPas ein hierdurch bedingter Messfehler $\Delta\eta / \eta \approx 0,4\%$.

Änderung der Polymer-Konformationen im elektrischen Feld

Ein starkes äußeres elektrisches Feld kann die Konformationen gelöster Polymere beeinflussen. Stellt man sich das Polymer im Modell aus N flexibel miteinander verbundenen starren Polymersegmenten $i = 1 \dots N$ vor, die ein permanentes Dipolmoment μ_S besitzen, so kann eine starke Orientierung der Dipole zu einer Deformation des Polymerknäuels parallel zur Feldrichtung führen. Diese ergibt eine Anisotropie des Trägheitsradius, die sich durch zwei unterschiedliche Trägheitsradien parallel bzw. senkrecht zur Feldrichtung ($\langle R_{g,\parallel}^2 \rangle^{0,5}$ bzw. $\langle R_{g,\perp}^2 \rangle^{0,5}$) beschreiben lässt. Die unterschiedlichen Trägheitsradien lassen sich prinzipiell durch statische Lichtstreuung nachweisen. Obwohl die Theorie der Lichtstreuung im elektrischen Feld zur Bestimmung dieser Knäueldeformation in der Literatur beschrieben ist¹⁴⁰⁻¹⁴², fehlen jedoch experimentelle Ergebnisse.

Bei starker Deformation der Polymerkonformationen im E -Feld besteht die Möglichkeit, dass sich die Viskosität der Lösung ändert. Das Ausmaß der bei den elektrorheologischen Experimenten zu erwartenden Konformationsänderungen des Polymers kann wie folgt abgeschätzt werden:

Der Orientierungsgrad der Polymersegmente im E -Feld ergibt sich aus dem Verhältnis der potentiellen Energie der Segment-Dipole μ_S zur thermischen Energie. Für das gesamte Makromolekül ergibt sich¹⁴⁰:

$$\frac{w_{\text{Dipol}}}{k_B T} = -\frac{\mu_S E}{kT} \sum_{i=1}^N \cos\theta_i \quad (100)$$

θ_i : Winkel zwischen dem Dipolmoment μ_S des i -ten Segments und \mathbf{E}

Eine deutliche Änderung der Polymerkonformationen im elektrischen Feld tritt erst auf, wenn die Dipolenergie eine mit der thermischen Energie vergleichbare Größe erreicht: $\mu_S E \approx k_B T$. Dies erfordert bei Raumtemperatur und der Mess-Feldstärke von

2400 V/mm ein Dipolmoment von $\mu_s > 1 \cdot 10^{-27}$ C m. Molekulare Dipolmomente sind etwa um drei Zehnerpotenzen kleiner. Eine Auswirkung des E -Felds auf die Konformationsstatistik und damit auf die Viskosität ist deshalb nicht zu erwarten.

Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu Effekten wie der Orientierungspolarisation oder Doppelbrechung im E -Feld (Kerr-Effekt), die bereits bei geringen Feldstärken zu beobachten sind und die auf eine Orientierung der Dipole zurückgeführt werden. Diese Effekte treten bereits bei geringen Orientierungsgraden auf, bei welchen die Beeinflussung der Konformationsstatistik des Polymers vernachlässigbar ist¹⁴⁰.

E-Feld-Einfluss im Zwei-Phasen-Bereich

Im zweiphasigen Bereich unterhalb der Entmischungstemperatur wurde von Lange im System TD/PS immer eine erhöhte Viskosität im elektrischen Feld beobachtet. Bei den eigenen Messungen wurden sowohl positive als auch negative Viskositätsänderungen, beobachtet.

Es sollen an dieser Stelle Gründe angeführt werden, warum bei polymerhaltigen Systemen im Bereich der Entmischung elektorrheologische Ergebnisse mit schlechter Reproduzierbarkeit zu erwarten sind.

Rheologie ↔ Morphologie

Für die Rheologie zweiphasiger Systeme ist die Morphologie von entscheidender Bedeutung: In den meisten Fällen liegt in flüssig-flüssig-entmischten Systemen eine Phase in Form von Tröpfchen dispergiert in der anderen Phase (Matrixphase) vor. Da die Viskosität des Gesamtsystems in erster Linie von der Viskosität der Matrixphase bestimmt wird, ist zunächst von Bedeutung, ob die Sol- bzw. die Gelphase die Matrixphase bildet.

Die Viskosität des Gesamtsystems wird zudem durch die Tröpfchengröße sowie die Tröpfchengrößenverteilung der dispergierten Phase bestimmt. Beide Größen hängen von der Scherrate, aber auch von der Vorgeschichte ab. Z. B. beobachtet man in einem zweiphasigen System in der Regel unterschiedliche Tröpfchengrößen, wenn ein Zustand mittlerer Scherung entweder von niedriger oder von hoher Scherrate ausgehend erreicht wird.

Die Messung reproduzierbarer Viskositäten erfordert bei zweiphasigen Systemen deshalb auch ohne E -Feld eine einheitliche Probenpräparation, -vorgeschichte und genau eingehaltene Messbedingungen. Im vorliegenden Fall sind bei viskosimetrischen Reproduktions-Messungen knapp unterhalb der Entmischungstemperatur unterschiedliche Viskositätswerte durch den Temperaturmessfehler $\Delta T = \pm 0,2$ °C zu

erwarten, da die Viskosität stark mit der Temperatur abnimmt. Sie erklären die unterschiedlichen Viskositäten gleicher Proben bei 10,5 °C in Abb. 54 ($\eta = 2$ Pas) bzw. Abb. 55 ($\eta = 1,4$ Pas).

E-Feld-Einfluss auf flüssig-flüssig-Dispersionen: Literaturüberblick

Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Morphologie ungescherter zweiphasiger Polymerlösungen und -blends sowie Dispersionen verschiedener Öle war bereits Gegenstand mehrerer Arbeiten.

- unmischbare Lösungen: Wasser/Polyvinylpyrrolidon mit Dibutylphthalat/PS^{143,144}
- Sol und Gel eines 3-Komponentensystems aus zwei unverträglichen Polymeren in einem gemeinsamen Lösungsmittel¹⁴⁵⁻¹⁴⁷
- Öl-in-Öl-Emulsionen: Silikon-/chloriertes Paraffinöl¹⁴⁸, Silikon-/Kastoröl¹²⁵

Bei den im letzten Punkt zusammengefassten Arbeiten wurden außer morphologischen auch elektorrheologische Untersuchungen durchgeführt.

Weitgehend unabhängig von der chemischen Zusammensetzung bewirkt das äußere Feld in der Regel eine Deformation der dispergierten Phase (Tröpfchen) in Ellipsoide entweder parallel oder senkrecht zur Feldrichtung. Außerdem beobachtet man im Fall der Deformation in Feldrichtung in vielen Fällen eine Anordnung der Tröpfchen zu Ketten zwischen den Elektroden.

Den Einfluss des elektrischen Feldes auf das von Xi und Krause¹⁴⁵ untersuchte System Toluol/PS/Polyvinylacetat (PVA) zeigen beispielhaft die lichtmikroskopischen Aufnahmen Abb. 60 - 62. Es lässt sich eine vielfältige Beeinflussung der Morphologie durch das elektrische Feld erkennen: PVA-reiche Tröpfchen erfahren eine Deformation in Feldrichtung, während PS-reiche Tröpfchen senkrecht zu **E** deformiert werden. Neben der Deformation lagern sich in Abb. 60 die Tröpfchen der dispergierten Phase zu Ketten zusammen, die bei höheren Feldstärken zu Schläuchen koaleszieren. In Abb. 61 und 62 ist zu sehen, dass die Deformation auch zu einem Aufbrechen der Tröpfchen führen kann.

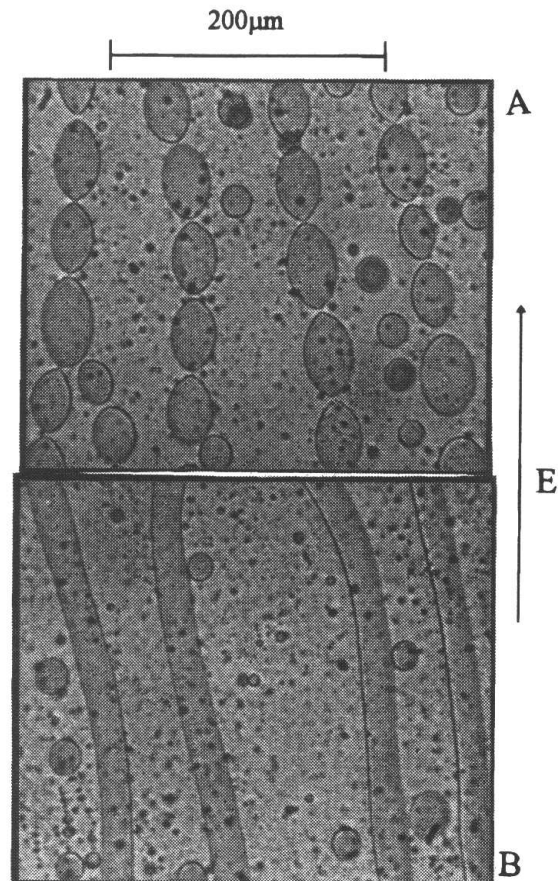


Abb. 60. PS/PVA 1/1 (w/w) in Toluol: A: $E = 230 \text{ V/mm}$, B: $E = 450 \text{ V/mm}$. Die dispergierte Phase weist eine höhere PVA-Konzentration auf¹⁴⁵.

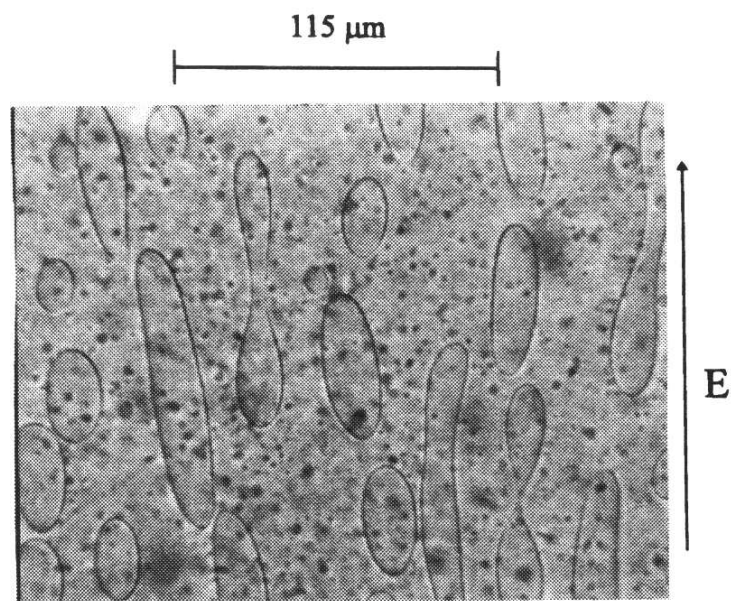


Abb. 61. PS/PVA 4/1 (w/w) in Toluol, $E = 300 \text{ V/mm}$. Die dispergierte Phase weist eine höhere PVA-Konzentration auf¹⁴⁵.

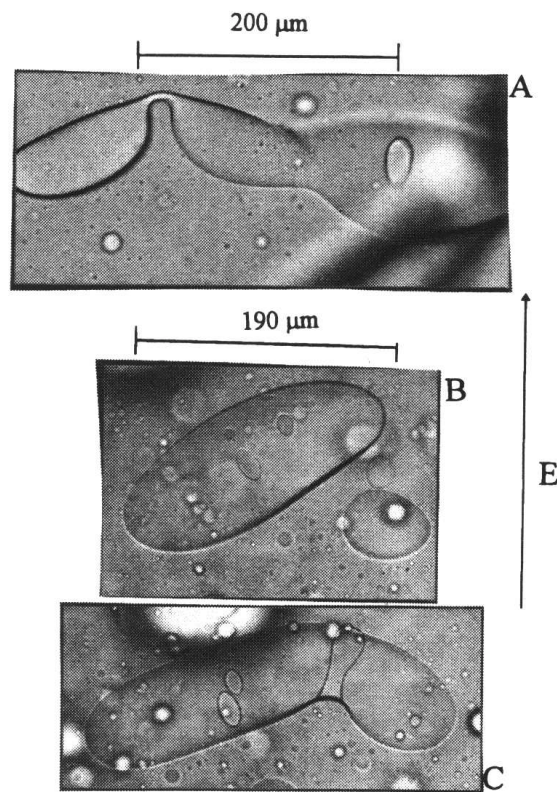


Abb. 62. PS/PVA 1/9 (w/w) in Toluol, $E = 800 \text{ V/mm}$. Die dispergierte Phase weist eine höhere PS-Konzentration auf¹⁴⁵.

Alle Phänomene, die Deformation der dispergierten Phase, die Ausbildung von Kettenstrukturen sowie das Auftreten eines elektrorheologischen Effekts¹⁴⁸ werden in den zitierten Arbeiten auf die Polarisation der Tröpfchen im elektrischen Feld und die damit verbundenen Wechselwirkungskräfte zurückgeführt. Der Mechanismus der Polarisation ist noch nicht vollständig geklärt. Neuere theoretische Untersuchungen^{3,149} und experimentelle Befunde haben jedoch ergeben, dass insbesondere die Leitfähigkeiten der Tropfen- bzw. Matrixphase (κ_d bzw. κ_c) und weniger die jeweiligen Permittivitäten (ϵ_d bzw. ϵ_c) entscheidend sind:

Deformation: Die in einigen Fällen beobachtete Deformation der Tröpfchen senkrecht zur Feldrichtung kann nicht durch einen rein elektrostatischen Mechanismus, sondern nur unter Berücksichtigung der Leitfähigkeiten beider Phasen erklärt werden^{145,150, 151}.

Kettenstrukturen: Die polarisierten Tröpfchen besitzen ein Dipolmoment, so dass die Ausbildung von Tröpfchen-Ketten durch die richtungsabhängigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der polarisierten Tröpfchen zu erklären ist³. Zwischen zwei Partikeln bzw. Tröpfchen in einem kontinuierlichen Medium ist nach Abschnitt 5.3 die Anziehungskraft proportional zu $\epsilon_0 \epsilon_c a^2 |\beta^*|^2 E_0^2$ (Gl. (86)). Die in diesem Ausdruck enthaltene Polarisierbarkeit der Partikel, β^* , ergibt sich aus den Differenzen der Dielektrizitäts-

konstanten bzw. der Leitfähigkeiten beider Phasen ($\epsilon_c - \epsilon_d$ bzw. $\kappa_c - \kappa_d$, Maxwell-Wagner-Modell). Bei Gleich- bzw. niederfrequenten Wechselfeldern wird β^* nach Gl.(87a) von dem Unterschied der Leitfähigkeiten bestimmt, während bei hohen Frequenzen die Permittivitäten der beiden Phasen entscheidend sind (Gl.(87b))^{3,4}. Die Arbeiten von Xi und Krause¹⁴⁵ haben ergeben, dass die Tendenz zur Ausbildung von Kettenstrukturen durch Zugabe von löslichen Salzen verstärkt wird, die im Wesentlichen die Leitfähigkeit erhöhen. Bei Verwendung eines Gleich- anstelle eines Wechselfeldes ($f = 60$ Hz) blieb die Kettenbildung aus.

ER-Effekt: Pan und McKinley¹⁴⁸ haben bei einer Emulsion aus zwei Ölen mit nahezu gleicher Permittivität, aber unterschiedlicher Leitfähigkeit sowohl die Ausbildung von Tröpfchen-Ketten als auch einen elektrorheologischer Effekt beobachtet.

6.2.4 Zusammenfassung

Für das System TD/PS bzw. Decalin/PS konnte nachgewiesen werden, dass im Temperaturbereich oberhalb der Entmischung (homogener Bereich) nur ein sehr geringer Einfluss eines E -Felds auf die Viskosität auftritt. Dieser ist vermutlich auf die unter dem Mikroskop beobachteten elektrohydrodynamischen Strömungen zurückzuführen. Eine Änderung der Entmischungstemperatur im elektrischen Feld wurde nicht festgestellt.

Der E -Feld-Einfluss auf die Viskosität, der unterhalb der Entmischungstemperatur im Zwei-Phasen-Bereich festzustellen ist, lässt sich im Wesentlichen auf eine Polarisation der dispergierten Phase und die damit verbundenen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Tröpfchen zurückführen. Diese Kräfte führen nach Darstellungen in der Literatur zu weitgehenden Änderungen der Zwei-Phasen-Morphologie, die zu einem Anstieg wie zu einer Abnahme der Viskosität führen können¹²⁵. Beide ER-Effekte traten bei Lange²² bzw. in den eigenen Arbeiten auf. Da der Gegenstand dieser Arbeit homogene Systeme sind, wurden keine genaueren elektrorheologischen oder morphologischen Untersuchungen im Zwei-Phasen-Gebiet durchgeführt.

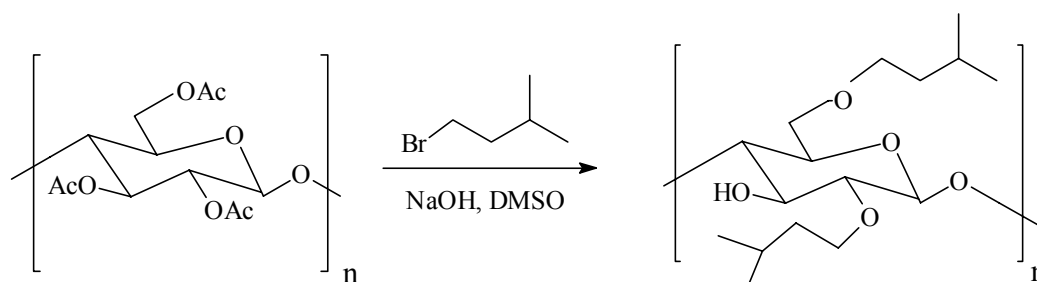
6.3 Diethylbenzol/Isopentylcellulose

Die untersuchten Isopentylcelluloseether¹ wurden von Stefan Domes im Rahmen seiner Diplomarbeit im Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, synthetisiert. Teil dieser Arbeit waren bereits elektorrheologische Untersuchungen von Lösungen dieses Polymers in aromatischen Lösungsmitteln, bei denen sich eine Viskositätsabnahme - also ein negativer elektorrheologischer Effekt - ergab. Diese Untersuchungen wurden in der vorliegenden Dissertation weitergeführt mit dem Ziel, die Ursachen dieses Ergebnisses zu klären. Da die Diplomarbeit¹ als Literatur kaum zur Verfügung steht, werden die in diesem Zusammenhang interessierenden Ergebnisse mit entsprechenden Verweisen zitiert.

6.3.1 Synthese und Charakterisierung der Isopentylcellulose

Synthese

Die teilalkylierte Isopentylcellulose wurde von Domes nach einer Synthesemethode von Isogai^{152,153} durch Alkylierung von Cellulosetriacetat mit Isopentylbromid und Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid hergestellt.



In zwei Schritten erfolgt zunächst eine Verseifung der Acetyl-Gruppen und anschließend die Alkylierung der freigesetzten Hydroxyl-Gruppen. Die experimentelle Vorschrift für Synthese und Aufarbeitung ist in Anhang D zitiert.

Aufgrund der homogenen Reaktionsführung mit löslichem Cellulosetriacetat als Ausgangsmaterial führt die oben beschriebene Alkylierungsmethode im Vergleich zu Synthesen, die von underivatisierter Cellulose ausgehen, zu höheren Substitutionsgraden *DS* und einem gleichmäßigeren Substitutionsmuster. Die Alkylierung mit Isopentylhalogeniden führt jedoch nicht wie im Fall von kurzen, unverzweigten Alkylgruppen zu einer vollständigen Substitution aller vorhandenen Hydroxylgruppen, sondern zu einem *DS* von 2 bis maximal 2,9 bei sehr großem Überschuss an NaOH und Alkylierungsmittel¹⁵³.

Charakterisierung

Die synthetisierte Isopentylcellulose wurde bereits von S. Domes durch $^1\text{H-NMR}$ und IR-Spektroskopie sowie GPC charakterisiert. Durch Integration der Signale des Kernresonanz-Spektrums lässt sich der Substitutionsgrad DS ermitteln. Er beträgt in Übereinstimmung mit früheren Synthesen¹⁵³ trotz des großen Überschusses an Base und Alkylierungsmittel weniger als drei. Die nicht alkylierten OH-Funktionen liegen im Reaktionsprodukt nicht mehr acetyliert, sondern unsubstituiert vor, da die Acetyl-Gruppen unter den basischen Reaktionsbedingungen quantitativ verseift werden^a. Für die elektorrheologischen Messungen wurden die als IPC-044 und IPC-084 bezeichneten, sehr ähnlichen Produkte zweier verschiedener Ansätze verwendet^b. Die Daten zur Charakterisierung beider Polymerchargen sind in Tab. 14 angegeben.

Tab. 14. Molekulargewicht^c und Substitutionsgrad der untersuchten Isopentylcellulosen

Polymer	DS	M_n [kg/mol]	P_n	M_w [kg/mol]	U
IPC-044	2,55	92	273	257	1,8
IPC-084	2,50	89	264	268	2,0

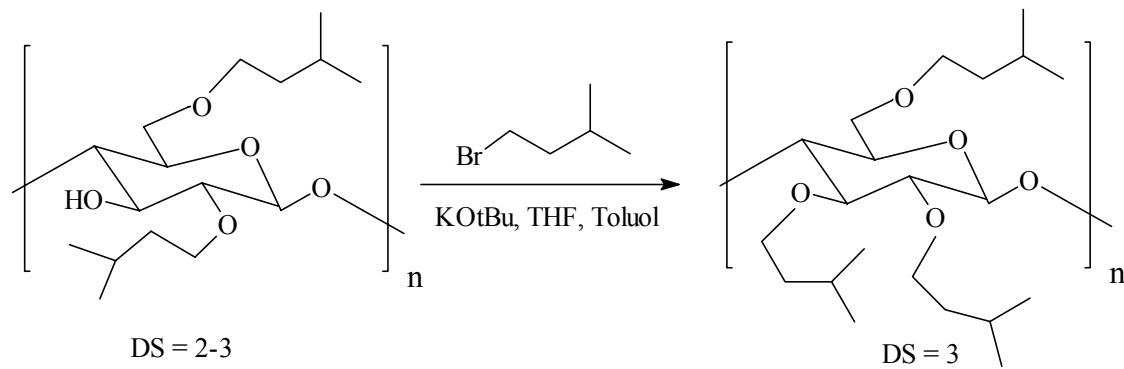
6.3.2 Peralkylierung von Isopentylcellulose: Tri-O-isopentylcellulose

Für die Eigenschaften der Alkylcellulosen ist der Gehalt an nicht alkylierten, freien Hydroxyl-Gruppen und somit der Substitutionsgrad DS von besonderer Bedeutung. Um den Einfluss auf die rheologischen und elektorrheologischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine peralkylierte Isopentylcellulose mit einem DS von 3 hergestellt. Die Synthese geht von teilalkylierter IPC aus und wurde nach einer Vorschrift von Schaub durchgeführt¹⁵³ (Anhang D).

^a Dies ergibt sich aus dem Fehlen einer Carbonyl-Bande im IR-Spektrum.

^b Zunächst wurde in dieser Arbeit mit IPC-044 und später aus Probenmangel mit IPC-084 gearbeitet.

^c Die Molekulargewichte wurden mittels GPC-Messungen in THF ermittelt; die Umrechnung der Elugramme basierte auf einer Eichung mit Polystyrol-Standard-Proben. Die angegebenen Molekulargewichte stellen somit keine Absolutwerte dar.



Das peralkylierte Reaktionsprodukt IPC-084-P konnte jedoch nicht zum Vergleich mit der teilalkylierten Isopentylcellulose herangezogen werden, da während der Reaktion ein starker Abbau der Isopentylcellulose stattfand. Dies lässt sich an drei Ergebnissen erkennen:

1. Die Reaktion ergab nur eine Ausbeute von 26 %.
2. Die Viskositäten von jeweils 3 %igen Lösungen von IPC-084-P bzw. der Ausgangssubstanz IPC-084 unterscheiden sich erheblich: Die Lösung der peralkylierten Substanz in DEB beträgt lediglich nur 3 % der Viskosität von IPC-084 im gleichen Lösungsmittel bzw. nur 10 % der Viskosität von IPC-084 in THF. Dieser große Unterschied kann nicht allein durch fehlende Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden.
3. GPC-Messungen in THF ergeben für die peralkylierte Isopentylcellulose die folgenden Molekulargewichtsmittelwerte:

Tab. 15. Peralkylierte Isopentylcellulose: Molekulargewichte^a

	M_n [kg / mol]	M_w [kg / mol]	U
IPC-084-P	24	45	0,9

Die drastische Abnahme des Molekulargewichts der peralkylierten Probe kann nur durch einen Kettenabbau erklärt werden^b.

^a Kalibrierung mit Polystyrol-Standards, s. a. Anmerkung zu Tab. 14

^b Eine Änderung des hydrodynamischen Volumens, das der Bestimmung des Molekulargewichts zugrunde liegt, erfolgt auch allein durch die Peralkylierung. Für das Ausmaß der Molekulargewichtsabnahme ist dieser Effekt jedoch nicht ausreichend.

In der Literatur¹⁵³ wird bereits von einem Abbau im Peralkylierungsschritt berichtet. Die dort membranometrisch gemessene Abnahme von M_n betrug 19 %. Der Abbau wird auf die stark basischen Reaktionsbedingungen zurückgeführt.

6.3.3 Bestimmung des Natrium-Gehalts

Um zu überprüfen, ob die elektorrheologischen Effekte auf Salze (NaOH, NaBr) zurückzuführen sind, die aus der Synthese stammen, wurde der Natrium-Gehalt mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Zuvor wurde außerdem ein Teil der Substanz IPC-084 durch Extraktion gereinigt. Hierzu wurde sie in Dichlormethan gelöst und die Lösung mit Wasser extrahiert^a. Das wieder ausgefällte und getrocknete Polymer IPC-084^E wurde - ebenso wie eine Probe der Ausgangssubstanz IPC-084 - mit Salpetersäure aufgeschlossen^a und auf ein Volumen von 50 mL mit Millipore[®]-Wasser aufgefüllt. Der Na-Gehalt dieser Lösungen wurde spektroskopisch bestimmt.

Analysenergebnisse

Die Ergebnisse der Analyse sind in Tab. 16 aufgelistet. Für die Blindprobe sowie für das reine Millipore[®]-Wasser, das zum Auffüllen der Proben verwendet wurde, ergaben sich negative Werte. Somit wiesen diese Proben geringere Restkonzentrationen von Natrium auf, als das Wasser, welches für die Eichung des Spektrometers verwendet worden ist. Hieraus ergibt sich eine gewisse systematische Abweichung der Natrium-Gehalte in den Polymeren hin zu geringeren Werten.

Die Natrium-Gehalte beider Polymere sind sehr gering. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Extraktionsprozedur diesen Gehalt weiter reduziert hat.

Tab. 16. Natrium-Gehalte der Isopentylcellulosen, bestimmt mit Atomemissionsspektroskopie

	$m_{\text{Polymer}} / \text{mg}$	$c_{\text{Na}} / \mu\text{g L}^{-1}$	$w_{\text{Na, Polymer}} / \text{ppm}$
IPC-084	148,8	111	37
IPC-084 ^E	178,8	99	28
Blindprobe	–	-3 ^b	
Millipore [®] -Wasser	–	-14 ^b	

^a Die experimentelle Vorgehensweise ist in Anhang D angegeben.

^b Das Auftreten der negativen Werte wird im Text erklärt.

6.3.4 Löslichkeit und verwendete Lösungsmittel

Löslichkeit

Die Löslichkeit von Alkylcellulosen in unterschiedlichen Lösungsmitteln wird insbesondere von dem Substitutionsgrad und der Verteilung der Substituenten bestimmt: Mit zunehmendem DS nimmt die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zu und die in polaren Lösungsmitteln ab. Für die ausführlich untersuchten Methylcellulosen ist dieser Zusammenhang in Tab. 17 dargestellt.

Tab. 17. Löslichkeit von Methylcellulosen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad¹⁵⁴

Lösungsmittel	<i>DS</i> -Bereich
Wasser	1,4-2,0
Ethanol	>2,1
Aceton	>2,4
Toluol	>2,7

Für die Löslichkeit ist insbesondere die Substitution an der 6-O-Position der Anhydroglucose-Einheit von Bedeutung, da intermolekulare H-Brücken-Bindungen vor allem an dieser Position ausgebildet werden können. So ist 6-O Methylcellulose mit einem *DS* von 1 auch in unpolaren Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich¹⁵⁵.

Im Fall der Isopentylcellulosen wird ebenfalls von einer Herabsetzung der Löslichkeit mit abnehmendem *DS* in organischen Lösungsmitteln berichtet¹⁵³; jedoch liegen hierzu keine genauen Untersuchungen vor.

Lösungsmittel für Isopentylcellulose

Für elektorrheologische Messungen kommen nur unpolare Lösungsmittel in Frage, deren elektrische Leitfähigkeit sehr gering ist. Mit zunehmender Leitfähigkeit treten bei ER-Experimenten andere Effekte auf, die zu falschen Interpretationen führen können: Elektrohydrodynamische (EHD) Effekte (s. Abschnitt 6.1) bzw. bei noch höheren Stromdichten Erwärmung durch dissipierte elektrische Energie oder (bei Gleichspannung) Elektrolyse, die zu Gasblasen an den Elektroden und damit zu einem Wandgleiten führt. Um möglichst gute Löseeigenschaften zu erhalten, sind aromatische Kohlenwasserstoffe den Aliphaten vorzuziehen. Außerdem ist ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt (*Sdp.* > 150 °C) günstig, wenn rheologische Messungen längere Zeit andauern, damit Verdunstungseffekte minimiert werden. Aufgrund dieser Beschränkungen wurde für Isopentylcellulose hauptsächlich Diethylbenzol (DEB, pract., Isomerengemisch, Fluka) verwendet. Gegenüber dem ebenfalls verwendeten

Toluol besitzt DEB einen höheren Siedepunkt. Das Lösungsmittel wurde über Lithiumaluminiumhydrid destilliert, um Wasser (sowie ev. andere protische Verunreinigungen) zu entfernen. Das Destillat wurde zur Bestimmung der Isomerenzusammensetzung gaschromatographisch analysiert (Tab. 18). Die hier interessierenden Eigenschaften der verschiedenen Isomere weisen nur geringfügige Unterschiede auf, so dass die Verwendung des Isomerengemischs als Lösungsmittel im vorliegenden Fall keine Nachteile hat.

Tab. 18. Isomerenzusammensetzung des verwendeten Diethylbenzols (DEB)

	1,2-DEB	1,3-DEB	1,4-DEB
w_i	5 %	66 %	29 %

Tab. 19. Literaturdaten der reinen Diethylbenzol-Isomere¹⁵⁶ sowie Daten des Isomerengemischs

	1,2-DEB	1,3-DEB	1,4-DEB	Isomeren-Mischung
Sdp. / °C	183,4 ± 0,1	181,2 ± 0,1	183,7 ± 0,1	
ε (25 °C)	2,57	2,36	2,25	2,3
ρ (25 °C) / g cm ⁻³	0,875	0,860	0,858	0,86
η (25 °C) mPas				0,85 ^a

Die Isopentylcellulose löst sich in weniger als 1 h in DEB und bildet eine klare Lösung. Trotzdem wurden die Proben bereits am Vortag einer Messung in Rollrandgläsern mit Deckeln aus Teflon-beschichteten Gummisepten angesetzt und auf einem Taumelrollenmischer über Nacht homogenisiert.

^a Kapillarviskosimetrisch bestimmt mit Kapillare 0c der Fa. Schott Geräte, Mainz. Als Referenzsubstanz wurde Toluol mit der kinematischen Viskosität $\nu = 0,00642 \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet¹⁵⁷.

6.3.5 Rheologische und elektorrheologische Ergebnisse

Ergebnisse aus der Diplomarbeit von S. Domes

In diesem Abschnitt sind die rheologischen Ergebnisse zusammengefasst, die sich bei der Zusammenarbeit mit Hr. Domes¹ im Rahmen seiner Diplomarbeit ergaben.

Rheologische Messungen wurden an Lösungen der Isopentylcellulose IPC-044 in DEB im Konzentrationsbereich von 0 bis 8 wt-% Polymer durchgeführt. Als Messprozedur wurden Haltekurven bei $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ für niedrig konzentrierte Lösungen gewählt. Für die höheren Konzentrationen oberhalb von 5 % mussten wegen Überlastung des Drehmomentsensors niedrigere Scherraten angewendet werden.

Für elektorrheologische Messungen wurde nur Gleichspannung und als Messgeometrie der Messzylinder ER1 (s. Abschnitt 3.3) verwendet. Bei Einschalten eines E -Felds von 2380 V/mm wurde eine Viskositätsabnahme beobachtet, die für verschiedene Konzentrationen unterschiedlich stark ausgeprägt war. Die Viskositätsabnahme erfolgt nicht sofort nach Einschalten des E -Felds, sondern im Verlauf von etwa einer halben Stunde. Nach Ausschalten des E -Felds erhöht sich die Viskosität über einen vergleichbaren Zeitraum und erreicht nahezu wieder den Ausgangswert. Für eine Polymerkonzentration von 3 % ist der E -Feld-Einfluss in Abb. 63 und 64 dargestellt.

Insgesamt werden hier 5 aufeinanderfolgende Messungen gezeigt, die mit der gleichen Probenfüllung im Rheometer erhalten wurden. Es ist zu erkennen, dass dieser ER-Effekt reversibel und qualitativ reproduzierbar ist.

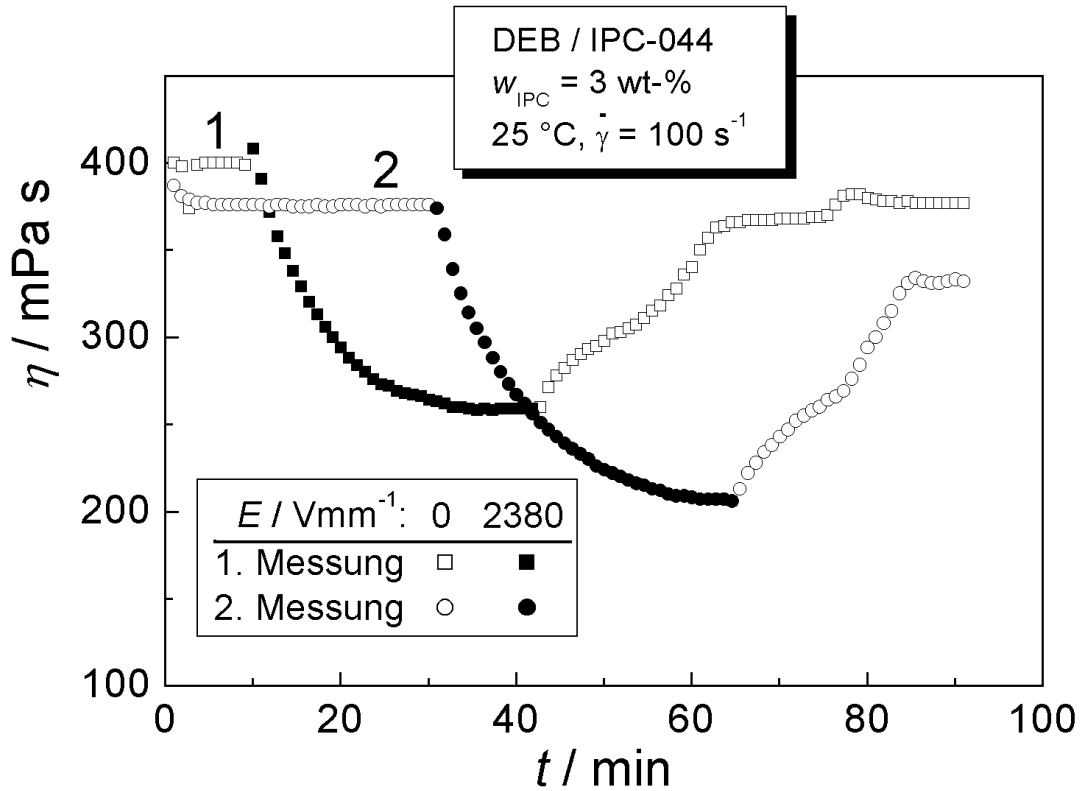


Abb. 63. Viskositätsabnahme von IPC-Lösungen im elektrischen Feld für zwei aufeinanderfolgende Messungen¹.

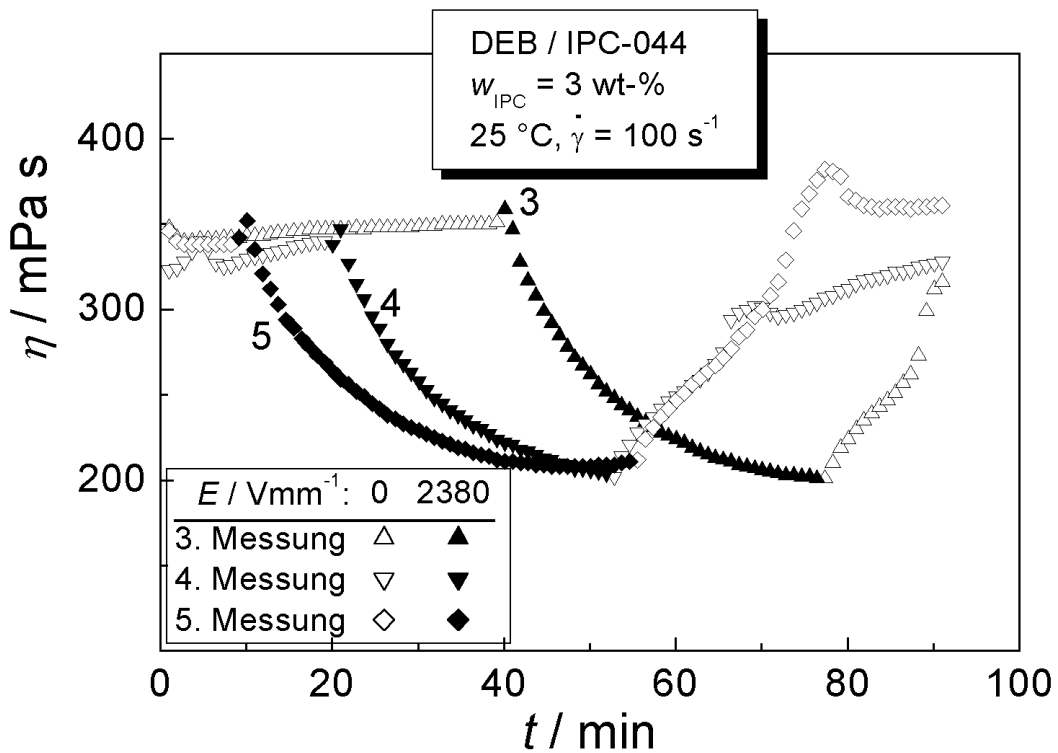


Abb. 64. Fortsetzung der Messungen von Abb. 63 mit der identischen Füllung¹.

Abbau des Polymers im elektrischen Feld

Am Ende der in Abb. 63 und 64 dargestellten Messreihe wurde die Probe aus der Messgeometrie entnommen, im Vakuum getrocknet und gelpermeationschromatographisch charakterisiert. Das Elugramm zeigte keine Unterschiede gegenüber dem Ausgangspolymer, somit findet kein Abbau des Polymers im E -Feld statt.

Konzentrationsabhängigkeit der ER-Messungen

In Abb. 65 ist das Verhältnis der Viskositäten mit bzw. ohne E -Feld gegen die Konzentration aufgetragen. Zur Festlegung der relativen Viskositätswerte $\eta_E/\eta_{E=0}$ wurde die Viskosität 30 min nach Einschalten des E -Feldes durch die Viskosität zu Beginn der Messung dividiert. Nach Ausschalten des Feldes und Wiederanstieg der Viskosität wurde die Messung in gleicher Weise ein zweites Mal mit der identischen Probe (Füllung im Rheometer) durchgeführt (offene Symbole in Abb. 65).

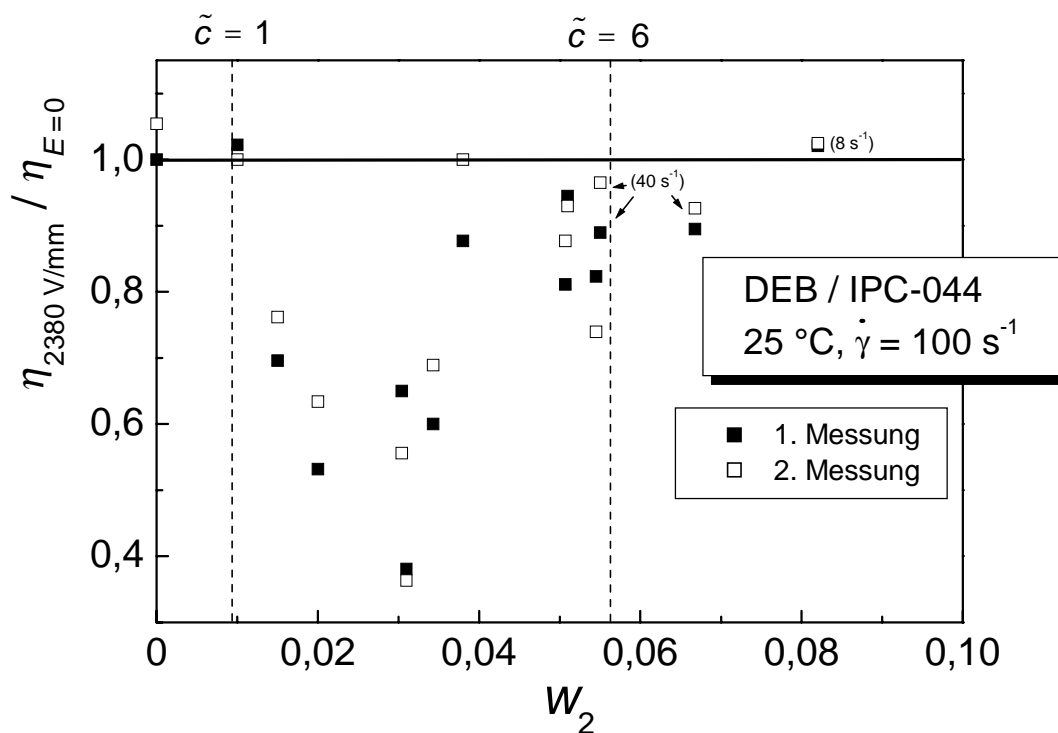


Abb. 65. Relative Viskositätsänderungen bei Anlegen eines E -Feldes (d. c.) in Abhängigkeit von der Konzentration¹. Der Viskositätswert im elektrischen Feld wurde 30 min nach Einschalten abgelesen.

Die feldbedingte Viskositätsabnahme ist bei mittleren Polymerkonzentrationen maximal. Der Gewichtsbruch des Polymeres w_2 lässt sich in einen Überlappungsgrad \tilde{c} der Polymerknäuel umrechnen:

$$\tilde{c} = c_2 [\eta] = w_2 \rho [\eta] \quad (101)$$

$[\eta]$: Staudingerindex
 ρ : Dichte der Lösung

Mit dem Staudingerindex $[\eta] = 124 \text{ mL/g}$ für dieses System bei 25 °C^1 tritt die stärkste Viskositätsabnahme im Bereich $\tilde{c} = 1 - 6$ auf, der gestrichelt in Abb. 65 eingezeichnet ist und den Übergang von einer Partikel- zu einer Netzwerklösung charakterisiert.

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Ergebnisse wurden nach Fertigstellung der Diplomarbeit von S. Domes erhalten.

Reproduzierbarkeit der (elektro-)rheologischen Ergebnisse

Werden Lösungen einer bestimmten Konzentration mehrfach angesetzt, so sind die Viskositäten dieser Proben bereits ohne E -Feld nur schlecht reproduzierbar. Gleiches gilt für das elektrorheologische Verhalten. Für die am häufigsten vermessene Polymerkonzentration von 3 wt-% sind drei typische Ergebnisse in Abb. 66 dargestellt.

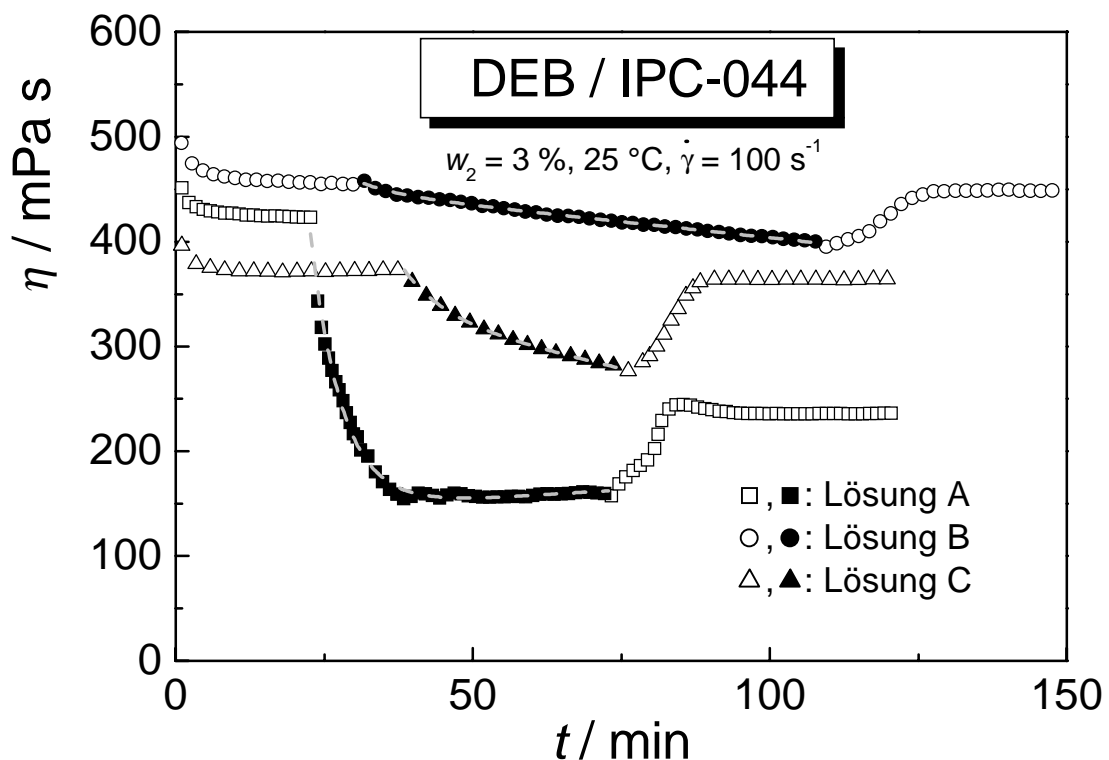


Abb. 66. Reproduzierbarkeit der Viskosität verschiedener Lösungen von IPC in DEB ($w_2 = 3 \%$). Die Messdaten ohne bzw. mit angelegtem E -Feld (2380 V/mm, d. c.) sind als offene bzw. ausgefüllte Symbole dargestellt. Die grauen gestrichelten Linien sind Anpassungen der Viskositätsabnahme im E -Feld (s. Text).

Die Anfangswerte der Viskosität der Proben B und C (ohne E -Feld) unterscheiden sich um etwa 20 %. Der Maximal- bzw. Minimalwert der Viskosität einer 3 %igen Lösung von IPC-044 unter den aufgeführten Bedingungen betrug ungefähr 500 mPa s bzw. 100 mPa s.

Ebenso unterscheidet sich der Viskositätsverlauf der verschiedenen Proben bei Anlegen des E -Felds (2380 V/mm, d. c.): Der Verlauf lässt sich bei B als lineare, dagegen bei C als exponentielle Abnahme beschreiben. Bei A folgt nach einer exponentiellen Abnahme ein stationärer Zustand, bei dem die Viskosität bei eingeschaltetem Feld praktisch unverändert bleibt.

Alle drei Verläufe lassen sich mit folgender empirischer Fitfunktion beschreiben:

$$\eta = a - b(t - t_0) + A e^{-(t-t_0)/\tau_\eta} \quad (102)$$

t_0 : Einschaltzeitpunkt des E -Felds

Die Fitparameter sind in Tab. 20 aufgeführt.

Tab. 20. Fitparameter der Viskositätsverläufe im elektrischen Feld (Anpassung nach Gl. (102))

	Probe A	Probe B	Probe C
$a / \text{mPa s}$	144	444	328
$b / \text{mPa s min}^{-1}$	-0,4	0,6	1,3
$A / \text{mPa s}$	263	10	45
τ_η / min	5,2	10,3	7,0

Der Parameter A , der das Ausmaß der exponentiellen η -Abnahme beschreibt, schwankt besonders stark. Dagegen stimmen die Relaxationszeiten τ_η der Viskositätsabnahme im E -Feld in allen drei Fällen vergleichsweise gut überein: $\tau_\eta = 5 \dots 10 \text{ min}^{-1}$.

Aufgrund der mangelhaften Reproduzierbarkeit kann der negative ER-Effekt dieses Systems nur qualitativ untersucht werden.

Homogenität der Proben

Die erheblichen Unterschiede der viskosimetrischen und elektorrheologischen Ergebnisse für verschiedene Proben trotz gleicher Probenpräparation sind vermutlich auf eine unterschiedliche Struktur der Proben zurückzuführen. Eine Möglichkeit hierfür

sind Aggregate^a der Isopentylcellulose in dem verwendeten Lösungsmittel DEB. Diese Vermutung ließ sich durch Zentrifugieren (5000 min^{-1} , Schleuderradius 100 mm, 1 h) der Lösung bestätigen: Hierbei setzte sich ein Teil des Polymers in Form gequollener Gelpartikel ab. Es ist jedoch anzunehmen, dass neben solchen Gelpartikeln auch Mikrogele und molekulare Assoziate auftreten, die sich durch Zentrifugieren nicht abtrennen lassen. Somit können die Proben - obwohl sie vollständig klar und transparent sind - nicht als homogen im Sinne einer molekulardispersen Lösung angesehen werden.

Die Ursache dieser Gelbildung sind vermutlich intermolekulare Wasserstoffbrücken der Isopentylcellulose zwischen Hydroxyl-Gruppen als Donatoren und Ether- bzw. Hydroxyl-Gruppen als Akzeptoren. Diese werden durch das unpolare Lösungsmittel Diethylbenzol nur unvollständig gelöst. Eine entsprechende molekulare Struktur ist in Abb. 67 dargestellt.

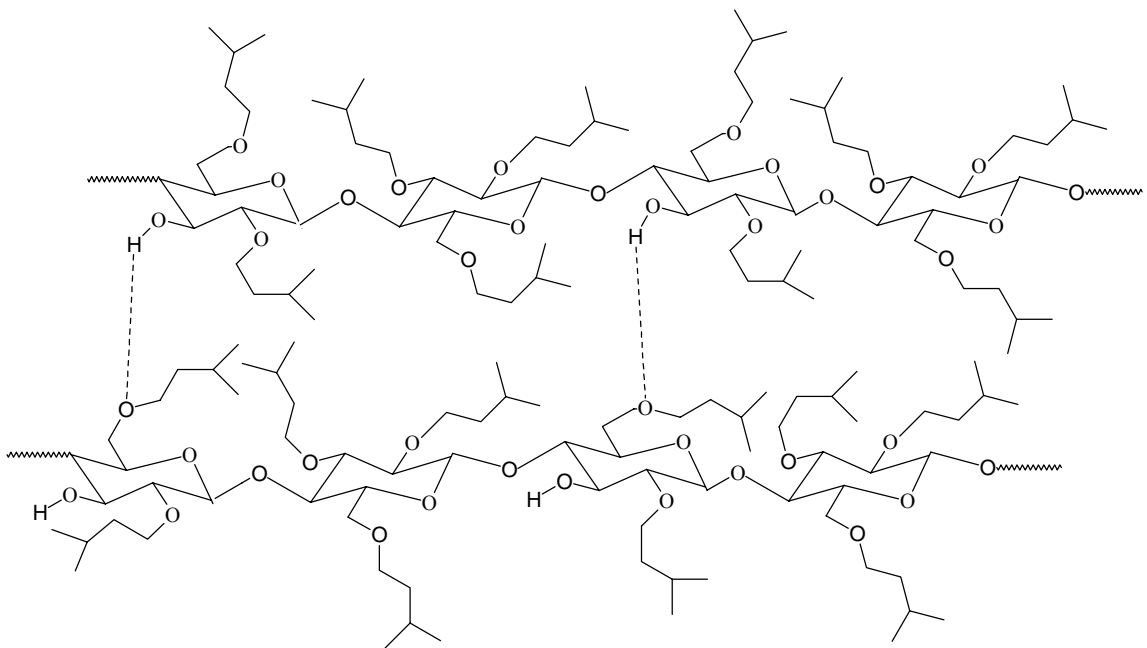


Abb. 67. Assoziatbildung von Isopentylcellulose-Molekülen in unpolaren Lösungsmitteln durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Die assoziierenden Polymermoleküle können dabei Aggregate von makroskopischen Dimensionen bilden. Bei Cellulose und Cellulosederivaten sind solche Gel-Partikel enthaltenden, klaren Lösungen bereits lange bekannt¹⁵⁸⁻¹⁶⁰.

^a Der Begriff „Aggregat“ wird hier im Sinn einer Molekülanhäufung verwendet, die makroskopische Abmessungen erreichen kann. Für molekulare Dimensionen wird in dieser Arbeit der Begriff „Assoziat“ verwendet, entsprechend „assoziiieren“ bzw. „dissoziieren“ für die Bildung bzw. Trennung eines Assoziats.

Es gibt zwei Gründe, warum eine solche unvollständige Lösung bei mehreren Proben auch bei praktisch gleicher Präparation keine identische Struktur ausbildet:

Erstens ist das ausgefällte feste Polymer nicht völlig einheitlich, es gibt kleinere und größere Flocken mit unterschiedlicher Struktur. Wenn stabile Assoziate im Feststoff vorliegen, so bilden sich beim Quell- und Lösungsprozess Gelpartikel und Mikrogele. Der Endzustand hängt von der speziellen Struktur des eingewogenen Feststoffs ab und ist bei verschiedenen Ansätzen gleicher Konzentration nicht identisch.

Zweitens ist zu erwarten, dass bereits geringe Mengen polarer Verunreinigungen (z. B. Wasser- oder Alkoholsuren in der Isopentylcellulose) sowie kleine Änderungen bei der Präparation zu Veränderungen solcher Lösungen führen. Solche geringen Unterschiede der Probenpräparation können nicht ausgeschlossen werden.

Einfluss der Probenpräparation auf die Viskosität

In Abb. 68 ist die Viskosität von zwei unterschiedlich präparierten Proben des Polymers IPC-084 der Konzentration 3 wt-% ohne sowie mit E -Feld dargestellt^a.

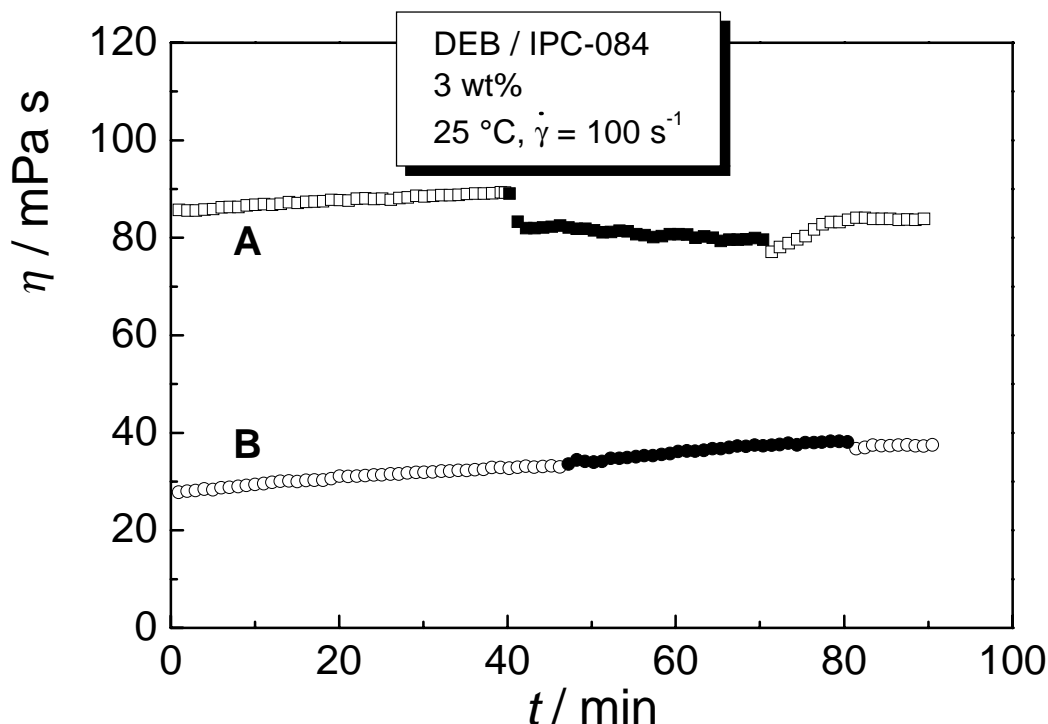


Abb. 68. Viskosität und ER-Effekt unterschiedlich präparierter Lösungen (s. Text). Offene Symbole: $E = 0$, ausgefüllte Symbole: $E = 2380 \text{ V/mm}$.

^a In dieser Arbeit wurde zunächst mit IPC-044 gearbeitet. Aus Probenmangel musste später IPC-084, das Produkt eines weiteren Ansatzes, herangezogen werden.

Die Probe **A** wurde wie die bisher untersuchten Proben von IPC-044 direkt aus Polymer und Diethylbenzol angesetzt, jedoch wurde die Probe erst 3 Tage nach dem Ansetzen vermessen. Die Lösung des Polymers IPC-084 zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie die gleichkonzentrierten Proben von IPC-044. Jedoch ist der Wert der Viskosität sowie die Viskositätsabnahme im *E*-Feld geringer.

Bei Probe **B** wurde das Polymer zunächst in dem guten Lösungsmittel Tetrahydrofuran (wasserfrei) anstelle von DEB gelöst. Dann wurde die gleiche Menge an DEB wie bei Lösung **A** zugesetzt und das leichtflüchtigere THF bei 60 °C bei Normaldruck etwa 60 h abdestilliert. Aufgrund der Gewichtsabnahme ergab sich ein geringer Verlust auch des Diethylbenzols, der ausgeglichen wurde. Als fertige Probe (**B**) erhielt man eine 3 %ige Polymer-Lösung in DEB, die jedoch noch Spuren von THF beinhalten kann.

Wie in Abb. 68 zu erkennen ist, weist die Viskosität dieser Lösung nur ca. 35 % des Werts von Lösung **A** auf. Bei Einschalten des *E*-Felds ist keine Viskositätsabnahme erkennbar.

Bei dem Lösen der Isopentylcellulose in dem Lösungsmittel THF wird zunächst eine molekulardisperse Lösung hergestellt: THF ist ein Wasserstoffbrücken-Akzeptor und verhindert somit Polymerassoziate¹⁶¹. Erst nach Zugabe von DEB und Abdestillieren des Ethers können die H-Brücken gebildet werden. Hierbei entsteht jedoch eine andere Struktur in Lösung als bei dem direkten Lösen in DEB; denkbar ist eine unterschiedliche Verteilung von inter- und intramolekularen H-Brücken. Der negative ER-Effekt ist an die spezielle Struktur gebunden, die bei dem direkten Lösen in dem vergleichsweise schlechten Lösungsmittel DEB entsteht.

Kapillarviskosimetrie verdünnter Lösungen

Die Viskosität verdünnter Lösungen wurde von beiden untersuchten Chargen der Isopentylcellulose in Diethylbenzol sowie zusätzlich von IPC-084 in Tetrahydrofuran (THF) gemessen^a. Hierfür wurde eine Mikro-Kapillare (Größe I) der Fa. Schott-Geräte (Mainz) verwendet, die in einem Wasserbad mit Umwälzthermostat temperiert wurde. Die Lösungen wurden vor Einfüllen in die Kapillare mit Einwegfiltern filtriert^b.

^a Das System DEB/IPC-044 wurde bereits von Domes in seiner Diplomarbeit vermessen¹.

^b Porenweite 0,45 µm, geeignet für organische Lösungsmittel; Fa. Membrapure, Bodenheim

In Abb. 69 ist die reduzierte Viskosität $\eta_{\text{red}} = \eta/c_2$ verdünnter Lösungen konzentrationsabhängig nach Huggins aufgetragen:

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_{\text{H}}[\eta]^2 c_2 \quad (103)$$

Auffällig ist die hohe Konzentrationsabhängigkeit der Lösungen in DEB, die zu einer großen Huggins-Konstante k_{H} führt (Tab.21).

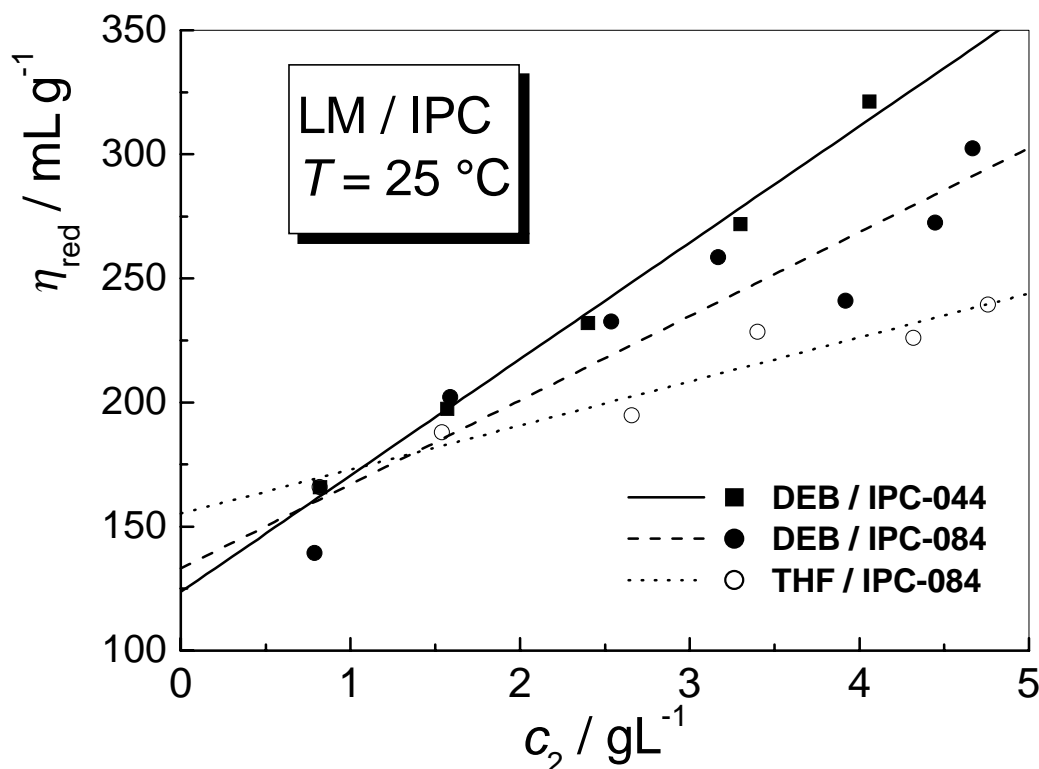


Abb. 69. Ergebnisse der Kapillarviskosimetrie für Isopentylcellulose in DEB bzw. THF. Auftragung nach Huggins.

Tab. 21. Staudinger-Indizes und Huggins-Konstanten von Isopentylcellulose in DEB und THF

	$[\eta] / \text{mL g}^{-1}$	k_{H}
DEB / IPC-044	124	3,0
DEB / IPC-084	133	1,9
THF / IPC-084	155	0,74

Der große Wert der Huggins-Konstante von IPC in DEB ist ein Hinweis auf Polymerassoziate^{161,162}. In THF liegt der Wert für k_{H} dagegen im normalen Wertebereich.

Abhängigkeit der Viskosität von Scherrate und Zeit

In Abb. 70 ist für Lösungen von IPC-044 sowie IPC-084 die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate dargestellt. Für jede Scherrate ist der zeitliche Mittelwert der Viskosität über eine Messdauer von einer Minute dargestellt^a. Für diese Messungen wurden für niedrige Scherraten das Viskosimeter CV100 (mit Zylindergeometrien) sowie für hohe Scherraten das Viskosimeter PK100 mit Kegel-Platte-Geometrien verwendet.

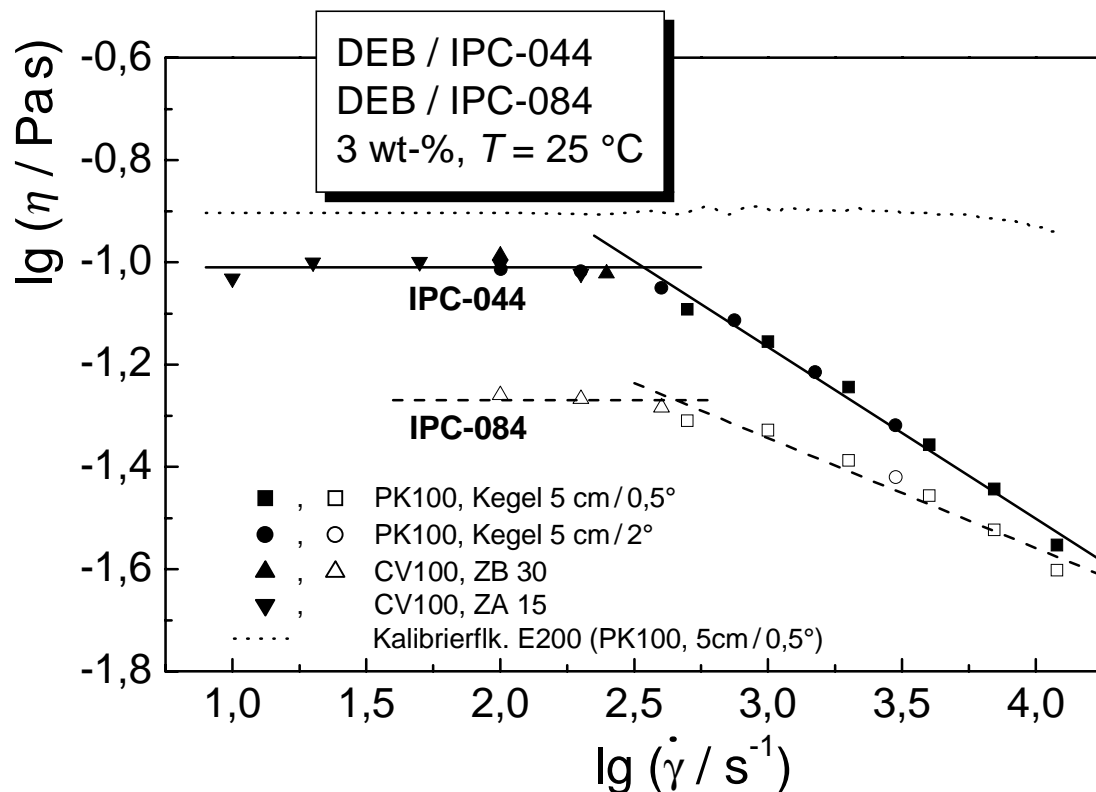


Abb. 70. Fließkurven der IPC-Lösungen in DEB, gemessen mit Kegel/Platte (PK100) bzw. konzentrischen Zylindern (CV100).

Die 3 wt-%igen Lösungen zeigen eine ausgeprägte Scherverdünnung:

$$\frac{d \lg(\eta / \text{Pas})}{d \lg(\dot{\gamma} / \text{s}^{-1})} = -0,33 \text{ (IPC-044) bzw. } -0,22 \text{ (IPC-084)}$$

IPC-044 zeigt somit gegenüber IPC-084 neben einer höheren Nullscherviskosität auch einen stärkeren Scherrateneinfluss^b.

^a Hierbei wurde keine signifikante Zeitabhängigkeit der Viskosität beobachtet, s. u..

^b Die Nullscherviskosität von 100 mPa s für die Lösung von IPC-044 stellt jedoch den geringsten Wert dar, der überhaupt für diese Konzentration gemessen wurde (s. Seite 126).

Mit einer Kalibrierflüssigkeit E 200 (118 mPas (20 °C) der Fa. Haake, Karlsruhe wurde ausgeschlossen, dass es sich bei der Viskositätsabnahme um eine Erwärmung aufgrund dissipierter Energie handelt (gepunktete Linie): Die bei der Kalibrierflüssigkeit durch Erwärmung hervorgerufene Viskositätsabnahme ist wesentlich geringer als der Schereinfluss bei den IPC-Lösungen.

In Abb. 71 ist der Einfluss der Scherdauer auf die Viskosität bei zwei verschiedenen Scherraten dargestellt, die sprungartig alle 30 min geändert wurden. Die Messung erfolgte mit dem Viskosimeter PK100 und Kegel/Platte-Geometrie (5 cm/2°).

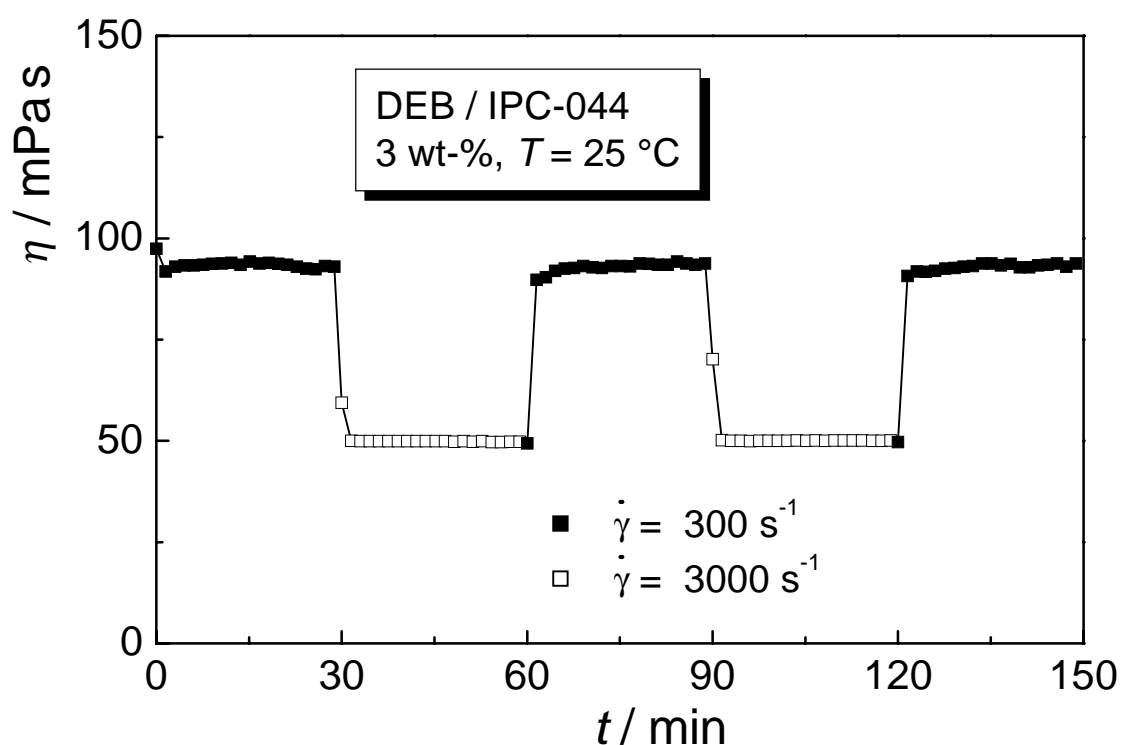


Abb. 71. Einfluss der Scherzeit auf die Viskosität bei zwei verschiedenen Scherraten.

Die Scherzeit hat nach dieser Messung nahezu keinen Einfluss auf die Viskosität der Isopentylcellulose-Lösungen (keine Thixotropie). Die Änderung der Viskosität bei Wechsel der Scherrate erfolgt sowohl bei Zu- als auch bei Abnahme von $\dot{\gamma}$ in kurzer Zeit. Für beide untersuchten Scherraten ergibt sich ein reproduzierbarer Wert der Viskosität.

ER-Messungen mit Gleichfeldern wechselnder Polarität bzw. Wechselfeldern

In Abb. 72 ist dargestellt, welchen Einfluss ein Wechsel der Polarität der angelegten Gleichspannung auf die Viskosität hat. Das Symbol in der Abbildung gibt das Vorzeichen des Potentials am Innenzylinder (gegenüber Erde) an.

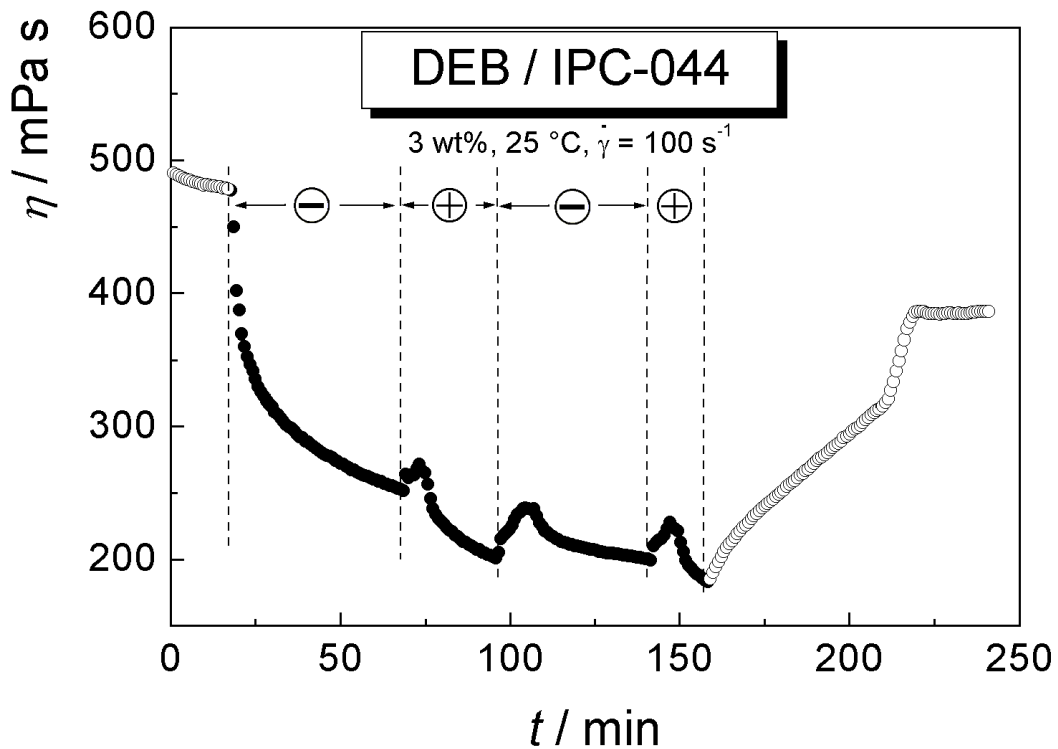


Abb. 72. ER-Effekte bei Polaritätswechsel ($E = 2380$ V/mm, d. c.). Offene Symbole: $E = 0$; ausgefüllte Symbole: $E = 2380$ V/mm.

Bei jedem Polaritätswechsel nimmt die Viskosität für wenige Minuten zu und anschließend weiter ab.

In Abb. 73 ist neben einer ER-Messung mit angelegter Gleichspannung erstmals auch eine Messung mit Wechselspannung (50 Hz) mit gleichem Effektivwert dargestellt: $U_{d.c.} = U_{a.c., \text{eff}} = 1/\sqrt{2} \hat{U}_{a.c.}$. Bei Anlegen eines Wechselfeldes ist im Gegensatz zum Gleichfeld keine Änderung der Viskosität zu beobachten.

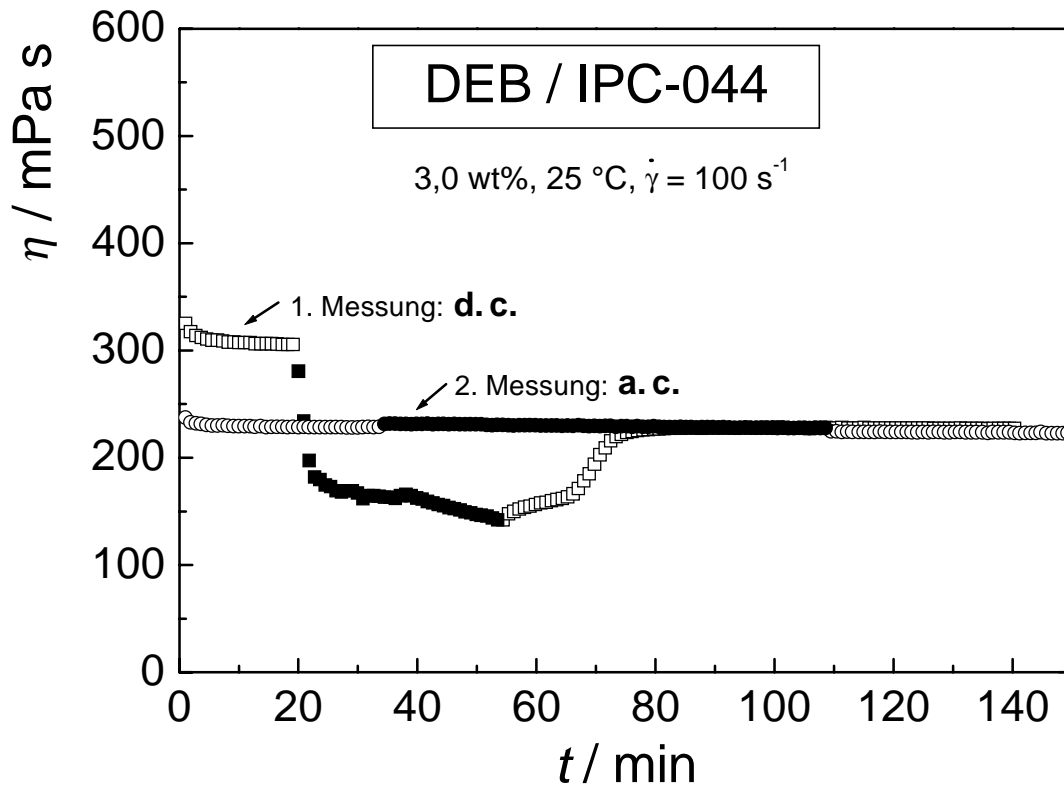


Abb. 73. Vergleich der ER-Effekte bei Gleich- und Wechselfeld ($E = 2380 \text{ V/mm}$, Wechselfeld: 50 Hz , $E = 1/\sqrt{2} \hat{E}$). Offene Symbole: $E = 0$; ausgefüllte Symbole: $E = 2380 \text{ V/mm}$.

Strom-Spannungs-Verlauf und elektrohydrodynamische Strömungen

Für das System DEB / IPC-084 wurde für zwei Konzentrationen mit der elektorrheologischen Messgeometrie ER1 (Spaltweite $0,55 \text{ mm}$) die Stromstärke in Abhängigkeit der angelegten Spannung gemessen (Abb. 74). Bei beiden Konzentrationen tritt ein Bereich Ohmscher Leitfähigkeit bis zu etwa 1000 Volt auf. Im Bereich von 1000 V bis zur oberen Grenze von 2800 V steigt der Strom etwa mit $U^{1,5}$. Dazwischen deutet sich bei der 3% igen Lösung ein Sättigungsbereich an. Aus dem Ohmschen Bereich lässt sich nach dem Ohmschen Gesetz (Gl. (98)) die Leitfähigkeit κ' mit $E = U/g$ berechnen, die Werte sind in Tabelle 22 aufgeführt.

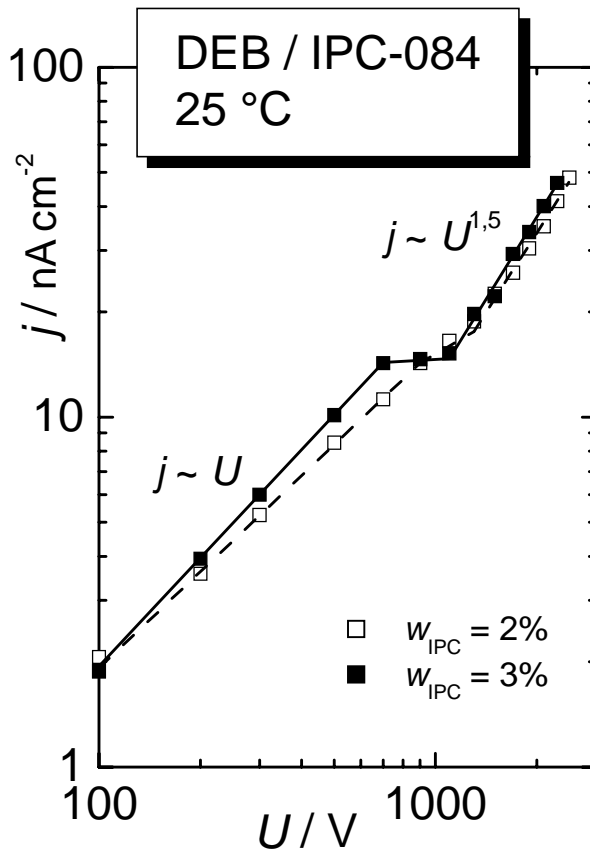


Abb. 74. Stromdichte gegen Spannung bei zwei verschiedenen IPC-Konzentrationen.

Tab. 22. Leitfähigkeit der DEB/IPC-Lösungen

Leitfähigkeit	2 % IPC	3 % IPC
$\kappa' / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$

Abschätzung von C_0

Mit der Leitfähigkeit κ' aus Tab. 22 lässt sich der Parameter C_0 abschätzen. Hierzu wird vereinfachend die Annahme gemacht, dass die Ladungsträger nur aus der Dissoziation von Ionenpaaren stammen ($\kappa' = \kappa$, s. Abschnitt 6.1.3). Zur Berechnung von C_0 nach Gl. (97) ist zusätzlich die Kenntnis der Permittivität $\epsilon_{r,\text{Lösung}} \approx \epsilon_{r,\text{Lösungsmittel}}$ (Tab. 19) sowie der Ionen-Beweglichkeit K erforderlich, letztere ist nicht bekannt. Die Größenordnung von K soll jedoch mit folgender Überlegung abgeschätzt werden: Für Ionen organischer Moleküle in niederviskosen Kohlenwasserstoffen betragen die Literaturwerte⁹⁷ $K = 1 \dots 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Entsprechend der Waldenschen Regel^a ist zu

^a Bei unendlicher Verdünnung (Index „0“) ist das Produkt aus Ionenleitfähigkeit λ_0 und Lösungsmittelviskosität konstant. Die Waldensche Regel wird auch auf Leitfähigkeitsprozesse unter Hochspannung und ohne die Einschränkung der unendlichen Verdünnung in der Form $\kappa \cdot \eta = \text{const.}$ angewandt⁹².

erwarten, dass die Mobilität in den 100-500 mal höherviskosen IPC-Lösungen um den gleichen Faktor reduziert ist. Es soll deshalb $K \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angenommen werden. Dies stellt jedoch nur eine Abschätzung dar und ermöglicht deshalb nur die Berechnung der Größenordnung von C_0 . Aus der Ionenbeweglichkeit K und der Leitfähigkeit κ kann nach Gl. (90) zudem die Größenordnung der Ladungsdichte der dissoziierten Ionenpaare q_0 berechnet werden.

Das Ende des Bereichs Ohmscher Leitfähigkeit ist bei den Lösungen von IPC-084 in DEB bei 700 V (3 %) bzw. 1000 V (2 %) erreicht. Für diese Spannungen ergeben sich die in Tab. 23 angegebenen Werte für C_0 .

Tab. 23. Charakteristische elektrische Größen des Systems IPC-084 / DEB

	$w_{\text{IPC}} = 2 \%$	$w_{\text{IPC}} = 3 \%$
$\kappa / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$		$\sim 1 \cdot 10^{-12}$
$K / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$		$\sim 2 \cdot 10^{-6}$
ϵ_r		$\sim 2,3$
$q_0 / \text{C cm}^{-3}$		$\sim 2 \cdot 10^{-7}$
U / V	1000	700
C_0	~ 4	~ 6

Übereinstimmend mit der Theorie ergibt sich für C_0 bei der Spannung, bei der sich das Leitfähigkeitsverhalten ändert, ein Wert in der Größenordnung von Eins^a.

Nach der Theorie (Abschnitt 6.1.2.) treten im Bereich nicht-Ohmscher Leitfähigkeit Raumladungen und damit elektrohydrodynamische Strömungen auf. Diese konnten experimentell unter dem Mikroskop mit der Messanordnung nach Abschnitt 3.4 nachgewiesen werden: Bei Anlegen von Gleichspannungen $U > 100 \text{ V}$ treten Konvektionen auf, die sich an Staubpartikeln verfolgen lassen und deren Erscheinungsbild mit Abb. 46 beschrieben werden kann. Die Geschwindigkeit dieser Sekundärströmungen nimmt mit der angelegten Spannung zu. Die Tatsache, dass diese Strömungen bereits bei Spannungen auftreten, die noch im Bereich Ohmscher Leitfähigkeit liegen, stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein⁹¹. Bei Anlegen von Wechselspannung sind diese Strömungen dagegen nicht zu beobachten.

^a Der Grund für die unterschiedlichen Werte der verschiedenen Konzentrationen wird vermutlich darin liegen, dass mit höherer Konzentration die Viskosität zu- und damit die Ionen-Beweglichkeit abnimmt. Da die Werte in Tab. 23 aus einer konzentrationsunabhängigen Beweglichkeit errechnet wurden, ergeben sich nach Gl. (97) höhere C_0 -Werte für höher konzentrierte Lösungen.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse des Systems DEB/IPC

Isopentylcellulose-Lösungen in Diethylbenzol zeigen bei rheologischen Untersuchungen Scherverdünnung, aber (nahezu) keine Thixotropie.

Mehrere Ergebnisse weisen auf eine inhomogene Struktur der Lösung bzw. Assoziate der Polymermoleküle hin: Ein Teil des Polymers lässt sich aus der Lösung als gequollenes Gel abzentrifugieren. Bei verschiedenen Lösungsansätzen werden auch bei gleicher, insbesondere aber bei unterschiedlicher Probenpräparation verschiedene Viskositäten gemessen. Die Huggins-Konstante verdünnter Lösungen von IPC in DEB weist einen hohen Wert auf, mäßig konzentrierte Lösungen zeigen ausgeprägte Scherverdünnung.

Bei Anlegen eines E -Felds tritt eine Abnahme der Viskosität nur unter Bedingungen auf, bei denen Assoziate der Polymere vorliegen. Der Effekt tritt nur bei Gleich- und nicht bei Wechselfeldspannung auf. Die relative Viskositätsänderung ist bei mittleren Polymerkonzentrationen von etwa 3 % am größten.

Der Strom-Spannungs-Verlauf zeigt einen Ohmschen und einen nicht-Ohmschen Bereich. Unter dem Mikroskop lassen sich bei nur bei Anlegen von Gleichspannung elektrohydrodynamische Strömungen beobachten.

6.3.6 Mechanismus des negativen ER-Effekts

Im System DEB/IPC liegen Polymermoleküle assoziiert vor, und zwar vermutlich aufgrund von Wasserstoffbrücken. Bei genügend großer Zahl von solchen Brückenbindungen bildet sich eine Netzwerkstruktur der Polymermoleküle in Lösung aus. Dies stellt jedoch nur ein temporäres Netzwerk dar, da die Lebensdauer der Assoziate gering ist (Größenordnung^a $\sim 10^{-5}$ s). Im untersuchten Scherratenbereich bewirken die Assoziate deshalb lediglich eine Erhöhung der Viskosität, aber nicht des elastischen Moduls.

Der negative ER-Effekt tritt nur bei angelegter Gleichspannung auf, also unter Bedingungen, bei denen elektrohydrodynamische (EHD-)Strömungen (Abb. 46) vorliegen. Deshalb ist zunächst folgender einfacher Mechanismus der Viskositätsabnahme denkbar: Durch die elektrisch induzierten Sekundärströmungen dissoziieren die Polymerassoziate, die Netzwerkstruktur wird aufgebrochen und die Viskosität der Lösung erniedrigt. Dieser Effekt wirkt hier stärker als die allgemein zu beobachtende geringe

^a Für ein gut untersuchtes Modell-System, in dem Polybutadien-Moleküle mit einem geringen Anteil Urazol-Gruppen über jeweils 2 H-Brücken assoziieren, wurde durch rheologische Messungen die Lebensdauer einer Assoziation von zwei Urazol-Gruppen zu etwa $5 \cdot 10^{-5}$ s bei 0 °C bestimmt³². Für einzelne H-Brücken ist eine geringere Lebensdauer zu erwarten. Umgekehrt besitzen Verknüpfungsstellen mit 3 oder 4 nebeneinander liegenden H-Brücken eine höherer Lebensdauer^{163,164}.

Erhöhung der scheinbaren Viskosität durch EHD-Strömungen (Abschnitt 6.1.1). Bei Ausschalten des E -Felds bilden sich die Assoziate bzw. das Polymer-Netzwerk erneut aus, und die Viskosität steigt wieder an. Es ist jedoch zunächst unverständlich, weshalb der negative ER-Effekt sich über einen Zeitraum von mehreren Minuten entwickelt, während die Viskosität bei Erhöhung der Scherrate sofort abnimmt (Abb.71): Der Einfluss einer starken Scherung bzw. eines E -Felds unterscheiden sich somit in der Zeitabhängigkeit der Viskosität. Eine mögliche Erklärung wird in der abschließenden Diskussion am Ende dieses Abschnitts (S. 144) gegeben.

Alternativ zu der oben beschriebenen elektrohydrodynamischen (makroskopischen) Darstellung, die auf der Kraft des E -Felds auf Raumladungen beruht, wird im Folgenden ein molekularer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die Wirkung des E -Felds auf einzelne Ladungen (Ionen) betrachtet wird. Dieser Mechanismus ist in Einklang mit allen experimentellen Befunden; ihm liegt die begründete Annahme zugrunde, dass die vorhandenen Ionen im Unterschied zu Ionenpaaren an Polymermoleküle koordiniert sind.

Der gesamte Vorgang, der zur Erniedrigung der Viskosität im E -Feld führt, wird getrennt nach den 3 folgenden Gesichtspunkten diskutiert:

- i.* Konzentration der dissoziierten Ionen und deren Bildung
- ii.* Ionenwanderung und Polymerdissoziation im E -Feld
- iii.* Geschwindigkeit der Polymerdissoziation und elektrorheologischer Effekt

Der Begriff Dissoziation wird in diesem Abschnitt für drei unterschiedliche Vorgänge benutzt: Für die Bildung freier Ionen aus (a) Molekülen, aus (b) Ionenpaaren sowie (c) für die Dissoziation der Polymerassoziate. Zur Unterscheidung der Ionenbildung aus Molekülen bzw. Ionenpaaren werden verschiedene Abkürzungen für den Dissoziationsgrad eingeführt:

Für den Dissoziationsgrad neutraler Moleküle entsprechend

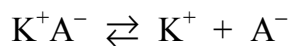


wird der Buchstabe α verwendet:

$$\alpha = \frac{N_{K^+}}{N_{K-A} + N_{K^+}} \quad (104)$$

N_i : Teilchen / Volumeneinheit; es gilt $N_{K^+} = N_{A^-}$

Für die Bildung freier Ionen aus Ionenpaaren



wird als Bezeichnung des Dissoziationsgrads der Buchstabe β verwendet:

$$\beta = \frac{N_{K^+}}{N_{K^+A^-} + N_{K^+}} \quad (105)$$

i. Konzentration der dissoziierten Ionen und deren Bildung

Die vorhandene Ionenkonzentration N_i ergibt sich aus der Leitfähigkeit κ und der Ionen-Beweglichkeit K nach Gl. (91); mit den Daten aus Tab. 23 erhält man:

$$N_i = \frac{\kappa}{e_0 K} \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (106)$$

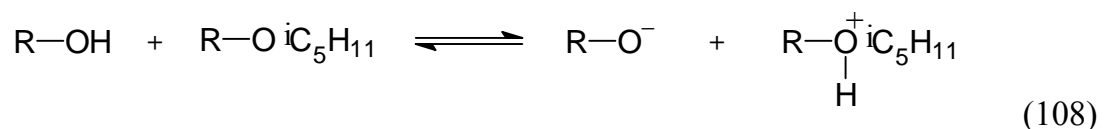
Dies stellt lediglich die Größenordnung dar, da der Wert von K nur abgeschätzt wurde. Demgegenüber beträgt die Konzentration der Polymermoleküle einer 3 %igen Lösung im gleichen Konzentrationsmaß (Tab. 14 und 15) :

$$N_{\text{IPC}} = \frac{w_2 \rho_{\text{Lösung}}}{M_n} N_A \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (107)$$

Somit sind pro Ladung etwa 10^5 Polymermoleküle vorhanden.

Als Quelle der dissoziierten Ionen kommen im Fall der IPC-Lösung zwei Möglichkeiten in Betracht:

- 1) *Dissoziationsfähige Moleküle*: Als dissoziationsfähige Gruppen kommen hauptsächlich die nicht alkylierten Hydroxylgruppen der Isopentylcellulose in Frage, die eine Autoprotolyse-Reaktion eingehen können:



- 2) *Ionische Verunreinigungen (Salze)*: Es konnten geringe Mengen von Natrium im Polymer nachgewiesen werden (Abschnitt 6.3.3), die vermutlich aus der Synthese (Alkylierung des Celluloseacetats) stammen.

Zu 1): Die Konzentration der Ionen, die auf eine Dissoziation der Hydroxyl-Gruppen zurückzuführen ist, kann aufgrund eines Vergleichs mit bekannten Autoprotolyse-

Gleichgewichten von Hydroxylgruppen enthaltenden Systemen abgeschätzt werden (Anhang E). Es ergibt sich hieraus eine sehr geringe Ionenkonzentration der Größenordnung $N_i < 1 \text{ cm}^{-3}$, diese Dissoziationsreaktion kann somit die vorhandene Leitfähigkeit der Probe nicht erklären.

Zu 2): Da die Dissoziation neutraler Moleküle nur eine geringe Konzentration von Ionen erzeugt, muss die gemessene Leitfähigkeit im Wesentlichen von ionischen Verunreinigungen stammen. Aus der im Polymer nachgewiesenen Na-Konzentration von ca. 40 ppm ergibt sich für eine 3%ige Polymerlösung rechnerisch eine Na-Konzentration von 1,2 ppm oder $N_{\text{Na}} = \rho w_{\text{Na}} N_A / M_{\text{Na}} \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Stellt das Natrium mit den entsprechenden Gegenionen die einzige ionische Verunreinigung dar, so ist zum Erreichen der in Gl. (106) angegebenen Ionenkonzentration ein Dissoziationsgrad $\beta = 10^{-4} \dots 10^{-5}$ notwendig. Liegen zusätzlich andere Salze vor, ist der Dissoziationsgrad entsprechend geringer.

Nach Bjerrum (Anhang F) ergibt sich für Natriumhydroxid oder vergleichbare Salze in reinem DEB nur ein wesentlich geringerer Dissoziationsgrad $\beta < 10^{-20}$. Durch polare Zusatzstoffe zum unpolaren DEB wird jedoch die Dielektrizitätskonstante und damit die Dissoziation der Ionenpaare erhöht. Im Fall des Systems DEB / IPC wirkt die Isopentylcellulose als ein solches polares Additiv.

ii. Ionenwanderung und Polymerdissoziation im E -Feld

Ion-Dipol-Wechselwirkungen

In molekularen Dimensionen liegt kein Medium mit konstanter Dielektrizitätszahl vor. Stattdessen sind Ionen neben polaren Polymer- und unpolaren Lösungsmittelmolekülen zu betrachten. Eine Solvatisierung der Ionen kann im Wesentlichen nur durch die polaren Hydroxyl-, Ether- und Acetal-Gruppen der Isopentylcellulose oder durch Spuren von Wasser erfolgen.

Die Koordination dissoziierter Ionen an die polaren Moleküle (Solvatisierung) erfolgt über elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkungen. Diese sind vergleichsweise stark, wie sich unmittelbar aus folgenden experimentellen Befunden ergibt:

- Salze sind im Allgemeinen nur in polaren Lösungsmitteln löslich. Für eine Dissoziation der Ionen ist deshalb der Energiegewinn durch die Wechselwirkung mit Dipolen notwendig. Ausnahmen stellen nur Salze von organischen Ionen mit großen Ionenradien dar.
- Messungen der Ionenbeweglichkeit K in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln zeigen, dass kleine Ionen wie Na^+ bei der Migration im elektrischen Feld immer eine sogenannte „primäre Solvathülle“ polarer Lösungsmittelmoleküle mit

sich führen^{a,165,166}. Anders sind die Verhältnisse bei großen Ionen wie z. B. Jodid, bei denen die Ion-Dipol-Wechselwirkungen aufgrund des großen Abstands geringer sind. Solche Ionen besitzen diese primäre Solvathülle nicht.

Rechnerisch ergibt sich für die Koordination von beispielsweise Na^+ -Ionen mit einer einzelnen Hydroxyl- bzw. Ether-Gruppe eine Energie $w_{\text{I-IPC}} \approx -60 \dots 80 \text{ kJ/mol}$ ($24 \dots 32 k_{\text{B}}T$, Anhang G); vergleichbare Energien errechnen sich für andere kleine Ionen. Es liegen deshalb nahezu alle Ionen solvatisiert vor.

Es ist anzunehmen, dass die Ionen auch während der Migration im E -Feld an die koordinierende Isopentylcellulose gebunden bleiben, ähnlich wie die primäre Hydrathülle an Ionen in wässriger Lösung. Jedoch ist ein Austausch der Solvat-Hülle (der IPC-Moleküle) denkbar. Nur wenn dieser Austausch langsam erfolgt, schleppen Ionen bei ihrer Wanderung im E -Feld einzelne oder assoziierte Polymermoleküle mit.

In wässriger Lösung wurde die Verweildauer von Wassermolekülen in der primären Hydrathülle verschiedener Ionen mit NMR-Messungen bestimmt^{165,167-169}. Sie beträgt bei einwertigen Ionen weniger als 10^{-4} s , bei höherwertigen Ionen kann diese Lebensdauer aber auch 10^0 bis 10^8 s betragen¹⁶⁷. Aufgrund dieser unterschiedlichen Werte ist eine Abschätzung der Lebensdauer eines koordinierenden IPC-Moleküls in dem System DEB/IPC nicht möglich. Eine Übertragung der Ionen zwischen Polymermolekülen ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn diese sich genügend nähern, so dass der Wechsel ohne die Zwischenstufe unsolvatisierter Ionen erfolgen kann.

Die intermolekulare Assoziation der Polymere über Wasserstoffbrücken ist gegenüber den Ion-Dipol-Wechselwirkungen vergleichsweise schwach: Die Dissoziationsenergie einer H-Brückenbindung beträgt zwischen 12 und 24 kJ/mol (5 bis $10 k_{\text{B}}T$)^{32,166}. Die thermische Energie ist somit ausreichend, einen nicht vernachlässigbaren Teil $e^{-w/kT} = 10^{-4} \dots 10^{-2}$ der H-Brücken zu spalten. Diese stellen somit keine permanenten, sondern nur temporäre Bindungen mit geringer Lebensdauer dar, deren Größenordnung zu 10^{-5} s bestimmt wurde^b.

Aufgrund der vorhergehenden Überlegungen wird im Folgenden angenommen, dass die Lebensdauer einer H-Brückenbindung kurz ist gegenüber der Verweildauer eines Polymermoleküls in der Koordinationssphäre eines Ions.

^a Der Ausdruck „primäre“ oder „chemische“ Solvatisierung bezeichnet die feste Bindung einer ersten Schicht Lösungsmittelmoleküle an das Ion gegenüber der „sekundären“ oder „physikalischen“ Solvatisierung von Lösungsmittelmolekülen, die nicht mehr an das Ion gebunden sind, aber noch durch das elektrische Feld der Ladung beeinflusst werden.

^b s. Einleitung zu diesem Abschnitt, Seite 138.

Polymerdissoziation durch Ionenwanderung im E-Feld

In der Lösung von IPC in DEB sind aufgrund von Ionen-Injektionen bzw. Dissoziation von Ionenpaaren (Abschnitt 6.1.3) freie Ionen vorhanden. Die Ionen besitzen eine lange Lebensdauer $t_c = \varepsilon / \kappa \approx 10^{-1}$ s (Gl. 95, Tab. 23) und werden von den polaren Gruppen der Isopentylcellulose solvatisiert. Die Polymerelemente liegen assoziiert vor, und aufgrund der geringen Ionenkonzentration trägt von 10^5 Polymerelementen lediglich ein Molekül eine Ladung.

Bei angelegtem E -Feld werden während der Lebensdauer eines Ion-IPC-Komplexes viele H-Brücken zwischen assoziierten Polymerelementen geöffnet und wieder neu gebildet, dadurch ist eine gegenseitige Bewegung der Polymerelemente möglich (Modell der „sticky reptation“, Anhang H). Die Feldkraft $F_{el} = e_0 E$ wirkt auf das Polymer, welches das Ion solvatisiert, und bewirkt eine Driftbewegung parallel zur Feldrichtung. Die Drift dominiert über die thermische Bewegung, da die Wechselwirkung des E -Felds mit einer Elementarladung aufgrund der hohen Feldstärke im Vergleich zur thermischen Energie sehr stark ist :

$$w_{el} = e_0 U \approx 1300 \text{ eV} = 125000 \text{ kJ/mol} \approx 5 \cdot 10^4 kT$$

Die Neubildung der H-Brücken erfolgt aufgrund der Drift verstärkt an anderen Stelle zwischen den Polymerelementen, so dass insgesamt eine Bewegung des Ladung tragenden Polymers relativ zu den assoziierten „ungeladenen“ Molekülen erfolgt.

iii. Geschwindigkeit der Polymerdissoziation und elektrorheologischer Effekt

Aus dem Verhältnis von Konzentration und Migrationszeit der Ionen (N_i bzw. t_m) lässt sich die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit entladenen Ionen berechnen. Mit den Gl. (91) und (93) sowie den Werten aus Tab. 23 ergibt sich:

$$\frac{N_i}{t_m} = \frac{\kappa E}{e_0 g} = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3} \quad (109)$$

Das Ergebnis ist relativ genau, da in die Berechnung nur direkt messbare Größen eingehen. Die Beobachtung, dass die Leitfähigkeit praktisch nicht von der Zeit abhängt, belegt, dass laufend neue Ladungsträger gebildet werden.

Interessant ist ein Vergleich der Zahl der entladenen Ionen mit der Zahl der Polymerelemente. Der Quotient

$$r = \frac{N_i}{t_m N_{IPC}} \quad (110)$$

stellt die Anzahl der pro Zeiteinheit entladenen Ionen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Polymermoleküle dar. Unter der Annahme, dass die Ionen fest an die Makromoleküle koordiniert sind, stellt r zugleich den Anteil der gesamten Polymermoleküle dar, der mit den Ionen pro Zeiteinheit zu den Elektroden gewandert ist. Der Kehrwert $1/r$ gibt die Zeit an, die notwendig ist, alle Polymermoleküle nach Einschalten des E -Felds im Mittel einmal zu „entladen“.

Mit $N_{IPC} = N_A w_{IPC} \rho_{\text{Lösung}} / M_n$ und den Daten aus den Tabellen 14 und 19 ergibt sich für die 3%ige IPC-Lösung:

$$r \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}, \quad 1/r \approx 14 \text{ h}$$

Die Zeit der vollständigen Polymerentladung $1/r$ ist ungefähr 40 mal länger als die gemessene Dauer der Viskositätsabnahme im E -Feld von etwa 30 min. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten lässt sich erklären, wenn bei der Wanderung einer einzelnen Ladung die Verknüpfungen zwischen mehr als nur zwei Polymermolekülen gelöst werden. Hierfür lassen sich zwei molekulare Vorstellungen formulieren:

- a) Wenn ein Polymerassoziat aus vielen Molekülen eine Elementarladung enthält, dann besteht aufgrund der hohen Energie dieser Ladung im Hochspannungsfeld die Möglichkeit, dass das Assoziat während der Migration in mehrere Einzelmoleküle oder zumindest kleinere Assoziat zerlegt wird.
- b) Wenn ein Ion über die gesamte Wanderungszeit $t_m \approx 10^{-1} \text{ s}$ nicht an das gleiche, sondern nacheinander an verschiedene jeweils assoziierte Polymermoleküle koordiniert ist, kann ein Ion während seiner Wanderung im E -Feld in mehreren Polymerassoziaten intermolekulare Verknüpfungen lösen. An jedes Polymermolekül muss das Ion jedoch eine gewisse Mindestdauer koordiniert sein, damit die Wechselwirkung mit dem E -Feld zu einer Dissoziation der Polymerassoziate führen kann. Die Lebensdauer eines Polymers in der Koordinationssphäre eines Ions hängt vermutlich von der Polymerkonzentration ab. Wenn sich bei hoher Konzentration die Polymermoleküle stark überlappen und durchdringen, wird eine Ionenwanderung ohne Dissoziation assoziierter Polymermoleküle wahrscheinlicher.

Bewertung der vorgeschlagenen ER-Mechanismen

Neben dem molekularen Mechanismus der E -Feld-Wirkung auf einzelne Ionen ist auch eine Dissoziation der assoziierten Polymere allein aufgrund der elektrohydrodynamischen Sekundärströmungen möglich, die durch die Wirkung des E -Felds auf Raumladungen entstehen. Eine langsame Viskositätsabnahme im E -Feld ist nach diesem Mechanismus zunächst unverständlich, da dieses System keine Thixotropie

(Abb. 71) zeigt. Denkbar wäre folgende Erklärung: Bei den konvektiven EHD-Strömungen (Abb. 46) gibt es Bereiche mit sehr unterschiedlicher Scher- und Dehnrate ($\dot{\gamma}$ bzw. $\dot{\epsilon}$). Wenn die Zerschlagung der Polymerassoziate nur in kleinen Bereichen erfolgt, in denen die Werte von $\dot{\gamma}$ bzw. $\dot{\epsilon}$ ausreichend hoch sind, ist dieser Prozess langsamer als in einem homogenen Scherfeld mit hoher Scherrate.

Die Konzentrationsabhängigkeit des negativen ER-Effekts (Abb. 65) lässt sich - außer mit der oben beschriebenen Änderung der Ionensolvatisierung - bei beiden Mechanismen auch wie folgt erklären: Die Erniedrigung der Viskosität ist am stärksten bei einem Überlappungsgrad $\tilde{c} = [\eta] c_{\text{IPC}}$ zwischen 1 und 6. Bei solchen Konzentrationen ist das Vorliegen eines Netzwerks assoziierter Polymere zu erwarten, dessen Viskosität bereits durch eine geringe Herabsetzung des Verhängungsgrades deutlich reduziert wird. Bei niedrigen Konzentrationen ist der Einfluss des E -Felds gering, weil wenig assoziierte Polymere vorliegen. Bei hohen Konzentrationen liegt dagegen ein Netzwerk mit zahlreichen Verknüpfungspunkten zwischen vielen Molekülen vor, dessen Viskosität nur wenig durch die Entfernung einer geringen Anzahl Polymermoleküle beeinträchtigt wird. Zudem erfolgt die Assoziat-Rückbildung bei hohen Polymerkonzentrationen schneller, da eine höhere Konzentration möglicher Verknüpfungspunkte vorhanden ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der negative ER-Effekt im System DEB / IPC auf eine Dissoziation assoziierter Polymere zurückzuführen ist. Diese erfolgt aufgrund der Wechselwirkung des elektrischen Felds mit freien Ladungen. Ob für die Dissoziation die Wirkung auf Raumladungen (Ausbildung von Sekundärströmungen) oder auf einzelne mit Polymermolekülen koordinierte Ionen maßgeblich ist, kann nicht abschließend beantwortet werden.

7 Vergleich der verschiedenen Systeme

Die untersuchten Systeme (Nematische Flüssigkristalle, PS/Decalin, DEB/IPC) zeigen sehr unterschiedliche Auswirkungen eines E -Felds auf die Viskosität. Einige Grundmechanismen lassen sich jedoch gemeinsam für alle Substanzklassen diskutieren.

ER-Effekte durch Ausrichtung

- *Nematische Flüssigkristalle* weisen eine molekulare Vorzugsachse auf, die sich im elektrischen Feld ausrichten lässt, wenn eine ausreichende dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \neq 0$ vorhanden ist. Die mit der Ausrichtung konkurrierende thermische Bewegung kann hier vernachlässigt werden: Flüssigkristalle bilden Einheiten, deren Dipolmoment μ eine makroskopische Größe erreicht, da es sich aus einer großen Zahl ($\sim 10^{22}$) molekularer Dipolmomente zusammensetzt¹⁷⁰. Die Energie μE dieser makroskopischen Dipole ist wesentlich größer als die thermische Energie $k_B T$.

Bei gleichzeitiger Wirkung von Scherung und E -Feld lässt sich der Ausrichtungswinkel θ als Bilanz unterschiedlich wirkender Drehmomente verstehen und quantitativ als $\theta(E, \dot{\gamma})$ beschreiben. Der ER-Effekt ergibt sich aus der Abhängigkeit der Viskosität vom Ausrichtungswinkel, $\eta(\theta)$.

- Die untersuchten *Polymerlösungen* sind - zumindest ohne Scherung und E -Feld - *isotrop*. Ein angelegtes E -Feld in der verwendeten Größenordnung kann keine Ausrichtung der molekularen Dipolmomente in einem solchen Ausmaß bewirken, dass eine signifikante Änderung der gemessenen Viskosität auftritt. Dies zeigt sich bei einem Größenvergleich von Dipol- und thermischer Energie: Eine signifikante Vorzugsorientierung ist erst für $\mu E > 0,1 k_B T$ zu erwarten¹⁷¹. Zur Erfüllung dieser Bedingung wären bei $E = 3000 \text{ V/mm}$ und $T = 300 \text{ K}$ Dipolmomente von mindestens 40 Debye notwendig; dieser Wert ist wesentlich größer als ein molekulares Dipolmoment. Somit erhalten die Dipole und damit die Moleküle nur eine sehr geringe Vorzugsorientierung im elektrischen Feld.

ER-Effekte durch EHD-Strömungen

Die Strömungen werden von Raumladungen verursacht, auf die im elektrischen Feld Coulomb-Kräfte wirken. Der Effekt ist schon lange bekannt und tritt allgemein für Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit bei Anlegen von Gleichspannung auf^{101,91}.

- Bei *nematischen Flüssigkristallen* machen sich EHD-Strömungen als Messfehler elektrorheologischer Messungen mit Gleichspannung bemerkbar. Der Effekt ist wesentlich geringer als die Viskositätsänderung, die durch die Ausrichtung erzielt wird. Die Sekundärströmungen stören die Ausrichtung des Direktors parallel zum E -Feld und bewirken eine Abnahme der Viskosität gegenüber dem Wert, der ohne diese Strömungen bei Wechselspannung gemessen wird.
- Bei dem System *Decalin/PS* stellen im homogenen Zustandsbereich die EHD-Strömungen den einzigen elektrorheologischen Effekt dar. Er stellt sich als Viskositätsanstieg im E -Feld von maximal 2% dar. Durch die Überlagerung der Scherung mit den konvektiven Sekundärströmungen wird die laminare Strömung gestört und die Viskosität erhöht. Dieser Effekt tritt zwar auch bei den Nematiten auf, jedoch wirkt sich in diesem Fall die Herabsetzung der makroskopischen Ausrichtung stärker aus und führt zu der Viskositätserniedrigung.
- Bei dem System *IPC/DEB* treten wie im vorherigen Fall EHD-Strömungen auf. Diese sind möglicherweise die Ursache dieses ER-Effekts, indem assoziierte Polymermoleküle durch die Sekundärströmungen dissoziieren. Dieser Effekt ist in diesem System größer als die Störung des Impulstransports, der i. A. zu einer Viskositätserhöhung führt. Eine Erklärung des negativen ER-Effekts ist jedoch auch ohne Sekundärströmungen möglich: Nach einem molekularen Mechanismus erfolgt die Dissoziation der Polymerassoziate aufgrund der Wechselwirkung des E -Felds mit Ionen, die an die Polymermoleküle koordiniert sind.

Von den verschiedenen untersuchten Systemen zeigen nur die nematischen Flüssigkristalle aufgrund ihrer Ausrichtung im elektrischen Feld einen für technische Anwendungen interessanten ER-Effekt.

8 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass sich der elektrorheologische Effekt nematischer Flüssigkristalle auf der Grundlage bekannter Theorien quantitativ beschreiben lässt und solche Systeme grundsätzlich als homogene elektrorheologische Flüssigkeiten geeignet sind. Für praktische Anwendungen sind jedoch bei Anlegen eines E -Felds höhere Viskositätsunterschiede erforderlich, als sie die hier untersuchten Nematene zeigen. Hierfür ist ein größeres Verhältnis der Scherviskositäten η_2/η_1 erforderlich. Die Scherviskositäten werden insbesondere von dem Längenverhältnis der Moleküle bestimmt: Für die Viskositätsdifferenz $\eta_2 - \eta_1$ gilt nach mikroskopischen Theorien bei einem großen Längenverhältnis annähernd^{61,172}:

$$\eta_2 - \eta_1 \sim \left(\frac{a}{b}\right)^2$$

a, b : Länge der langen bzw. kurzen Achse des Moleküls, $a \gg b$

Höhere Viskositätsdifferenzen sind deshalb mit Nematene zu erreichen, die aus mehr als nur zwei aromatischen oder aliphatischen Ringen bestehen. Besonders hohe elektrorheologische Effekte konnten mit lyotropen Phasen flüssigkristalliner Polymere erzielt werden^{173,174}. Diese Systeme wurden deshalb auch von der anwendungsorientierten Literatur als aussichtsreiche ER-Flüssigkeit eingeschätzt^{175,176}.

Mit den in dieser Arbeit dargestellten Zusammenhängen lassen sich die Anforderungen an nematische ER-Flüssigkeiten genauer beschreiben: Mit zunehmendem Viskositätsunterschied $\eta_2 - \eta_1$ steigt auch die Rotationsviskosität γ_1 an; beide Größen unterscheiden sich durch $\cos 2\theta_0$, also einen Faktor nur wenig kleiner als Eins. Bei einem hohen Wert von γ_1 ist jedoch der Scherratenbereich verringert, in dem die reduzierte Feldstärke nach (Gl. (71))

$$\tilde{E}^2 = \frac{\Delta \epsilon \epsilon_0 E^2}{\gamma_1 \dot{\gamma}}$$

Werte größer Eins erreicht und eine Ausrichtung der Moleküle weitgehend senkrecht zur Fließrichtung erzielt wird. Die bisher untersuchten nematischen Polymerlösungen zeigen die hohen ER-Effekte deshalb meist nur bei niedrigen Scherraten.

Bei Nematene als ER-Flüssigkeit sind jedoch insbesondere die hohen Scherraten von Interesse. In praktischen Anwendungen ist meist nicht die Viskositätsdifferenz $\Delta \eta = \eta_E - \eta_{E=0}$, sondern die erreichbare zusätzliche Schubspannung^a $\sigma_E - \sigma_{E=0} = \Delta \eta \dot{\gamma}$

^a Bei den verschiedenen Anwendungen wird die ER-Flüssigkeit entweder geschert, oder sie strömt durch einen Fließkanal. Der Schubspannung σ bei Scherung entspricht die Druckdifferenz Δp bei Strömung. Allgemein formuliert ist bei ERF's die erreichbare Schubspannung *oder* die erreichbare Druckdifferenz wichtig.

entscheidend¹⁷⁵. Der verwertbare ER-Effekt nimmt deshalb bei Nematen proportional mit der Scherrate zu, solange der Direktor parallel zum E -Feld ausgerichtet ist. Um diese Ausrichtung auch bei hohen Scherraten zu erreichen, sind hohe Werte der dielektrischen Anisotropie notwendig. Hierdurch lässt sich auch bei großen Rotationsviskositäten ein hoher Wert für das Verhältnis $\Delta\varepsilon/\gamma_1$ erreichen, das bestimmt, bei welchen Werten von $E^2/\dot{\gamma}$ der Übergang von Strömungs- zur E -Feld-Ausrichtung erfolgt.

Da thermotrope Flüssigkristalle, die aus Molekülen mit z. B. drei oder vier Cyclohexyl- oder Phenylringen bestehen, als Reinstoffe Schmelztemperaturen weit oberhalb Raumtemperatur besitzen, können in praktisch verwendbaren ER-Flüssigkeiten nur eutektische Mischungen mehrerer Substanzen eingesetzt werden. Solche Systeme mit hohen Rotationsviskositäten sind bislang wenig untersucht worden, da für die Anwendung in Flüssigkristall-Anzeigen ein geringer Wert für γ_1 erwünscht ist. Im Hinblick auf praktische verwendbare ER-Flüssigkeiten stellt die Herstellung und elektrorheologische Untersuchung solcher Nematen mit hohen Werten für γ_1 und $\Delta\varepsilon$ ein interessantes Gebiet für zukünftige Arbeiten dar.

Anhang A

Drehmoment auf Nematen in Scherströmung

Das Drehmoment auf ein Volumenelement ergibt sich aus der Asymmetrie des Spannungstensors $\sigma_{\nu\mu}$. Für das Drehmoment in z -Richtung gilt nach Gl. (37):

$$\Gamma_z = \sigma_{xy} - \sigma_{yx}$$

Für den Spannungstensor gilt (Gl. (38)):

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu\mu} = & \eta_{\text{isotr}} (\partial_\nu v_\mu + \partial_\mu v_\nu) + \xi_1 n_\nu (n_\lambda \partial_\lambda v_\mu - \dot{n}_\mu) + \xi_2 n_\mu (n_\lambda \partial_\nu v_\lambda + \dot{n}_\nu) \\ & + \xi_3 n_\mu (n_\lambda \partial_\lambda v_\nu - \dot{n}_\nu) + \xi_3 n_\nu (n_\lambda \partial_\mu v_\lambda + \dot{n}_\mu) + \xi_4 n_\nu n_\mu n_\lambda n_\kappa \partial_\lambda v_\kappa \end{aligned}$$

Ein Beitrag zu einer Differenz $\sigma_{yx} - \sigma_{xy} \neq 0$ kann nicht von dem symmetrischen ersten bzw. letzten Term stammen. Die Summe der übrigen Terme ergibt sich zu:

$$\sigma_{xy} = -\xi_1 n_x \dot{n}_y + \xi_2 n_y \dot{n}_x + \xi_3 \dot{\gamma} (n_x^2 + n_y^2) + \xi_3 (n_x \dot{n}_y - n_y \dot{n}_x) \quad (111)$$

$$\sigma_{yx} = \xi_1 (\dot{\gamma} n_y^2 - n_y \dot{n}_x) + \xi_2 (\dot{\gamma} n_x^2 + n_x \dot{n}_y) - \xi_3 (n_x \dot{n}_y - n_y \dot{n}_x) \quad (112)$$

Damit gilt für das viskose Drehmoment $\Gamma_{v,z}$:

$$\Gamma_{v,z} = \sigma_{xy} - \sigma_{yx} = (\xi_1 + \xi_2 - 2\xi_3) (n_y \dot{n}_x - n_x \dot{n}_y) - \dot{\gamma} (\xi_2 - \xi_3) n_x^2 - \dot{\gamma} (\xi_1 - \xi_3) n_y^2 \quad (113)$$

Unter der Annahme, dass sich der Direktor in der Scherebene befindet, wird dieser durch die Komponenten $\mathbf{n} = (\cos\theta, \sin\theta, 0)$ beschrieben. Die zeitliche Änderung des Direktors $\dot{\mathbf{n}}(\theta, \phi)$ lässt sich mit der Kettenregel $\dot{\mathbf{n}} = \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \phi} \dot{\phi}$ in zwei

Rotationsbewegungen innerhalb der Scherebene bzw. senkrecht zu dieser aufteilen; der letztere Anteil ist Null. Für die Ableitung gilt somit:

$$\dot{\mathbf{n}} = (-\dot{\theta} \sin\theta, \dot{\theta} \cos\theta, 0) \quad (114)$$

Einsetzen von $\dot{\mathbf{n}}$, \mathbf{n} und der Abkürzung $\gamma_1 = \xi_1 + \xi_2 - 2\xi_3$ in Gl. (113) gibt:

$$\Gamma_{v,z} = -\gamma_1 \dot{\theta} (\cos^2\theta + \sin^2\theta) - \dot{\gamma} (\xi_2 - \xi_3) \cos^2\theta - \dot{\gamma} (\xi_1 - \xi_3) \sin^2\theta \quad (115)$$

Mit den trigonometrischen Beziehungen (49) und der Abkürzung $\gamma_2 = \xi_2 - \xi_1$ ergibt sich Gl. (51):

$$\Gamma_{v,z} = -\gamma_1 \frac{d\theta}{dt} - \frac{1}{2} \dot{\gamma} (\gamma_1 + \gamma_2 \cos 2\theta) \quad (51)$$

Anhang B

Einfluss der Messgeometrie-Oberflächen: Fehler bei elektrorheologischen Messungen von Nematen

An Oberflächen werden Nematen im Allgemeinen in einer bestimmten Weise ausgerichtet, z. B. senkrecht oder parallel zur Oberfläche (homöotrope bzw. planare Ausrichtung). Die Ausrichtung im Spalt der rheologischen Messgeometrie wird deshalb in der Nähe der Messgeometrieoberflächen durch diese beeinflusst. In ausreichender Entfernung zu den Messgeometrieoberflächen wird die Ausrichtung des Direktors dagegen nur noch von der Strömung sowie dem orientierenden E -Feld bestimmt.

Aufgrund der Oberflächenausrichtung wird der Direktor nicht im ganzen Spalt ausschließlich von Scherung und Feldstärke kontrolliert, wie in den Auswertgleichungen angenommen. Der damit verbundene Messfehler der Viskosität bei ER-Messungen hängt von der Art der Oberflächenausrichtung sowie vor allem von der Schichtdicke δ dieser Randbereiche ab. Für eine Abschätzung des Fehlers ist deshalb die Dicke δ zu bestimmen. Dies geschieht im Folgenden für die beiden Fälle, bei denen der Direktor im Inneren der Probe entweder durch die Strömung oder unter einem starken äußeren E -Feld ausgerichtet ist ($\theta = \theta_0$ bzw. $\theta = 90^\circ$).

Der hier verwendete Ansatz zur Bestimmung des Einfluss von Oberflächen wurde für eine Kapillarströmung und Ausrichtung in einem Magnetfeld bereits von Knepe und Schneider verwendet^{61,66}.

a) Oberflächenausrichtung bei Scherströmung ohne orientierendes E -Feld: Strömungsausrichtung im Probeninneren

Die Ausrichtung des Direktors an den begrenzenden Oberflächen unterscheidet sich normalerweise von der im Inneren der Messspalts, die durch die Strömung hervorgerufen wird. Für homöotrope Randbedingungen, d. h. senkrechte Orientierung des Nematens an den Messgeometrieoberflächen, wird die Abhängigkeit der Orientierungsrichtung von der Scherrate und dem Abstand zu den Geometrieoberflächen schematisch durch Abb. 75 beschrieben.

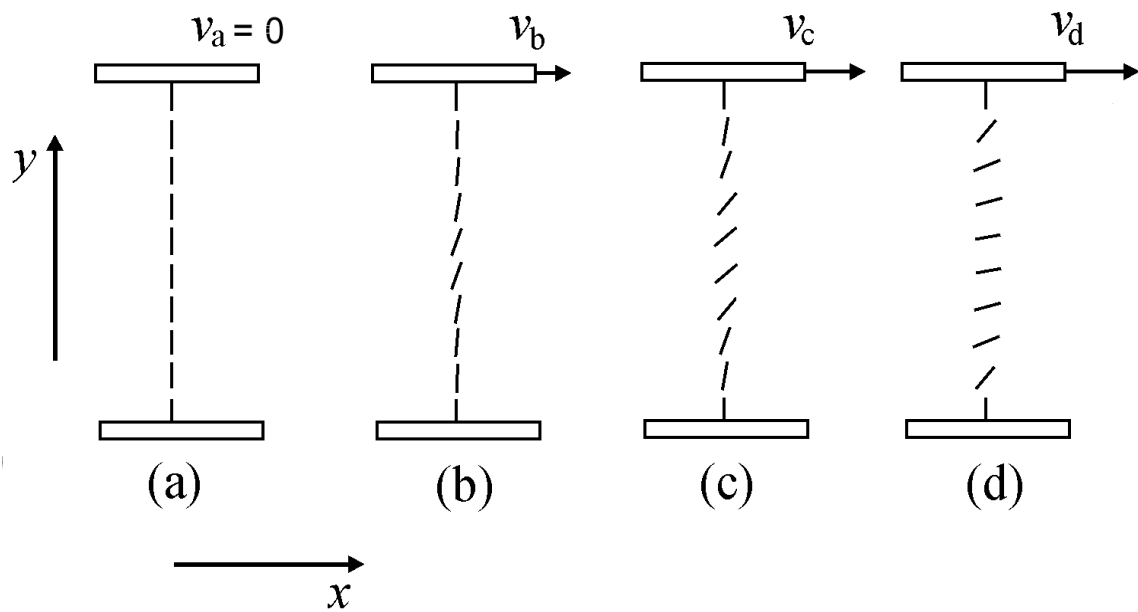


Abb. 75. Schematische Darstellung der Direktororientierung eines Nematens in einem Scherfeld mit homöotroper Ausrichtung der Randschichten¹⁷⁷. Von links nach rechts nimmt die Scherrate zu.

Mit zunehmender Scherrate reduziert sich die homöotrope Ausrichtung auf eine immer dünnere Grenzschicht, während das Probeninnere den Fließausrichtungswinkel θ_0 annimmt. Eine homöotrope Ausrichtung an den Oberflächen führt deshalb bei Messgeometrien mit geringen Abmessungen (z. B. bei Kapillarviskosimetern mit dünnen Kapillaren) zu einer Abnahme der Viskosität mit zunehmender Scherrate (Scherverdünnung)^{178,179}.

Die Schichtdicke δ der Flüssigkeitsrandschicht ergibt sich aus dem Gleichgewicht zweier Drehmomente, die auf den Direktor wirken: Dem hydrodynamischen Drehmoment Γ_h wirkt ein elastisches Drehmoment Γ_{el} entgegen, das sich aus der Änderung des Ausrichtungswinkels mit der y -Koordinate ergibt^{46,180}:

$$\Gamma_{el} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \quad (116)$$

Hierbei ist K eine elastische Konstante (Frank-Konstante) für eine Deformation, die hier im Wesentlichen eine Biegung ($K \approx K_3$) darstellt^a. Mit $\Gamma_{el} = -\Gamma_h \approx \gamma_1 \dot{\gamma}$ ergibt sich die Größenordnung der Schichtdicke δ zu³²:

^a Die drei grundsätzlichen Deformationen sind Spreizung, Verdrillung und Biegung mit den zugehörigen elastischen Konstanten K_1, K_2 , bzw. K_3 ³².

$$\delta \approx \sqrt{\frac{K}{\gamma_1 \dot{\gamma}}} \quad (117)$$

Gl. (117) ist anwendbar zur Berechnung der Schichtdicke δ unter Fließausrichtung. Für verschiedene Scherraten und typischen Werten $K \approx 10^{-11} \text{ N}^{67}$ der elastischen Konstante ergeben sich die in Tab. 24 aufgeführten δ -Werte.

Tab. 24. Dicke der durch Oberflächenausrichtung beeinflussten Randbereiche bei Fließausrichtung (Abschätzung)

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	$\delta / \mu\text{m}$
10	4
100	1
1000	0.4

**b) Oberflächenausrichtung bei geringer Scherung und starkem angelegten E-Feld:
Feldausrichtung im Probeninneren**

Die Dicke der Randschichten ergibt sich in diesem Fall durch das Gleichgewicht aus elastischem und elektrischen Drehmoment, $\Gamma_{\text{el}} = -\Gamma_{\text{e}}^{66}$:

$$\delta \approx \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon \epsilon_0}} \frac{1}{E} \quad (118)$$

Gl. (118) ist anwendbar zur Beschreibung von δ unter E -Feld-Ausrichtung.

Mit $\Delta\epsilon \approx 10$, $K \approx 10^{-11} \text{ N}$ ergeben sich für verschiedene Feldstärken die in Tab. 25 angegebenen Schichtdicken der Randbereiche.

Tab. 25. Dicke der durch Oberflächenausrichtung beeinflussten Randbereiche bei E -Feldausrichtung (Abschätzung)

E / Vmm^{-1}	$\delta / \mu\text{m}$
10	30
100	3
1000	0,3

Fehler der Viskosität nach a) bzw. b)

Vereinfachend soll nun eine scharfe Trennung des Messspalts in zwei Randbereiche und einen mittleren Bereich angenommen werden (Abb. 76):

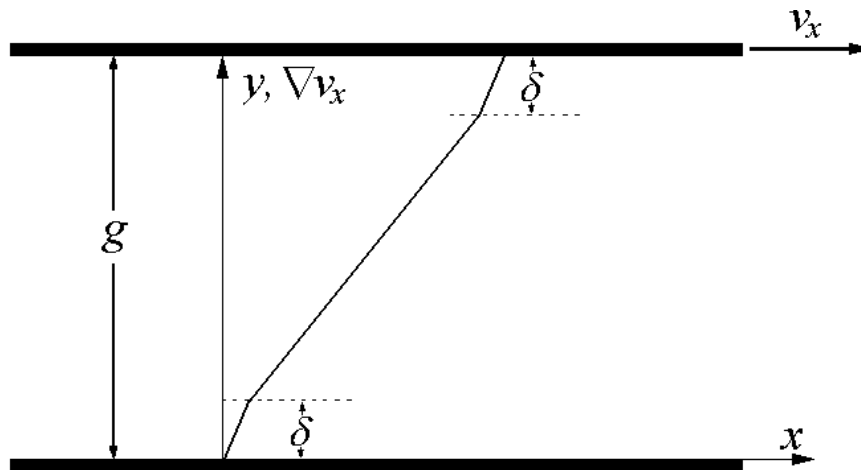


Abb. 76. Vereinfachtes Geschwindigkeitsprofil im Scherspalt aufgrund der Oberflächenausrichtung der Randbereiche. Im dargestellten Fall haben die Randbereiche eine höhere Viskosität.

Die Randbereiche mit der Dicke δ weisen eine durch die Oberflächenorientierung bestimmte Viskosität η^s auf, während das Spaltinnere die Viskosität η^i besitzt, die von einer Direktororientierung stammt, die sich aus Scherung und E -Feld ergibt. Das Geschwindigkeitsprofil der oberen Platte in Abb. 76 ergibt sich nach:

$$v_x = 2\delta \frac{\sigma}{\eta^s} + (g - 2\delta) \frac{\sigma}{\eta^i} \quad (119)$$

$\frac{\sigma}{\eta^s}, \frac{\sigma}{\eta^i}$: Scherraten in den Randbereichen bzw. im Inneren der Probe

Mit den Beziehungen für die effektive Scherrate und die effektive Viskosität

$$\dot{\gamma}_{\text{eff}} = \frac{v_x}{g}, \quad \eta_{\text{eff}} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}_{\text{eff}}} \quad (120)$$

ergibt sich:

$$\frac{1}{\eta_{\text{eff}}} = \frac{1}{\eta^i} + \frac{2\delta}{g} \left(\frac{1}{\eta^s} - \frac{1}{\eta^i} \right) \quad (121)$$

Im Folgenden soll die Größe der Viskositäts-Messfehler, die aufgrund einer Orientierung der Randschichten auftreten können, für zwei Grenzfälle ermittelt werden:

- (a) Bei Fließausrichtung (d. h. $\tilde{E}^2 \ll 1$) sind im Spaltinneren die größten Abweichungen von η_{eff} zu η^i bei homöotroper Ausrichtung der Randschichten zu erwarten.
- (b) Bei Ausrichtung durch das E -Feld ($\tilde{E}^2 \gg 1$) treten die größten Viskositätsdifferenzen dagegen bei planarer Ausrichtung des Direktors an den Messgeometrieoberflächen auf.

Nimmt man homöotrope bzw. planare Ausrichtung an den Grenzflächen an ($\eta^s = \eta_2$ bzw. $\eta^s = \eta_1$), so kann mit den Gll. (117) bzw. (118) sowie (121) die zu erwartende Abweichung zwischen η_{eff} und η_i bei Fließ- bzw. und E -Feldausrichtung (Tab. 26) berechnet werden.

Tab. 26. Beeinflussung der Viskosität durch Oberflächenausrichtung:

Fall (a) für unterschiedl. Scherraten (für 5CB bei 300 K ^a)		Fall (b) für unterschiedl. Feldstärken (für 5CB bei 300 K ^b)	
$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	$\eta_{\text{eff}} / \eta_i - 1$	E / Vmm^{-1}	$\eta_{\text{eff}} / \eta_i - 1$
1	4 %		
10	1 %	10	-30 %
100	0,3 %	100	-5 %
1000	0,1 %	1000	-0,5 %

Aus Tabelle 26 ist zu erkennen, dass die zu erwartenden Messfehler bei Strömungsausrichtung aufgrund einer ev. homöotropen Oberflächenausrichtung innerhalb des üblichen Fehlers rotationsviskosimetrischer Messungen liegen ($\Delta\eta \approx \pm 3\%$).

Dagegen können bei E -Feld-Ausrichtung im Spaltinneren und planarer Oberflächenausrichtung Abweichungen der gemessenen Viskosität gegenüber η_2 größer als 10 % auftreten. Da viskosimetrische Messungen von Knepe und Schneider⁶⁶ in metallischen Kapillaren tatsächlich eine planare (oder nahezu planare) Oberflächenorientierung ergaben, wird im Folgenden die Auswirkung einer solchen Orientierung bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen näher betrachtet.

Die Schichtdicke der Oberflächenausrichtung δ und damit auch der Viskositätsmessfehler nehmen ab, wenn ein bestimmter Wert der reduzierten Feldstärke durch größere Werte von sowohl E^2 im Zähler als auch $\dot{\gamma}$ im Nenner erreicht wird. Dies lässt sich mit

^a $K = 10^{-11} \text{ N}$, $\gamma_1 = 0,07 \text{ Pas}$, $\eta^s = 0,1 \text{ Pas}$, $\eta^i = 0,02 \text{ Pas}$, Spaltweite $g = 0,5 \text{ mm}$

^b $K = 10^{-11} \text{ N}$, $\Delta\epsilon = 10$, $\eta^s = 0,02 \text{ Pas}$, $\eta^i = 0,1 \text{ Pas}$, $g = 0,5 \text{ mm}$

der Drehmomentbilanz (Gl. 68) für den Direktor beschreiben: Mit zunehmender Scherrate und Feldstärke steigen das viskose bzw. elektrische Drehmoment (Γ_v bzw. Γ_e) an, so dass das elastische Drehmoment Γ_{el} an Bedeutung verliert.

Bei paralleler Orientierung der Randschichten ist deshalb zu erwarten, dass von den Viskositätsmesswerten unter E -Feld-Ausrichtung (große $E^2/\dot{\gamma}$) diejenigen, die bei niedrigen Scherraten und relativ niedrigen Feldstärken gemessen wurden, unterhalb der Masterkurve liegen. Ein solches Ergebnis wurde für PCH-5 tatsächlich erhalten (Abb. 32): Die Messwerte bei 15 s^{-1} und 30 s^{-1} liegen etwas unterhalb der Viskositätswerte bei höheren Scherraten.

Um eine mögliche Oberflächenausrichtung im Rahmen der durchgeführten Annahmen und Näherungen quantitativ zu erfassen, wurden die Messdaten mit einer Fitfunktion angepasst, die auf dem ursprünglichen Ansatz basierend^a (Gll. (72) und (50)) die Viskosität η^i berechnet und zusätzlich nach Gl. (121) die effektive Viskosität unter der Annahme von $\eta^s = \eta_1$ ermittelt. Das für die Anpassung verwendete Gleichungssystem ist im Folgenden noch einmal vollständig aufgeführt:

$$\eta_{\text{eff}} = \left[\frac{1}{\eta^i} + \frac{2\delta}{g} \left(\frac{1}{\eta^s} - \frac{1}{\eta^i} \right) \right]^{-1} \quad (122)$$

$$\eta^s = \eta_1, \quad \delta = \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon \epsilon_0}} \frac{1}{E}$$

$$\eta^i = \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) + \frac{1}{2}(\eta_1 - \eta_2) \cos 2\theta + \frac{1}{4}\eta_{12} (1 - \cos^2 2\theta)$$

$$\cos 2\theta = \frac{c_0 \left(1 - \tilde{E}^2 \sqrt{1 - c_0^2 + c_0^2 \tilde{E}^4} \right)}{1 + c_0^2 \tilde{E}^4}$$

$$c_0 := -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \cos 2\theta_0, \quad \tilde{E}^2 = k \frac{\Delta\epsilon \epsilon E^2}{\gamma_1 \dot{\gamma}}$$

Als anpassbare Parameter treten hierbei auf: η_1 , η_2 , η_{12} , γ_1 , k , K . Der Parameter k stellt den Faktor zur E -Feldverschiebung nach Abschnitt 4.6.5 dar; der Viskositätskoeffizient η_{12} wurde gleich Null gesetzt.

Für die Messergebnisse von PCH-5 ist die Anpassung nach Gl. (122) in den Abb. 77 und 78 dargestellt. Unterschiedliche Feldstärken sind farblich gekennzeichnet. Alle Messwerte wurden jedoch nur durch einen Fit mit einem Satz von Parametern angepasst. Der Wert der elastischen Konstante K aus der Anpassung beträgt $9 \cdot 10^{-11} \text{ N}$.

^a Für diese Fehlerbetrachtung wurde der Ansatz ohne Berücksichtigung der Inneren elektrischen Feldstärke verwendet, um die Anzahl der anzupassenden Parameter möglichst gering zu halten.

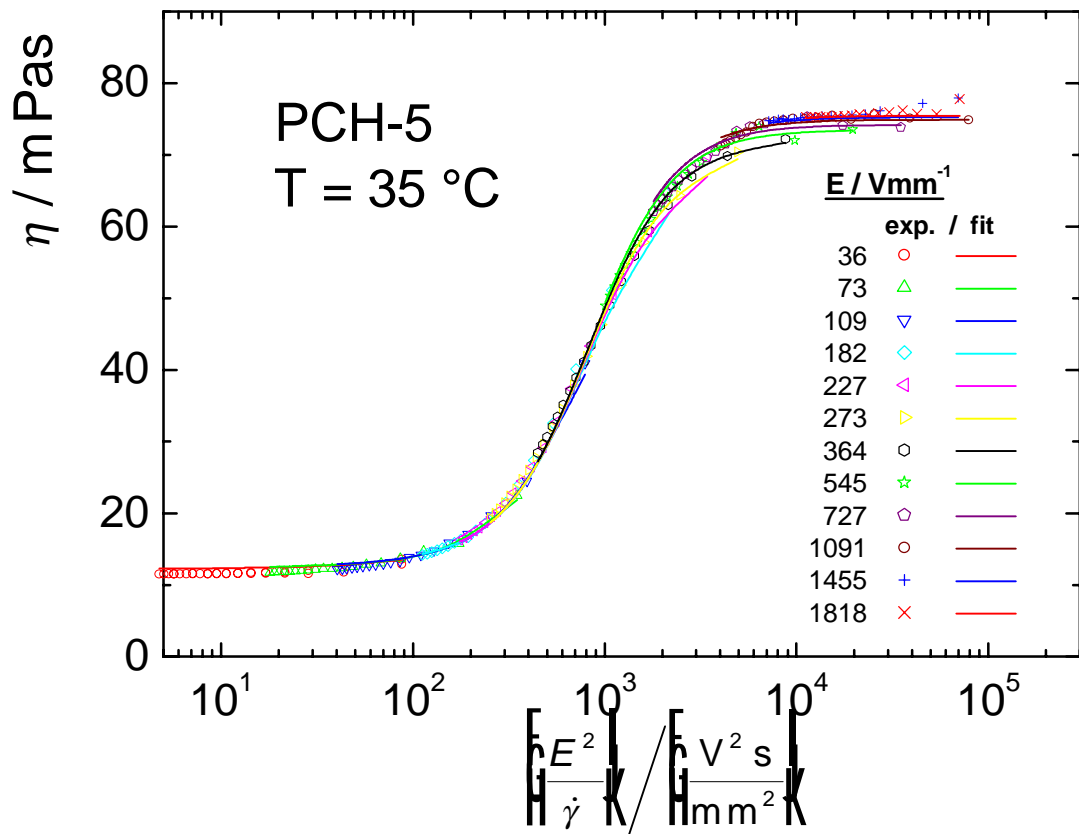


Abb. 77. Anpassung der Messdaten unter Berücksichtigung einer möglichen parallelen Oberflächenorientierung. (Unterschiedliche Feldstärken sind farblich gekennzeichnet, Punkte: Messwerte, Linen: Fit).

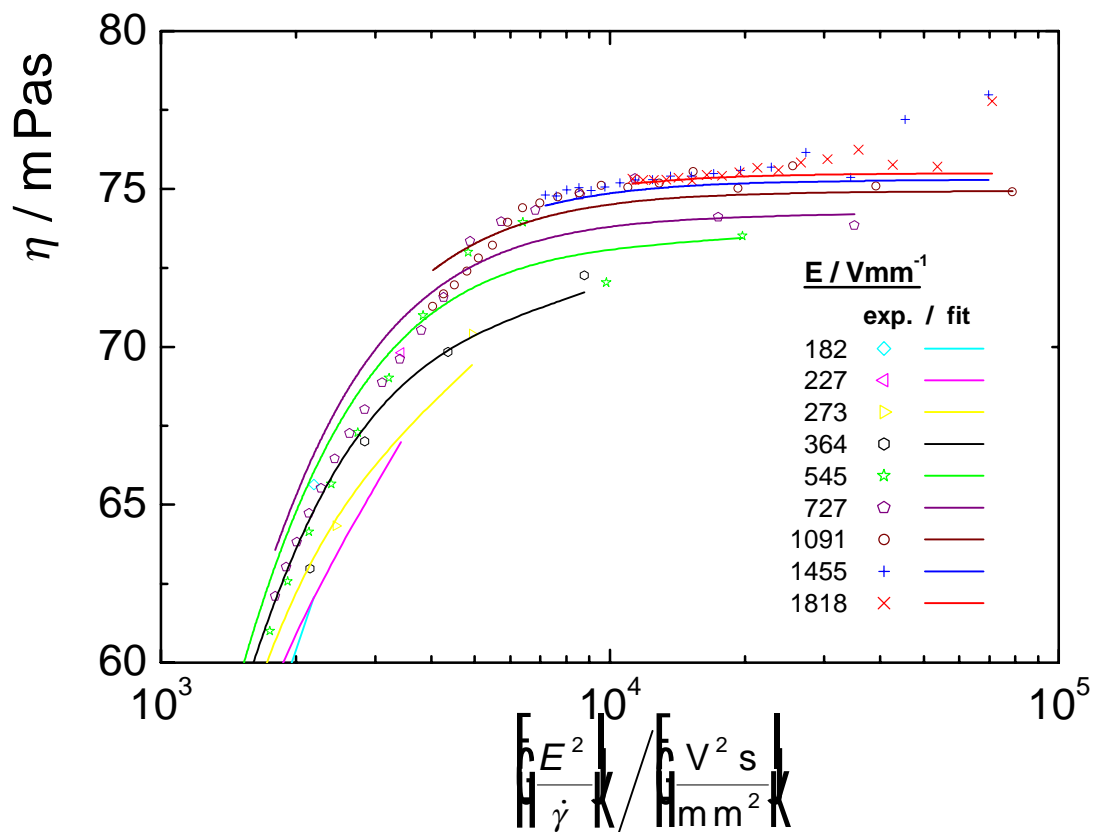


Abb. 78. Ausschnittsvergrößerung von Abb. 77.

Durch die Berücksichtigung der Oberflächenorientierung zerfällt die Fitkurve für hohe $E^2/\dot{\gamma}$ je nach Feldstärke und Scherrate in unterschiedliche Äste: Je geringer die Feldstärke, desto geringer ist auch die Viskosität aufgrund abweichender Ausrichtung in Nähe der Geometrie-Oberflächen. In Abb. 78 ist der aufgespaltene Bereich vergrößert dargestellt, hier lässt sich die Korrelation zwischen den Messwerten und den Fitkurvenästen beurteilen. Der Zusammenhang ist nicht eindeutig: Es liegen zwar z. B. die Messwerte sowie der Fitkurvenast^a mit 364 V/mm unterhalb derer mit 727 V/mm. Aber im Vergleich hierzu ist die Übereinstimmung von Anpassung und Messdaten bei 227 V/mm und 273 V/mm schlecht.

Der Wert $K = 9 \cdot 10^{-11}$ N aus der Anpassung ist zudem wesentlich größer als der Literaturwert⁵¹ von $K_3 = 1,4 \cdot 10^{-11}$ N für PCH-5^b. Eine (nicht eingezeichnete) Fitkurve unter Vorgabe des Literaturwerts der elastischen Konstanten zeigt eine wesentlich geringere Aufspaltung der Fitkurvenäste: Die Oberflächenausrichtung wird vernachlässigbar. Die Abweichung der Messwerte von der Masterkurve bei hohen Werten von $E^2/\dot{\gamma}$ und niedrigen Scherraten ist deshalb nicht auf einen Einfluss der Geometrieoberflächen zurückzuführen. Stattdessen ist die Ursache dieses Messfehlers vermutlich das elektrostatische Drehmoment $M_{e,0}$ an der Messgeometrie (Abschnitte 3.3.4, 4.6.6 *vi*).

^a Da es sich nur um eine einzige Anpassung handelt und um Missverständnisse zu vermeiden, werden die verschiedenen Kurven als „Fitkurvenäste“ und nicht als „Fitkurven“ bezeichnet.

^b Der Wert für 5CB ist noch geringer^{57,56}: $K_3 = 0,8 \cdot 10^{-11}$ N.

Anhang C

Lösung der Drehmomentbilanz unter Berücksichtigung der Feldstärke im Inneren der Probe, Gl. (81)^a:

$$1 - \frac{\cos 2\theta}{c_0} = \tilde{E}^2 \sqrt{1 - \cos^2 2\theta} (1 - a \cos 2\theta)$$

$$\cos 2\theta = \frac{c_0 a^2 + a}{2a^2} \quad (\bar{-}) \quad \frac{\sqrt{3}}{6a} \sqrt{z_2} \quad (\bar{+})$$

$$\frac{1}{6a} \sqrt{\frac{6\sqrt[3]{z_1} \sqrt{z_2} - 3\sqrt[3]{z_1^2} \sqrt{z_2} - 3\sqrt{z_2} + 12c_0 a \sqrt{z_2} + 18z_3 + 18z_4 - 3z_5 - 6z_6 - 6z_7 - 24z_8 - 3z_9 - 18z_{10} + 12z_{11} + 36z_{12} - 12z_{13} - 12z_{14} + 6z_{15}}{\sqrt[3]{z_1} \sqrt{z_2}}}$$

mit:

$$z_1 = 36a^2 c_0^4 \tilde{E}^8 - 18a^2 c_0^2 \tilde{E}^4 + 36a^3 c_0^3 \tilde{E}^4 - 6a c_0 + 3c_0^2 \tilde{E}^4 + 15a^2 c_0^2 + 3c_0^4 \tilde{E}^8 + 15a^4 c_0^4 + 6a c_0^3 \tilde{E}^4 - 18a^2 c_0^4 \tilde{E}^4 - 18a^4 c_0^4 \tilde{E}^4 - 20a^3 c_0^3 + 6a^3 c_0^5 \tilde{E}^4 + 12a c_0^5 \tilde{E}^8 + 3a^2 c_0^6 \tilde{E}^8 + 3a^4 c_0^6 \tilde{E}^4 - 6a^5 c_0^5 + c_0^6 \tilde{E}^{12} + a^6 c_0^6 + 1$$

$$+ 6\sqrt{3} a c_0^2 \tilde{E}^4 \left(\begin{array}{l} 1 + 8a^2 c_0^4 \tilde{E}^8 - 20a^2 c_0^2 \tilde{E}^4 - 8a^3 c_0^3 \tilde{E}^4 - 4a c_0 + 3c_0^2 \tilde{E}^4 - c_0^2 - a^2 + 7a^2 c_0^2 + 3c_0^4 \tilde{E}^8 - 2c_0^4 \tilde{E}^4 + \\ 4a c_0^3 - 6a^2 c_0^4 + 7a^4 c_0^4 + 4a^5 c_0^3 + 16a^4 c_0^2 \tilde{E}^4 + 10a c_0^3 \tilde{E}^4 + 22a^2 c_0^4 \tilde{E}^4 - 20a^4 c_0^4 \tilde{E}^4 - 6a^4 c_0^4 + \\ 4a^3 c_0 - 8a^3 c_0^3 + 10a^3 c_0^5 \tilde{E}^4 + 14a c_0^5 \tilde{E}^8 + 3a^2 c_0^6 \tilde{E}^8 + \\ 3a^4 c_0^6 \tilde{E}^4 - 4a^5 c_0^5 + c_0^6 \tilde{E}^{12} + a^6 c_0^6 + 4a^3 c_0^5 - 12a c_0^5 \tilde{E}^4 - 2a^2 c_0^6 \tilde{E}^4 - a^4 c_0^6 - c_0^6 \tilde{E}^8 - a^6 c_0^4 \end{array} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$z_2 = \frac{1}{\sqrt[3]{z_1}} \left(a^2 c_0^2 \sqrt[3]{z_1} - 2a c_0 \sqrt[3]{z_1} + \sqrt[3]{z_1} - 2c_0^2 \tilde{E}^4 \sqrt[3]{z_1} + \sqrt[3]{z_1^2} + 6a^2 c_0^2 - 4a^3 c_0^3 - \right)$$

$$\left(4a c_0 - 12a^2 c_0^2 \tilde{E}^4 + c_0^4 \tilde{E}^8 + 8a c_0^3 \tilde{E}^4 + 2a^2 c_0^4 \tilde{E}^4 + 2c_0^2 \tilde{E}^4 + a^4 c_0^4 + 1 \right)$$

$$z_3 = \sqrt{3} c_0^2 \tilde{E}^4 \sqrt[3]{z_1}$$

$$z_{10} = a^2 c_0^2 \sqrt{z_2}$$

$$z_4 = \sqrt{3} a c_0^3 \tilde{E}^4 \sqrt[3]{z_1}$$

$$z_{11} = a^3 c_0^3 \sqrt{z_2}$$

$$z_5 = a^4 c_0^4 \sqrt{z_2}$$

$$z_{12} = a^2 c_0^2 \tilde{E}^4 \sqrt{z_2}$$

$$z_6 = c_0^2 \tilde{E}^4 \sqrt{z_2}$$

$$z_{13} = c_0^2 \tilde{E}^4 \sqrt[3]{z_1} \sqrt{z_2}$$

$$z_7 = a^2 c_0^4 \tilde{E}^4 \sqrt{z_2}$$

$$z_{14} = a c_0 \sqrt[3]{z_1} \sqrt{z_2}$$

$$z_8 = a c_0^3 \tilde{E}^4 \sqrt{z_2}$$

$$z_{15} = a^2 c_0^2 \sqrt[3]{z_1} \sqrt{z_2}$$

$$z_9 = c_0^4 \tilde{E}^8 \sqrt{z_2}$$

^a Von den 4 Lösungen dieser Gleichung sind die physikalisch unsinnigen eingeklammert.

Anhang D

Synthese und Analyse von Isopentylcellulose

Synthese und Aufarbeitung von IPC-044 und IPC-084

2,2 g (8,23 mmol Anhydroglucose (AGU)) Cellulosetriacetat werden in 100 mL trockenem Dimethylsulfoxid unter Rühren bei Raumtemperatur und Argon-Atmosphäre über Nacht gelöst. Anschließend werden 9,8 g (245 mmol) feinpulverisiertes Natriumhydroxid und 36,8 g (244 mmol) Isopentylbromid zu der viskosen Lösung von Cellulosetriacetat zugeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gerührt.

Aufarbeitung:

Das milchige, hochviskose Gemisch wird auf 700 mL destilliertes Wasser gegossen und danach viermal mit jeweils 125 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden gesammelt, vereinigt und am Rotationsverdampfer auf ungefähr die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeengt. Dann werden 200 mL dest. Wasser zugegeben und weiter abrotiert; hierdurch werden niedermolekulare Nebenprodukte im Azeotrop Wasser/Dichlormethan mit abdestilliert. Die zurückbleibende Lösung wird mit 100 mL Dichlormethan aufgenommen und schließlich in 1500 mL ausgefällt. Der Niederschlag wird mit einer Fritte (2 oder 3) abgesaugt und mehrfach mit Methanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird noch lösungsmittelfeucht in 50 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur wieder aufgelöst und anschließend unter starkem Rühren in 1500 mL Methanol gefällt. Nach dem Abfiltrieren mit einer Fritte wird die Reinigungsprozedur nochmals wiederholt. Das Produkt wird dann zunächst im Luftstrom der Vakuumpumpe und abschließend für mehrere Tage im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Das Endprodukt ist weiß und faserig.

Extraktion von Isopentylcellulose zur Reinigung von Salzen

1,99 g IPC-084 wird in 100 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst. Die klare, leicht gelbliche Lösung wird 3 mal mit jeweils 80 mL Milipore-Wasser ausgeschüttelt, wobei die wässrige Phase klärt nach dem Ausschütteln auch bei stundenlangem Stehen nicht auf, sondern bleibt weiß. Es scheidet sich Polymer aus.

Die organische Phase wird in ca. 800 mL Methanol (techn., dest.) ausgefällt. Das fein ausgefallene Polymer wird mit einer G3-Nutsche abgesaugt. Noch lösungsmittelfeucht ergab die Auswaage weniger als 1 g.

Um das in der wässrigen Phase noch dispergierte Polymer zu gewinnen, werden die gesammelten wässrigen Phasen dreimal mit 200 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Diese zweite organische Phase wird auf ca. ein Drittel des Volumens eingedampft und ebenfalls in ca. 800 mL Methanol ausgefällt und abgesaugt. Die vereinigten Niederschläge werden im Trockenschrank 2 Tage bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 1,81 g IPC-084^E

Na-Analyse

In 20 mL Teflon-Schraubdeckelgefäßen^a (Roth, Karlsruhe, zuvor mit Salpetersäure ausgekocht) wurden jeweils 150 mg IPC-084 und IPC-084^E sowie ein leeres Gefäß als Blindprobe mit 3 mL konz. Salpetersäure Suprapur[®] ($w_{\text{Na}} < 0,01$ ppm) auf einer Heizplatte bei 130 °C erhitzt, bis die Säure vollständig verdampft war. (Dies dauerte 3 Tage, weil die Deckel der Gefäße zum Schutz gegen äußere Verunreinigungen halb verschlossen wurden). Der Rückstand wurde mit Millipore[®]-Wasser aufgenommen und auf 50 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.

Die Atomemissionsspektroskopie wurde durchgeführt mit einem Spektrometer 5100 ZL (Perkin-Elmer) bei 589 nm mit Flammenemission in Acetylen/Luft-Gemisch und Eichung mit 100, 200 und 400 µg Na / L Millipore[®]-Wasser.

Peralkylierung von teilalkylierter Isopentylcellulose

Bei Raumtemperatur werden in einem 100 mL Zweihalskolben 1,06 g IPC-084 in 20 mL getrocknetem Toluol gelöst und mit 5 mL trockenem THF versetzt. Nach der Zugabe von 2,02 g (18 mmol) Kalium-tert.-butylat wird mit einem Magnetrührer gerührt und der Inhalt des Kolbens mit Argon gespült. Das Salz löst sich nur wenig, jedoch verfärbt sich der Kolbeninhalt gelb. Unter weiterem Rühren werden 1,55 g 3-Methylbutylbromid zusammen mit 100 mg Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat[®] 336) mit Hilfe von Spritze und Septum zu der Reaktionsmischung hinzugefügt; die Färbung intensiviert sich daraufhin nach orange. Im Verlauf einiger Stunden ändert sich die Beschaffenheit der Reaktionsmischung: zu Beginn liegt das Butylat grobdispers als Klumpen vor, später wird es immer feindisperser und schließlich die gesamte Mischung trüb-, „homogen“. Nach 20 h (Lit.: 10 h) wird die Reaktionsmischung zur Aufarbeitung in 500 mL Wasser eingerührt und die wässrige Phase dreimal mit 80 mL Dichlormethan extrahiert. Mit dem Wasser mitgerissene organische Phase wird durch Zentrifugieren (4000 min^{-1} , Schleuderradius 100 mm)

^a Die Verwendung von Glasgefäßen hat sich bei einem vorherigen Ansatz als ungeeignet herausgestellt, da in diesem Fall bei allen Proben (auch bei der Blindprobe) ein großer Na-Gehalt festgestellt wurde.

abgetrennt und der Hauptmenge zugefügt. Die gesamten, noch trüben organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet; wodurch eine vollständige Aufklärung der Phase erfolgt. Anschließend wird die Lösung auf ca. 50 mL eingeeengt und diese in 400 mL Methanol zum Ausfällen eingetroppt.

Im vorliegenden Fall bildete das Polymer jedoch eine kolloidale Lösung, die durch Zugabe von wenigen mg LiCl, gelöst in Methanol, zum Ausfällen gebracht werden musste. Das Polymer wird abzentrifugiert und bei 50-60 °C im Vakuum über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 0,54 g

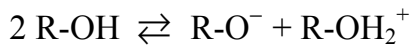
Reinigung: Das Polymer wurde in ca. 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und in 200 mL Methanol ausgefällt. In diesem Fall bildeten sich sofort Flocken des ausgefallten Produkts, die wiederum durch Zentrifugieren über Nacht abgetrennt werden. Der getrocknete Bodensatz wurde erneut wie oben beschrieben umgefällt. Die CH₂Cl₂-Lösung wurde zur Abrennung von unlöslichen Verunreinigungen diesmal mit Hilfe von Spritze und Spritzenfilter (PTFE, Porendurchmesser 0,45 µm) in das Methanol eingetroppt. Das abschließende Trocknen im Vakuum erfolgte eine Woche lang bei 60 °C.

Ausbeute: 0,53 g

Anhang E

Abschätzung der Ionenkonzentration des Systems DEB/IPC aufgrund Autoprotolyse von Hydroxylgruppen

Für Ethanol beträgt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$K = 10^{-19}$ bei Raumtemperatur¹⁶⁵; für Isopentylcellulose in DEB ist ein noch geringerer Wert zu erwarten. Bei einem Polymerisationsgrad P_n des Polymers von etwa 300 sind bei einem DS von 2,5 ungefähr 150 Hydroxyl-Gruppen pro Polymermolekül vorhanden. Dies bedeutet, dass maximal etwa eins von 10^{17} Polymermolekülen eine dissoziierte Hydroxylgruppe aufweist. Nach Gl. (107) beträgt die Konzentration der Polymermoleküle $N_{\text{IPC}} \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, dementsprechend erhält man eine Ionenkonzentration der Größenordnung $N_i < 10^{-17} N_{\text{IPC}} \approx 1 \text{ cm}^{-3}$.

Eine denkbare Erklärung für einen wesentlich höheren Dissoziationsgrad und damit eine höhere Ionenkonzentration beruht auf der verstärkten Dissoziation schwacher Elektrolyte im elektrischen Feld (Onsager-Effekt)^{165,181}. Während sich bei $E = 0$ die Dissoziations- und Rekombinationsreaktion im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird nach der von Onsager stammenden kinetischen Theorie die Dissoziationsgeschwindigkeit im elektrischen Feld erhöht. Für kleine Dissoziationsgrade ergibt sich der Einfluss des E -Felds auf α nach:

$$\frac{\alpha(E)}{\alpha(E=0)} = 1 + \frac{1}{2}b + \frac{1}{24}b^2 + \dots \quad (123)$$

$$\text{mit } b = 9,636 \frac{E / (\text{V/cm})}{\epsilon_r T^2 / \text{K}}$$

Für $E = 2380 \text{ V/mm}$, $\epsilon_r = 2,3$ und $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich:

$$b = 0,117$$

$$\frac{\alpha(E)}{\alpha(E=0)} = 1,06$$

Das elektrische Feld führt also bei der Messfeldstärke nur zu einer unerheblichen Erhöhung des Dissoziationsgrads und damit der Konzentration dissoziierter Ionen.

Anhang F

Assoziationsgrad nach Bjerrum

Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätszahl ϵ_r und dem Dissoziationsgrad β (bzw. Assoziationsgrad $1-\beta$) der Ionen lässt sich nach Bjerrum durch die Brownsche Bewegung entgegengesetzt geladener Ionen in deren Coulomb-Potential beschreiben. Hierbei wird eine Unterscheidung zwischen assoziierten und dissoziierten Ionen getroffen, indem ein Abstand r_B zwischen den Ionen definiert wird, bis zu dem diese als assoziiert angesehen werden. Dieser Abstand ergibt sich nach Bjerrum als das Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Ionen der Sorte i (Polarität^a), die sich um ein Zentral-Ion der anderen Polarität j befinden. Für die Konzentration von Ionen i im Abstand r von j ergibt sich:

$$N_{ji}(r) = N_i e^{-\frac{w_{ji}}{kT}} \quad (124)$$

N_i : Gesamtkonzentration dissoziierter Ionen i ($N_i = N_j$)
 w_{ji} : potentielle Energie des Ions i im Coulomb-Feld von j :

$$w_{ji} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{e_0^2}{r} \quad (125)$$

Das Coulomb-Potential gilt für die Wechselwirkung zweier Ionen, d. h., der Einfluss einer Ionenwolke wird vernachlässigt. Dies stellt für die Berechnung des Assoziationsgrades im Allgemeinen^b und speziell bei unpolaren Lösungsmitteln eine gute Näherung dar.

Für die Zahl $d\mathcal{N}_i$ der Ionen i in einer Kugelschale dr im Abstand r um j gilt:

$$d\mathcal{N}_i(r) = N_{ji}(r) 4\pi r^2 dr \quad (126)$$

Nach der oben durchgeführten Annahme stellt $d\mathcal{N}_i(r)$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Ions i im Abstand r dar. Sie durchläuft ein Minimum im Abstand r_B , bei dem die elektrostatische Wechselwirkungsenergie $w_{ji} = 2 k_B T$ beträgt:

$$r_B = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT} \quad (127)$$

r_B : Bjerrum-Abstand

^a Da in dieser Arbeit vereinfachend nur einwertige Ionen betrachtet werden, gibt es nur zwei Sorten: + bzw. -.

^b Den größten Beitrag zur Assoziation liefert die Coulomb-Wechselwirkung bei sehr geringen Abständen r , bei denen der Einfluss anderer Ionen vernachlässigt werden kann.

Für Lösungen in Diethylbenzol ($\epsilon_r \approx 2,3^a$) ergibt sich bei 25 °C $r_B = 13$ nm.

Nach Bjerrum wird dieser Abstand als Grenze angesehen, bis zu der die Ionen assoziiert (als „Ionenpaare“) vorliegen. Die Wahrscheinlichkeit für die Assoziation ergibt sich durch Integration von Gl. (126), ausgehend von dem Minimalabstand der Ionen (Ionendurchmesser) r_0 bis zum Abstand r_B :

$$\mathcal{N}_i = \int_{r_0}^{r_B} N_{ji}(r) 4\pi r^2 dr \quad (128)$$

Die Konzentration der assoziierten Ionen N_{j-i} ergibt sich durch Multiplikation von Gl. (128) mit der Konzentration $N_j = N_i$. Insgesamt ergibt sich:

$$N_{j-i} = N_i^2 \int_{r_0}^{r_B} e^{\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r kT}} 4\pi r^2 dr \quad (129)$$

Mit Gl. (129) lässt sich der Assoziationsgrad $1-\beta$

$$1-\beta = \frac{N_{j-i}}{N_i + N_{j-i}} = \frac{N_{j-i}}{c_{ji} N_A} \quad (130)$$

β : Dissoziationsgrad

bei bekannter Konzentration dissoziierter Ionen N_i berechnen:

$$1-\beta = \frac{N_i \int_{r_0}^{r_B} e^{\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r kT}} 4\pi r^2 dr}{1 + N_i \int_{r_0}^{r_B} e^{\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r kT}} 4\pi r^2 dr} \quad (131)$$

Mit dieser Definition assoziierter Ionen lässt sich der Dissoziationsgrad β bei bekannter Konzentration dissoziierter Ionen N_i in Abhängigkeit vom Minimalabstand der Ionen (Ionendurchmesser) r_0 berechnen (Gl. (131)). Abb. 79 zeigt die berechneten Dissoziationsgrade β für das Lösungsmittel DEB mit $\epsilon_r = 2,3$ sowie für ein hypothetisches Lösungsmittel mit $\epsilon_r = 5$ in Abhängigkeit von dem unbekanntem Minimalabstand der Ionen r_0 .

^a Aufgrund der atomaren Abstände zwischen den Ladungen unterscheidet sich die tatsächliche Permittivität von dem Wert in der Raumphase. Hierzu kann aber keine quantitative Aussage gemacht werden.

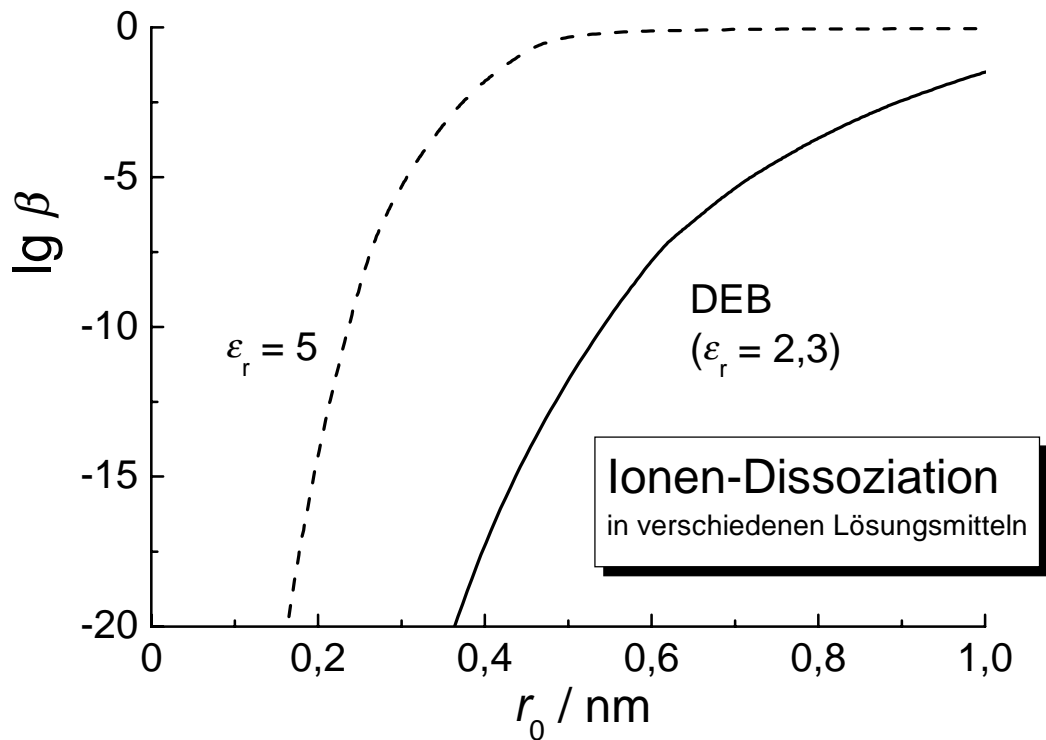


Abb. 79. Ionen-Dissoziationsgrad in Diethylbenzol ($\epsilon_r = 2,3$) bzw. für $\epsilon_r = 5$ in Abhängigkeit vom Ionendurchmesser r_0 . Die Konzentration dissoziierter Ionen beträgt $N_i = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Nach Bjerrum ist der Dissoziationsgrad in Diethylbenzol ($\epsilon_r = 2,3$) im Bereich realistischer Ionendurchmesser von etwa $0,2 \text{ nm}^{165}$ vernachlässigbar gering. Jedoch nimmt β bereits bei einer Verdopplung der Dielektrizitätszahl um viele Größenordnungen zu.

Anhang G

Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Alkylcellulose und Na⁺

Die Energie w_{I-D} , die freigesetzt wird, wenn ein einwertiges Ion (I) von einem in dessen Feld ausgerichteten Dipol (D) koordiniert wird, ergibt sich nach¹⁶⁶:

$$w_{I-D} = -\frac{e_0 \mu}{4\pi\epsilon_0 (r_I + r_D)^2} \quad (132)$$

μ : Dipolmoment

$r_I + r_D$: Abstand zwischen Ion und Dipol

Nach dieser Beziehung ergibt sich für die Koordination eines Wassermoleküls an ein Na⁺-Ion ein Energiegewinn von $w_{I-Wasser} \approx -100 \text{ kJ/mol}^{166}$; der Wert stimmt gut mit gemessenen Hydratisierungswärmen überein. Ähnliche Werte ergeben sich für andere Ionen mit vergleichbaren Ionenradien.

Tauscht man das in der zitierten Literatur für die Berechnung herangezogene Wasser gegen die in der Isopentylcellulose vorhandenen Dipole (R-O-H bzw. R-O-R') aus, so ergeben sich nach Gl. (132) andere Energien für die Koordination aufgrund veränderter Dipolmomente. Änderungen der Ion-Dipolabstände werden hier vernachlässigt.

Die Dipolmomente von Wasser, Alkohol und Ether sind in Tab. 27 angegeben.

Tab. 27. Dipolmomente von Wasser, Methanol, Ethanol bzw. Diethylether¹⁸²

	$\mu / 10^{-30} \text{ C m}$
Wasser	6,2
Methanol	5,7
Ethanol	5,6
Diethylether	3,8

Gegenüber Wasser sind somit die Dipolmomente - und damit die Ion-Dipol-Wechselwirkungen - von Alkoholen um etwa 10 %, von Ethern um ca. 40 % verringert. Bei dieser Überschlagsrechnung ergibt sich für die Koordination eines Na⁺-Ions durch eine polare Gruppen der Isopentylcellulose die Ion-Dipol-Wechselwirkung:

$$w_{I-IPC} \approx -60 \dots 80 \text{ kJ/mol } (24 \dots 32 k_B T).$$

Die gesamte Wechselwirkungsenergie ergibt sich durch Multiplikation mit der Koordinationszahl, da im Allgemeinen mehr als nur ein Dipol an ein Ion koordiniert ist.

Anhang H

Bewegung verhängter Polymermoleküle mit assoziierenden Gruppen: Modell der „sticky reptation“

Mit einer Bindungsenergie von etwa 12 – 24 kJ/mol stellen Wasserstoffbrücken lediglich temporäre Bindungen dar³². Liegen sie intermolekular zwischen Polymermolekülen vor, so ist durch das Lösen und Neubilden der H-Brücken eine gewisse gegenseitige Bewegung der „assozierten“ Polymermoleküle möglich. Der Einfluss der Wasserstoff-Brücken auf das rheologische Verhalten lässt sich somit am besten beschreiben, wenn man sie als vergleichsweise langlebige „Verhängungen“ oder Haftpunkte (sticker) betrachtet³².

Für den Bewegungsmechanismus von Polymermolekülen, die mit über die Kette verteilten H-Brücken^a untereinander verbunden sind, wurde zunächst ein Modell entwickelt¹⁸³, das auf der Vorstellung basiert, dass die Polymerketten nur in den seltenen Augenblicken relaxieren können, in denen alle H-Brücken gelöst sind. Dieses Modell führt zu einer exponentiellen Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Anzahl der Verknüpfungspunkte. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Anzahl von H-Brücken ein schneller Übergang von einer viskoelastischen Flüssigkeit zu einem nahezu permanenten Netzwerk erfolgt, was sich experimentell nicht bestätigen ließ.

Vielmehr hat man sich die gegenseitige Bewegung der Polymermoleküle wie bei einem Tausendfüßler¹⁸⁴ vorzustellen: Auch wenn nur ein kleiner Teil der H-Brücken gelöst ist, kann eine Kette ihren Schwerpunkt unter Änderung ihrer Konformation etwas bewegen. Da im zeitlichen Verlauf alle H-Brücken kurzzeitig geöffnet werden, resultiert hieraus eine Kriechbewegung der Polymere.

^a Die Theorie ist allgemein auf Haftpunkte („sticker“) als assoziierende Gruppen anwendbar und nicht auf H-Brücken begrenzt.

Literaturverzeichnis

1. S. Domes "Untersuchungen zur Synthese, Charakterisierung und Verwendung von Cellulosederivaten in Langmuir-Blodgett-Schichten und in der Elektrorheologie", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1997)
2. T. Hao "Electrorheological Fluids" *Advanced Materials* **13** (2001) 1847-1857
3. M. Parthasarathy, D.J. Klingenberg "Electrorheology: Mechanisms and Models" *Mater. Sci. Eng. R.* **17** (1996) 57-103
4. C.F. Zukoski "Material Properties and the Electrorheological Response" *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23** (1993) 45-78
5. T.C. Halsey "Electrorheological Fluids" *Science* **258** (1992) 761-766
6. A.P. Gast, C.F. Zukoski "Electrorheological Fluids as Colloidal Suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **30** (1989) 153-202
7. H. Block, J.P. Kelly "Electro-rheology" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** (1988) 1661-1677
8. S. Hidaka, Y.K. Ahn, S. Morishita "Adaptive vibration control by a variable-damping dynamic absorber using ER fluid" *J. Vib. Acoust.* **121** (1999) 373-378
9. W. Chenguan, F. Zhao "Applications of Electrorheological Fluid in Shock Absorbers" in: *Electrorheological Fluids - Proceedings of the 4th International Conference on Electrorheological Fluids* Feldkirch, World Scientific, Singapur (1994) 587-596
10. M. Kohl "Fluidic Actuation by Electrorheological Microdevices" *Mechatronics* **10** (2000) 583-594
11. E. Wendt, K.W. Büsing "A new type of Hydraulic Actuator using Electrorheological Fluids" *Int. J. Mod. Phys. B* **13** (1999) 2176-2182
12. B. Rech "Aktoren mit elektrorheologischen Flüssigkeiten" in: D.J. Jendritza *Technischer Einsatz neuer Aktoren* expert-Verlag, Renningen-Malmsheim (1995)
13. R. Bölter, H. Janocha "Aktoren mit elektrorheologischen und magnetorheologischen Flüssigkeiten" *Automatisierungstechnische Praxis* **39** (1997) 18-26
14. G. Bossis *Electrorheological (ER) Fluids and Magnetorheological (MR) Suspensions - Proceedings of the 8th International Conference 2001* World Scientific, Singapur (2002)
15. R. Tao *Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions - Proceedings of the 7th International Conference 1999* World Scientific, Singapur (2000)
16. M. Nakano, K. Koyama *Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and their Applications - Proceedings of the 6th International Conference 1997* World Scientific, Singapur (1999)
17. W.A. Bullough *Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology - Proceedings of the 5th International Conference 1995* World Scientific, Singapur (1996)
18. R. Tao, G.D. Roy *Electrorheological Fluids - Proceedings of the 4th International Conference on Electrorheological Fluids 1993* World Scientific, Singapur (1994)
19. R.A. Anderson *Proc. 3rd Int. Conf. Electrorheological Fluids*, World Scientific, Singapur (1992) 81
20. C.F. Zukoski "Electrorheological (ER) Fluids: A Research Needs Assessment - Final Report", 5.3 Mechanisms of ER Effects, (1993); DOE, Contract No. DE-AC02-91 ER/30172
21. S. Schwarz "Elektrorheologische Fluide - Charakterisierung und Anwendungen" VDI Verlag, Düsseldorf (1997)

22. P. Lange "Untersuchungen zum Phasenverhalten von Polymer- und Ionomerlösungen unter dem Einfluss mechanischer und elektrischer Felder", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, unveröffentlichte Ergebnisse (1994)
23. S. Enders "Elektorrheologie von Polymerblends", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, unveröffentlichte Ergebnisse (1995)
24. M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun "Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere" (4. Auflage) VDI-Verlag, Düsseldorf (1995)
25. Betriebsanleitung Rotovisco RV 100 / Meßsystem CV 100 Haake Mess-Technik, Karlsruhe
26. R. Bölter, H. Janocha "Untersuchung elektorrheologischer Flüssigkeiten mit Rotationsviskosimetern" *Technisches Messen* **63** (1996) 465-470
27. H. Janocha, B. Rech "Determination of Rheological and Electrical Parameters of ER Fluids Using Rotational Viscometers" *Electrorheological Fluids - Proceedings of the 4th International Conference on Electrorheological Fluids* Feldkirch, Austria, World Scientific, Singapur (1994) 344-357
28. Betriebsanleitung Rheocontroller RC 20 HAAKE Mess-Technik, Karlsruhe
29. H. Stöcker "Taschenbuch der Physik" (3. Auflage) Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. M. (1998)
30. S. Brandt, H.D. Dahmen "Elektrodynamik" (3) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1997)
31. H. Menz "Über den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die innere Reibung von Flüssigkeiten" *Annalen Phys.* **34** (1939) 740-760
32. R.G. Larson "The Structure and Rheology of Complex Fluids" Oxford, New York (1998)
33. F. Schneider, H. Knepe "Thermotrope Flüssigkristalle" in: W.-M. Kulicke *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen* Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg, New York (1986)
34. S. Hess, L. Bennett, A. Eich, B.A. Wolf "Electro-and magneto-rheology of nematic liquid crystals: Experiment and nonequilibrium molecular dynamics computer simulation" *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 3829-3838
35. C.W. Macosko "Rheology: Principles, Measurements, and Applications" VCH Publishers, Inc., New York (1994)
36. R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager "Dynamics of Polymeric Liquids" Vol. 1: Fluid Mechanics, Wiley, New York (1977)
37. I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig "Taschenbuch der Mathematik" (4. Auflage) Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M.; Thun (1999) 261
38. J.L. Ericksen *Arch. Rat. Mech. Anal.* **4** (1960) 231
39. J.L. Ericksen "Continuum Theory of Liquid Crystals of Nematic Type" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **7** (1969) 153
40. F.M. Leslie "Viscometry of Nematic Liquid Crystals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **63** (1981) 111-128
41. F.M. Leslie "Introduction to Nematodynamics" in: D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* Chapter 8.1, Institution of Electrical Engineers, London (2001) 377-386
42. F.M. Leslie *Adv. Liq. Cryst.* **4** (1979) 1
43. S. Hess *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **31** (1976) 1507
44. G. Vertogen, W.H. de Jeu "Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals" Springer, Berlin (1988)

45. W.H. de Jeu "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials" Gordon and Breach Science Publishers, New York (1980)
46. T. Carlsson, K. Skarp "The Stabilizing Effect of an Electric Field on the Shear Flow of Nematic Liquid Crystals When $\alpha > 0$: Flow Alignment Regained" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78** (1981) 151-171
47. K. Skarp, S.T. Lagerwall, B. Stebler "Measurements of Hydrodynamic Parameters for Nematic 5CB" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60** (1980) 215-236
48. S. Urban, J. Kedzierski, R. Dabrowski "Analysis of the Dielectric Anisotropy of Typical Nematics with the Aid of the Maier-Meier Equations" *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **55** (2000) 449-456
49. Orsay Liquid Crystal Group "Dynamics of Fluctuations in Nematic Liquid Crystals" *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 816
50. H. Daniel "Elektrodynamik-Relativistische Physik" Walter de Gruyter, Berlin (1997) 71-74
51. U. Finkenzeller, T. Geelhaar, G. Weber, L. Pohl "Liquid-crystalline Reference Compounds" *Liq. Cryst.* **5** (1989) 313-321
52. P.G. Cummins, D.A. Dunmur, D.A. Laidler "The Dielectric Properties of Nematic 4,4'-n-pentylcyanobiphenyl" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30** (1975) 109-123
53. H. Knepe, F. Schneider, N.K. Sharma "A Comparative Study of the Viscosity Coefficients of Some Nematic Liquid Crystals" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **85** (1981) 784-789
54. H. Herba, A. Szymanski, A. Drzymala "Experimental Test of Hydrodynamic Theories for Nematic Liquid Crystals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **127** (1985) 153-158
55. F.-J. Bock, H. Knepe, F. Schneider "Rotational Viscosity of Nematic Liquid Crystals and their Shear Viscosity under Flow Alignment" *Liq. Cryst.* **1** (1986) 239-251
56. G.-P. Chen, H. Takezoe, A. Fukuda "Determination of K_i ($i = 1-3$) and μ_j ($j = 2-6$) in 5CB by Observing the Angular Dependence of Rayleigh Line Spectral Widths" *Liq. Cryst.* **5** (1989) 341-347
57. M. Cui, J.R. Kelly "Temperature Dependence of Visco-Elastic Properties of 5CB" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **331** (1999) 49-57
58. K. Negita "Electrorheological Effect in the Nematic Phase of 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl" *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 7837-7841
59. K. Negita "Frequency Dependence of the Electrorheological Effect in the Nematic Phase of Pentyl-cyanobiphenyl" *Liq. Cryst.* **26** 383-387
60. H. Watanabe, T. Sato, M. Hirose, K. Osaki, M.-L. Yao "Rheo-Dielectric Behavior of Low Molecular Weight Liquid Crystals" *Rheol. Acta* **37** (1998) 519-527
61. H. Knepe, F. Schneider "Nematic Liquid Crystals: Viscosity" in: D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.) *Handbook of Liquid Crystals* Vol. 2A, Wiley-VCH, Weinheim (1998) 142-169
62. L.M. Blinov "Behavior of Liquid Crystals in Electric and Magnetic Fields: Electrohydrodynamic Instabilities" in: D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.) *Handbook of Liquid Crystals* Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim (1998) 515-526
63. W.H. de Jeu, C.J. Gerritsma "Electrohydrodynamic Instabilities in Some Nematic Azoxy Compounds with Dielectric Anisotropies of Different Sign" *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 4752-4755
64. K. Tarumi, U. Finkenzeller, B. Schuler "Dynamic Behaviour of Twisted Nematic Liquid Crystals" *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **31** (1992) 2829-2836
65. H.A. van Sprang, H.G. Koopman "Experimental and Calculated Results for the Dynamics of Oriented Nematics with Twist Angles from 210° to 270° " *J. Appl. Phys.* **64** (1988)

66. H. Knepe, F. Schneider "Determination of the Viscosity Coefficients of the Liquid Crystal MBBA" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **65** (1981) 23-38
67. P.G. de Gennes, J. Prost "The Physics of Liquid Crystals" (2nd ed.) Oxford University Press, Oxford (1993)
68. W. Helfrich "Conduction-Induced Alignment of Nematic Liquid Crystals: Basic Model and Stability Considerations" *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 4092-4105
69. N.J. Felici "D.C. Conduction in Liquid Dielectrics - (Part I) A Survey of recent Progress" *Direct Current* **2** (1972) 90-99
70. P. Atten "Electrohydrodynamic Instability and Motion Induced by Injected Space Charge in Insulating Liquids" *IEEE Trans. Electr. Insul.* **3** (1996) 1-17
71. R.K. Medya, R.N.P. Choudhary, P.K. Mahapatra "Electrohydrodynamic Instability in a Binary Mixture of Cyanobiphenyls in a D. C. Field" *Liq. Cryst.* **26** 795-807
72. W. Kast "Anisotrope Flüssigkeiten ("Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde" *Z. Physik* **71** (1931) 39-52
73. R.P. Twitchell, E.F. Carr "Influence of Electric Fields on the Molecular Alignment in the Liquid-Crystal para-Azoxyanisole" *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2765-2768
74. H.-H. Graf, H. Knepe, F. Schneider "Shear and Rotational Viscosity Coefficients of two Nematic Liquid Crystals" *Mol. Phys.* **77** (1992) 521-538
75. C.W. Macosko "Rheology: Principles, Measurements, and Applications" VCH Publishers, Inc., New York (1994) 203
76. W.M. Winslow *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 1137
77. W.M. Winslow; US Patent Specification 2417850 (1947), USA
78. D.L. Klass, T.W. Martinek *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 67
79. H. Uejima *J. Appl. Phys.* **11** (1972) 319
80. K. Takeo, Y. Omura; US Patent Specification 3984339 (1976), USA
81. J.E. Stangroom; UK Patent Specification 1570234 (1980), UK
82. Y.F. Deinega, K.K. Popko, N.Y. Kovganich *Heat Transfer - Sov. Res.* **10** (1978) 50
83. "Rheobay TP AI 3565 and TP AI 3566: Product Information", Bayer-Silicone, (1998)
84. R. Bloodworth "Electrorheological Fluids based on Polyurethane Dispersions" in: *Electrorheological Fluids* Feldkirch, Austria, World Scientific, Singapore (1994) 67-83
85. A.A. Trapeznikov, G.G. Petrzhih, O.A. Chertkova *Kolloidn. Zh.* **43** (1981) 1134
86. F.E. Filisko "Overview of ER Technology" in: K.O. Havelka, F.E. Filisko *Progress in Electrorheology* Plenum Press, New York (1995) 3-18
87. R.A. Kerr *Science* **247** (1990) 1180
88. D.J. Klingenberg, C.F. Zukoski *Langmuir* **6** (1990) 15
89. A.W. Schubring, F.E. Filisko "Effect of Cation Concentration on Electrorheological Activity of Amorphous Alumino-Silicates" in: K.O. Havelka, F.E. Filisko (Ed.) *Progress in Electrorheology* Plenum Press, New York (1995)
90. P. Atten, J.-N. Foulc, N. Felici "A Conduction Model of the Electrorheological Effect" *Int. J. Mod. Phys. B* **8** (1994) 2731-2745
91. T. Honda, P. Atten "The Electroviscous Effect and its Explanation I - The Electrohydrodynamic Origin; Study under Unipolar D.C. Injection" *J. Electrostatics* **11** (1982) 225-245
92. P. Atten, A. Castellanos "Injection induced Electrohydrodynamic Flows" in: *Handbook of Electrostatic Processes* Chapter 8, (1995) 121-146

93. T. Honda, T. Sasada "The Electroviscous Effect in n-Hexane/Acetone Mixtures" *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (1978) 2075-2076
94. T. Honda, T. Sasada "Electroviscous Effect in Chloroform" *Jpn. J. Appl. Phys.* **18** (1979) 1663-1664
95. Y. Otsubo, K. Edamura "Electric effects on the rheology of insulating oils in electrodes with flocked fabric" *Rheol. Acta* **38** (1999) 137-144
96. Y. Otsubo, K. Edamura "Viscoelasticity of a dielectric fluid in nonuniform electric fields generated by electrodes with flocked fabrics" *Rheol. Acta* **37** (1998) 500-507
97. A. Denat, B. Gosse, J.P. Gosse "Ion Injections in Hydrocarbons" *J. Electrostatics* **7** (1979) 205-225
98. F. Pontiga, A. Castellanos "Electrical Conduction of Electrolyte Solutions in Nonpolar Liquids" *IEEE Trans. Ind. Appl.* **32** (1996) 816-824
99. N. Felici, B. Gosse, J.P. Gosse "Factors controlling Ion Injection by Metallic Electrodes in Dielectric Liquids" *Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. Proceedings of the 5th International Conference Noordwijkerhout, Delft University Press, Delft* (1975) 103-106
100. A. Alj, A. Denat, J.P. Gosse, B. Gosse "Creation of Charge Carriers in Nonpolar Liquids" *IEEE Trans. Electr. Insul.* **20** (1985) 221-231
101. N.J. Felici "D.C. Conduction in Liquid Dielectrics - (Part II) Electrohydrodynamic Phenomena" *Direct Current* **2** (1972) 147-165
102. M. Faraday "Experimental Researches in Electricity" (1839), repr.: Vol. 1, Dover Publications, New York (1965) 507
103. G. Quincke *Annalen Phys.* **62** (1897) 1
104. A. Pochettino *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **12** (1903) 363
105. R.O. Herzog, H. Kudar, E. Paersch *Phys. Zeitschrift* **7** (1936) 126
106. E.D. Alcock "The Effect of an Electric Field on the Viscosity of Liquids" *Physics* **7** (1936) 126
107. S. Dobinski *Phys. Zeitschrift* **36** (1935) 509
108. Y. Björnståhl, O. Snellmann "Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität bei reinen Flüssigkeiten und kolloiden Lösungen" *Kolloid Zeitschrift* **78** (1937) 258-272
109. P. Sokolov, S. Sossinski *Acta Physicochimica URSS* **5** (1936) 691
110. S. Sossinski "Effect of an Electric Field on the Viscosity of Liquids" *Nature* **144** (1939) 117
111. E.N. Andrade, C. Dodd *Nature (London)* **143** (1939) 26
112. E.N. Andrade, C. Dodd *Nature (London)* **144** (1939) 117
113. E.N. Andrade, C. Dodd *Proc. R. Soc. London, A* **187** (1946) 296
114. E.N. Andrade, C. Dodd *Proc. R. Soc. London, A* **204** (1951) 449
115. T. Honda, P. Atten "The Electroviscous Effect and its Explanation" *Proceedings of the 5th International Conference of Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids Delft, Delft University Press, Delft* (1975) 131-138
116. T. Honda, T. Sasada "The Mechanism of Electroviscosity. I. Electrohydrodynamic Effect on Polar Liquids" *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 1775-1783
117. T. Honda, T. Sasada "The Mechanism of Electroviscosity. II. Conductivity Effect of Dielectric Liquids on Electroviscosity" *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 1785-1791
118. C. Price, N. Deng, F.R. Lloyd, H. Li, C. Booth "Studies of Poly(styrene) Solutions in an Electric Field: Viscosity and Dynamic Light Scattering" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 1357-1362

119. H. Iwatsuki, N. Gohko, H. Kimura, Y. Masubuchi, J.-I. Takimoto, K. Koyama "Molecular Orientation and Electrohydrodynamic Flow in Homogeneous ER Fluids" *Int. J. Mod. Phys. B* **15** (2001) 973-979
120. K. Minagawa, H. Okamura, S. Masuda, M. Tanaka et al. "Preparation and Property of Model Homogeneous ER Fluids having Urethane Groups" *Int. J. Mod. Phys. B* **13** (1999) 1998-2004
121. K. Minagawa, H. Okamura, S. Masuda, M. Tanaka "Urethane Modified Polyethers as Homogeneous Electrorheological Materials" *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **9** (1998) 626-631
122. K. Minagawa, H. Okamura, S. Masuda, M. Tanaka "NMR Analysis of Molecular Motion of Polyurethane ER Fluid" *Int. J. Mod. Phys. B* **13** (1999) 1975-1982
123. K. Minagawa, H. Kimura, J.-I. Takimoto, K. Koyama "Electrorheological Normal Stress Measurements of Polymer Solutions and Suspensions" *Int. J. Mod. Phys. B* **10** (1996) 3237-3242
124. T. Uemura, K. Minagawa, J.-I. Takimoto, K. Koyama "Opposite Electrorheological Effects between Urethane-based Polymers having Different Terminal Groups" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 1051-1052
125. J.W. Ha, S.M. Yang "Rheological Responses of Oil-in-Oil Emulsions in an Electric Field" *J. Rheol.* **44** (2000) 235-256
126. Yu.A. Shchipunov, T. Dürschmidt, H. Hoffmann "End-to-End Fusion of Polymer-like Micelles under the action of an Electric Field" **16** (2000) 297-299
127. Yu.A. Shchipunov, T. Dürschmidt, H. Hoffmann "Electrorheological Effects in Lecithin Organogels with Water and Glycerol" *J. Coll. Interf. Sci.* **212** (1999) 390-401
128. Yu.A. Shchipunov, P. Schmiedel "Electrorheological Phenomena in Lecithin-Decane-Water Mixtures" *J. Coll. Interf. Sci.* **179** (1996) 201-206
129. D. Pirck, H.-D. Graßhoff, H. Kohnz; RWE-DEA AG. "Homogene elektroviskose Flüssigkeiten" Patent DE 4139065 A1 (1991), Deutschland
130. H. Janocha, B. Rech, R. Bölter "Practice-Relevant Aspects of Constructing ER Fluid Actuators" *Int. J. Mod. Phys. B* **10** (1996) 3243-3255
131. Mündliche Angaben der Fa. RWE-DEA
132. S. Schlick "Ionomers: Characterization, Theory, and Applications" CRC Press, Boca Raton, Florida (1996)
133. H. Krämer-Lucas, H. Schenck, B.A. Wolf "Influence of Shear on the Demixing of Polymer Solutions I: Apparatus and Experimental Results" *Makromol. Chem.* **189** (1988) 1613-1625
134. H. Krämer-Lucas, H. Schenck, B.A. Wolf "Influence of Shear on the Demixing of Polymer Solutions II: Stored Energy and Theoretical Calculations" *Makromol. Chem.* **189** (1988) 1627-1634
135. H. Schenck "Phasendiagramme von ruhenden und gescherten Polymerlösungen", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1989)
136. Koroesi, Gabor, Kovats *J. Chem. Eng. Data* **26** (1981) 323-332
137. G.C. Berry "Thermodynamic and Conformational Properties of Polystyrene. I. Light-Scattering Studies on Dilute Solutions of Linear Polystyrenes" *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 4550-4564
138. P. Atten, B. Malraison, S. Ali Kani "Electrohydrodynamic Stability of Dielectric Liquids subjected to A. C. Fields" *J. Electrostatics* **12** (1982) 477-488
139. Z. Sun, C.H. Wang "Dynamics of Polymer Chains in Solution Subject to an Electric Field probed by Quasielastic Light Scattering" *Macromolecules* **32** (1999) 2605-2609
140. B. Carrasco, F.G. Dkz, M.C.L. Martinez, J.G. de la Torre "Birefringence, Deformation, and Scattering of Segmentally Flexible Macromolecules under an External Agent. Steady-State Properties in an Electric Field" *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7822-7830

141. S. Navarro, B. Carrasco, M.C.L. Martinez, J.G. de la Torre "Deformation, Scattering, and Birefringence of Flexible Polymer Chains Under External Forces or Electric Fields" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **35** (1997) 689-697
142. A.R. Altenberger, R. Epaminondas, J.S. Dahler "The Static Scattering Function and Optical Birefringence of a Deformed, Ideal Polymer Chain" *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9248-9257
143. S. Moriya, K. Adachi, T. Kotaka "Deformation of Droplets Suspended in Viscous Media in an Electric Field. 1. Rate of Deformation" *Langmuir* **2** (1986) 155-160
144. S. Moriya, K. Adachi, T. Kotaka "Deformation of Droplets Suspended in Viscous Media in an Electric Field. 2. Burst Behavior" *Langmuir* **2** (1986) 161-165
145. K. Xi, S. Krause "Droplet Deformation and Structure Formation in Two-Phase Polymer/Polymer/Toluene Mixtures in an Electric Field" *Macromolecules* **31** (1998) 3974-3984
146. G. Venugopal, S. Krause "Development of Phase Morphologies of Poly(methyl methacrylate)-Polystyrene-Toluene Mixtures in Electric Fields" *Macromolecules* **25** (1992) 4626-4634
147. G. Venugopal, S. Krause, G.E. Wnek "Modification of Polymer Blend Morphology using Electric Fields" *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **27** (1989)
148. X.-D. Pan, G.H. McKinley "Characteristics of Electrorheological Responses in an Emulsion System" *J. Coll. Interf. Sci.* **195** (1997) 101-113
149. L.C. Davis "Polarization Forces and Conductivity Effects in Electrorheological Fluids" *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 1334-1340
150. S. Torza, R.G. Cox, R.G. Mason "Electrohydrodynamic Deformation and Burst of Liquid Drops" *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **269** (1971) 295
151. G. Taylor "Studies in Electrohydrodynamics: I. The Circulation produced in a Drop by an Electric Field" *Proc. R. Soc. London, A* **291** (1966) 159-166
152. T. Kondo, A. Isogai, A. Ishizu, J. Nakano "Methylcellulose and Cellulose Acetate" *J. Appl. Polym. Sci.* **34** (1987) 55-63
153. M. Schaub "Molekulare Überstrukturen aus Derivaten der Cellulose", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1993)
154. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht "Comprehensive Cellulose Chemistry" Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim
155. T. Kondo "The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **35** (1997) 717-723
156. Beilstein. [Crossfire Version 4.0] . Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie; 1998.
157. M. Fermeglia, R. Lapasin *J. Chem. Eng. Data* **33** (1988) 415-417
158. H. Schleicher, B. Borrmeister "Characterization for the State of Solution of Cellulose Derivative Solutions by Rheological Measurements and Fractionation" *Papier (Darmstadt)* **49** (1995) 709-714
159. H. Dautzenberg, H. Dautzenberg, K.-J. Linow "Zur Charakterisierung des Lösungszustandes von Natriumcarboxymethylcellulosen" *Faserforsch. Textiltech.* **29** (1978) 538-543, 593-598
160. E. Gruber "Übermolekulare Strukturen in Cellulose-Lösungen" *Papier (Darmstadt)* **33** (1979) 534-539
161. R. Stadler, J. Burgert "Influence of Hydrogen Bonding on the Properties of Elastomers and Elasmomeric Blends" *Macromol. Chem.* **187** (1986) 1681-1690
162. M. Möller, E. Mühleisen, J. Omeis "Ionomer Stars and End-Linked Ionomer Gels" in: W. Burchard, S.B. Ross-Murphy *Physical Networks: Polymers and Gels* Elsevier Applied Science, London, New York (1988) 45-64

163. D.C. Sherrington, K.A. Taskinen "Self-Assembly in Synthetic Macromolecular Systems via Multiple Hydrogen Bonding Interactions" *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001) 83-93
164. F.M.R. Lange, M. van Gorp., E.W. Meijer "Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymer Networks" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 3657-3670
165. G. Kortüm "Lehrbuch der Elektrochemie" (5. Auflage) Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1972)
166. J.O. Bockris, A.K.N. Reddy "Modern Electrochemistry" Vol. 1, Plenum Press, New York
167. I. Banyai, J. Glaser, M.C. Read, M. Sandström "Slow Proton Exchange Kinetics in Aqueous Solutions of Hexaquaarhodium(III): Influence of the Second Hydration Sphere" *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2423-2429
168. R.E. Schuster, A. Fratiello "Proton Magnetic Resonance Solvation Study of Aqueous Solutions of $AlCl_3$ " *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 1554-1555
169. R.E. Connick, D. Fiat "Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Hydration Shell of Nickelous Ion" *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 4103-4107
170. P.G. de Gennes, J. Prost "The Physics of Liquid Crystals" (2nd Ed.) Oxford University Press, Oxford (1993) 118-119
171. C.J.F. Böttcher, O.C. van Belle, P. Bordewijk, A. Rip "Theory of Electric Polarization" Vol. 1, (2nd ed.) Elsevier, Amsterdam (1973) 165
172. D. Baalss, S. Hess "The Viscosity Coefficients of Oriented Nematic and Nematic Discotic Liquid Crystals; Affine Transformation Model" *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **43** (1988) 662-670
173. I.-K. Yang, I.-T. Huang "The Electrorheology of Rigid Rod Poly(n-hexyl Isocyanate) Solutions" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **35** (1997) 1217-1224
174. I.-K. Yang, A.D. Shine "Electrorheology of a Nematic Poly(n-Hexyl Isocyanate) Solution" *J. Rheol.* **36** (1992) 1079-1104
175. H. Block, P. Rattray "Recent Developments in ER Fluids" in: K.O. Havelka, F.E. Filisko (Ed.) *Progress in Electrorheology* Plenum Press, New York (1995) 19-42
176. K.O. Havelka "Novel Materials for Electrorheological Fluids" in: K.O. Havelka, F.E. Filisko *Progress in Electrorheology* Plenum Press, New York (1995) 43-54
177. D.J. Graziano, M.R. Mackley *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106** (1984) 103
178. J. Fisher, A.G. Fredrickson *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **8** (1967) 267
179. H.C. Tseng, D.L. Silver, B.A. Finlayson *Phys Fluids* **15** (1976) 1213
180. F.M. Leslie *Arch. Rat. Mech. Anal.* **28** (1968) 265
181. L. Onsager "Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes" *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 599-615
182. R.C. Weast "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (59th Ed.) Chemical Rubber Publishing Company, Boca Raton, Florida (1979)
183. A.E. Gonzalez *Polymer* **25** (1984) 1469
184. M.J. Ballard, R. Buscall, F.A. Waite *Polymer* **29** (1988) 1287