

Mikrogewitter im Polymerschäum

Polymerschäume lassen sich durch Mikroplasmaentladungen aufladen und verhalten sich dann ähnlich wie ferroelektrische Materialien. Sie eignen sich deshalb unter anderem als elektromechanische Sensoren und Aktoren.

Simona Bauer-Gogonea und Siegfried Bauer

Erst in jüngster Zeit hat sich gezeigt, dass Polymerschäume (zelluläre Polymere) interessante Eigenschaften bei (und nach) Anlegen eines starken elektrischen Feldes zeigen. Dabei bilden sich Mikroplasmaentladungen in den Hohlräumen des unpolaren Polymers. Dort entstehen „makroskopische Dipole“, deren Polarität durch äußere elektrische Felder „geschaltet“ werden kann – analog zu Ferroelektrika mit ihren zwei, durch die Kristallstruktur bestimmten, Zuständen mit spontaner Polarisierung. Mögliche Anwendungen solcher neuen, funktionalen Polymerschäume sind vielfältig und reichen von großflächigen Sensoren und Flachlautsprechern über aktive Lärmkontrolle bis hin zur Ultraschallerzeugung für zerstörungsfreie Materialprüfung.

Zelluläre Polymere, Mikroplasmen und Ferroelektrika sind Gebiete der Physik, die scheinbar kaum miteinander zusammenhängen. Zelluläre Polymere kennt man bestens aus dem Alltagsleben, am geläufigsten wohl in Form des Einweg-Styroporbechers, der sich auch mit dampfendem Kaffee gefüllt angenehm in der Hand halten lässt. Die thermische Isolierfähigkeit kennzeichnet dabei ein typisches Anwendungsgebiet von Polymerschäumen, neben weiteren Anwendungen, die vor allem auf ihren mechanischen und akustischen Eigenschaften beruhen [1]. Für die Technik sind besonders Materialien interessant, die physikalische Größen, wie z. B. Temperaturänderungen oder mechanischen Druck direkt in elektrische Signale umwandeln können und die sich daher unmittelbar als Sensoren und Aktoren nutzen lassen. Erst in jüngster Zeit wurden auch zelluläre Polymere ernsthaft für solche Anwendungen in Betracht gezogen [2].

Mikroplasmen (Abb. 1) sind uns ebenfalls aus dem Alltag bekannt, in Form des überspringenden Funkens zwischen Kamm und Haar beim Kämmen. Bei Atmosphärendruck erzeugte Plasmen haben bereits zahlreiche Anwendungen gefunden u. a. bei der Ozon-Erzeugung, in Plasmadisplays und in Excimer-Lampen [3] – in jüngster Zeit auch als Mikrolichtquellen für die Spektroskopie in mikrofluidischen und biologischen Systemen [4]. Mikroplasmen stellen auch ein attraktives Forschungsgebiet für Strukturbildung in nichtlinearen Systemen dar. In Plasmaentladungen findet man z. B. eine faszinierende Vielfalt von Entladungs-

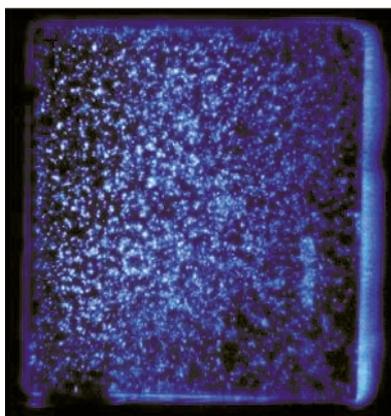


Abb. 1: Legt man mithilfe transparenter Elektroden eine Wechsellspannung an einen Polymerschäum an, so werden die winzigen Blasen durch Mikroplasmaentladungen elektrisch aufgeladen. Die damit einhergehende Lichtemission lässt sich mit bloßem Auge beobachten und macht die Hohlräume direkt sichtbar. (nach [8]).

mustern, ja sogar selbstorganisierte Strukturen [5].

Ferroelektrika schließlich bilden ein Teilgebiet der Festkörperphysik. Hierbei handelt es sich um Materialien, die zwei durch die Kristallstruktur vorgegebene, thermodynamisch stabile Zustände mit spontaner Polarisierung aufweisen, d. h. eine permanente Polarisierung ohne Vorhandensein eines elektrischen Feldes [6]. Für Ferroelektrizität ist des Weiteren noch bedeutsam, dass sich zwischen diesen beiden Zuständen mittels äußerer elektrischer Felder hin und her schalten lässt. Ferroelektrika werden deshalb intensiv auf ihre Eignung als Datenspeicher [6] untersucht. Auf Interesse stoßen sie aber auch wegen der vielfältigen Anwendungen, die auf ihren piezo- und pyroelektrischen (d. h. auf der Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung) sowie nichtlinearen optischen Eigenschaften beruhen [7].

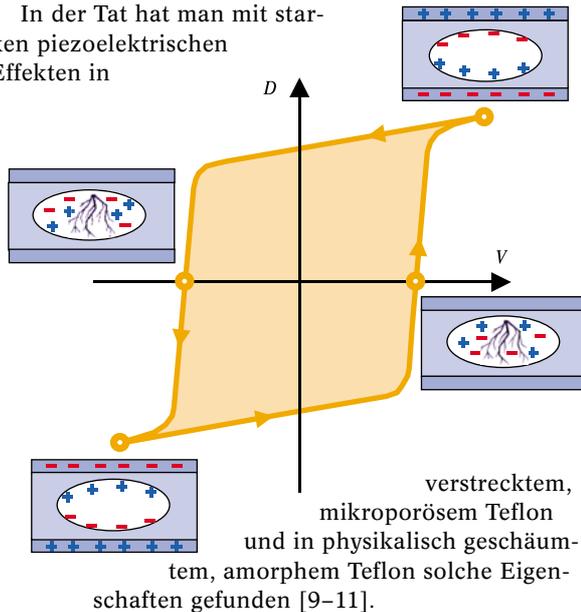
Wie die drei genannten Gebiete zusammenkommen, soll in diesem Beitrag näher beleuchtet werden. Schematisch ist ihre Verknüpfung in Abb. 2 veranschaulicht. Zelluläre Polymere können durch Mikroplasmaentladungen dauerhaft intern aufgeladen werden, wie es in der Abbildung für einen Hohlraum angedeutet ist. Am besten geeignet für die Aufladung sind dabei geschäumte, unpolare Polymere, die hervorragende elektrische Isolatoren sind. Durch die Mikroentladungen bilden sich in den Hohlräumen des Polymers „makroskopische Dipole“ aus, deren Polarität sich durch von außen angelegte Felder kontrollieren lässt. Zelluläre Polymere liefern daher Hysteresekurven, die man sonst nur von Ferroelektrika kennt. Dass die Materialien auch weitere Eigenschaften zeigen, die in Ferroelektrika bedeutsam sind, soll im Folgenden näher besprochen werden. Obwohl der Zusammenhang der Gebiete nach Abb. 2

Dr. Simona Bauer-Gogonea und Prof. Dr. Siegfried Bauer, Physik weicher Materie, Johannes Kepler Universität Linz, Altenberger Str. 69, A-4040 Linz, Österreich

scheinbar auf der Hand liegt, wurden erstmals im letzten Jahr Hysteresekurven in zellulären Polymeren publiziert [8]. Ein Grund hierfür könnte sein, dass man in unpolaren Materialien keine Möglichkeiten für ein Analogon zur spontanen Polarisation in Ferroelektrika erwartet hat. Überspitzt formuliert könnte man sogar fragen, ob das Paradebeispiel eines völlig unpolaren Materials, Polytetrafluorethylen, besser bekannt unter dem Handelsnamen Teflon, Eigenschaften von Ferroelektrika aufweisen kann?

In der Tat hat man mit starken piezoelektrischen Effekten in

Abb. 2: Mikroplasmaentladungen laden die Hohlräume in Polymerschäumen auf. Die Richtung der dabei erzeugten „Makrodipole“ in den Hohlräumen kann durch das angelegte Feld geschaltet werden; zelluläre Polymere zeigen deshalb Hystereseschleifen in Analogie zu ferroelektrischen Materialien (nach [2, 8]).



verstrecktem, mikroporösem Teflon und in physikalisch geschäumtem, amorphem Teflon solche Eigenschaften gefunden [9–11].

Das hier näher vorgestellte Forschungsgebiet hat erst in jüngster Zeit beträchtliches Interesse hervorgerufen, und wird vor allem im europäischen Raum stark vorangetrieben [12]. Es ist ein Beispiel für interdisziplinäre Forschung, die das Zusammenwirken von verschiedenen Fachdisziplinen aus den Materialwissenschaften, der Physik und den Ingenieurwissenschaften erfordert, um letztendlich zu thermisch und langzeitstabilen Materialien zu gelangen, die sich auch in der Praxis bewähren können.

Zelluläre Polymere

Die Herstellung geschäumter Polymere ist ein Zweig der Materialwissenschaften und wäre einen eigenen Beitrag wert. Schäume lassen sich aus nahezu allen Polymeren herstellen, im Prinzip muss man lediglich dafür sorgen, dass Gas in die Polymermatrix eingebracht wird. Durch mechanische, chemische und physikalische Verfahren ist es möglich, Schäume mit einer Dichte zwischen ca. $1,6 \text{ kg/m}^3$ und 1000 kg/m^3 herzustellen, einen Überblick enthält z. B. [1]. Zelluläre Festkörper erweitern den Bereich technisch bedeutsamer Materialparameter, wie etwa Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Elastizitätsmodul und Druckfestigkeit um Größenordnungen (Abb. 3). Gründe für die steigende Bedeutung zellulärer Polymere sind demnach ihr geringes Gewicht, das ausgezeichnete Verhältnis zwischen Druckfestigkeit und Gewicht, die günstigen thermischen Isolationseigenschaften sowie die Möglichkeit, mechanische Energie zu absorbieren, insbesondere bei Stößen, bei Vibrationen oder auch bei Beschallung.

Der Hauptschwerpunkt dieses Artikels soll nicht auf der Materialentwicklung liegen, sondern auf der Funktionalisierung von Schäumen durch Mikroplasma und den daraus folgenden Konsequenzen für die physikalischen Eigenschaften des Materials. Funktionalisierte

Schäume können z. B. in Sensoren und Aktoren als aktive Elemente eine Rolle spielen, im Gegensatz zu den oben bereits genannten „passiven“ Schäumen. Abbildung 4 zeigt ein Querschnittsbild durch einen Polypropylenschaum, das am weitesten fortgeschrittene Modellsystem für zelluläre piezoelektrische Materialien. Pionierarbeit auf diesem Gebiet wird vom finnischen Forschungszentrum VTT geleistet, das seit nunmehr fünfzehn Jahren auf dem Gebiet funktionalisierter Schäume forscht [14, 15].

Im Prinzip lässt sich die Herstellung einer solchen geschäumten Struktur denkbar einfach beschreiben. Dabei kommt mit der Extrusion ein in der Polymertechnologie seit langem bekanntes Standardverfahren zur Filmherstellung zum Einsatz. Hierbei wird die Polymerschmelze über ein Schneckengetriebe durch eine Schlitzdüse gepresst. Die entstehende Folie wird in einem weiteren kontinuierlichen Prozess biaxial verstreckt und in Bahnen aufgewickelt. Ausgangspunkt für die Herstellung der in Abb. 4 gezeigten zellulären Polymere ist eine durch Koextrusion aus drei Schlitzdüsen hergestellte ABA-Struktur aus nicht gefülltem (A) und aus mit anorganischen Partikeln gefülltem Polymer (B) (Abb. 4, oben). Die mineralischen Partikel im gefüllten Polymer B wirken als Nukleationszentren für Mikrorisse im Material, wenn dieses schnell auf ein mehrfaches der ursprünglichen Länge verstreckt wird. Durch biaxiales Verstrecken ist es möglich, flache, linsenartige Hohlräume im Polymer B zu erzeugen, während Polymer A nach wie vor ohne Hohlräume verbleibt (Abb. 4, unten). Damit erzielt man eine Schaumstruktur mit geschlossenen Poren und gleichmäßigen Oberflächen. Durch einen weiteren Schritt kann man sogar die Größe und Form der Hohlräume in weiten Grenzen variieren, ideal für grundlegende Experimente an zellulären Polymeren mit unterschiedlichen Schäumungsgraden. Hierbei wird das zelluläre Polymer bei erhöhtem Druck mit Gas gesättigt; durch anschließende schnelle Reduktion des äußeren Druckes expandieren dann die unter erhöhtem Gasdruck gesättigten Hohlräume.

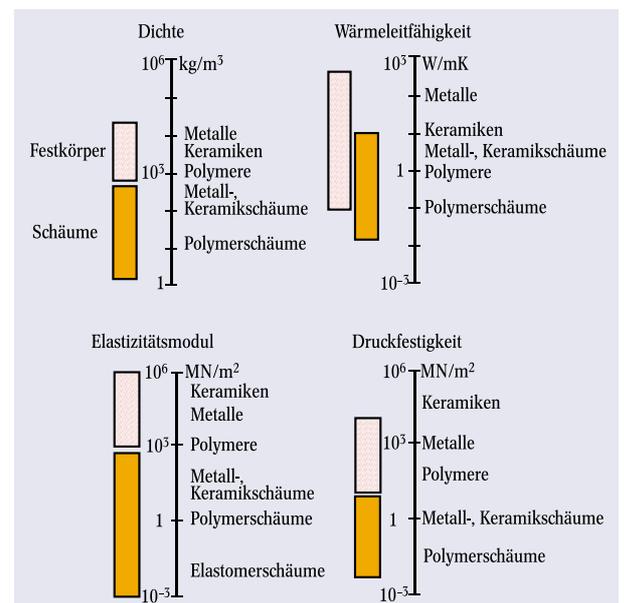


Abb. 3: Geschäumte Materialien erweitern den Wertebereich physikalischer Größen im Vergleich zu homogenen Festkörpern (nach [13]).

Im Folgenden spielen vor allem die mechanischen Eigenschaften von zellulären Polymeren eine Rolle. Die Berechnung der mechanischen Kenngrößen, insbesondere des Elastizitätsmoduls, ist dabei nicht trivial und wurde bereits in einem früheren Beitrag in diesem Journal über natürliche zelluläre Materialien besprochen [16]. Für isotrope Schäume mit offenen Hohlräumen skaliert der Elastizitätsmodul E des zellulären Materials wie $E_0(\rho_0/\rho)^2$, wobei E_0 und ρ_0/ρ der Elastizitätsmodul des nicht geschäumten Materials und die relative Dichte des Schaums sind [13]. Für extrem anisotrope Schäume mit geschlossenen Zellen wie in Abb. 4 ist es schwierig, einfache Skalengesetze zu formulieren. Für Schäume mit offenen Zellen gelingt dies leichter (siehe Infokasten „Mechanische Eigenschaften ...“). Die mechanischen Eigenschaften sind, wie die Struktur selbst, hochgradig anisotrop, das Polymer ist sehr weich in der Dickenrichtung, während es in Längs- oder Querrichtung sehr viel fester ist. Wie Experimente gezeigt haben, sind die Elastizitätsmoduln in Dickenrichtung gegenüber denen in Längs- oder Querrichtung des Schaums aus Abb. 4 um mehr als zwei Größenordnungen kleiner [17]. Anschaulich lässt sich die Weichheit der Struktur so verstehen, dass bei mechanischer Beanspruchung in Dickenrichtung im Wesentlichen nur das (im Verhältnis zum Polymer) „weiche“ Gas in den Hohlräumen komprimiert wird.

Mikroplasma zur internen Aufladung zellulärer Polymere

Der wesentliche Mechanismus, der zu Ferroelektrizität in Materialien führen kann, ist die nichtsymmetrische Verschiebung geladener Teilchen in der Einheitszelle des Materials [6, 7]. Die für Sensoren und Aktoren am besten geeigneten zellulären Materialien sind nicht oder nur schwach polar, so dass ohne weiteres Zutun keine geladenen Teilchen zur Verfügung stehen, die dauerhaft verschoben werden können. Dies ist wohl einer der Gründe dafür, dass man Schäume erst in jüngster Zeit als Modellsysteme untersucht, die Analogien zu Ferroelektrika aufweisen. Der Mechanismus, der zur internen Aufladung der Hohlräume im zellulären Polymer genutzt wird, ist jedoch schon seit langem bekannt; in der Literatur lassen sich Arbeiten zu so genannten dielektrisch behinderten oder stillen Entladungen bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts zu Werner von Siemens zurückverfolgen [18].

Stille Entladungen sind durch einen Entladungsspalt charakterisiert, der von den Elektroden durch isolierende Schichten getrennt ist (Abb. 5) [19]. Durch Anlegen einer Spannung an die Anordnung kann das elektrische Feld im Luftspalt so groß werden, dass ein elektrischer Durchbruch im Gas einsetzt. Als „Zünder“ für den Durchbruch muss das Gas im Spalt vorionisiert sein, etwa durch kosmische Strahlung oder natürliche Radioaktivität. So entstehen freie Elektronen und Ionen, die im elektrischen Feld des Spaltes beschleunigt werden und weitere Atome oder Moleküle im Gas ionisieren

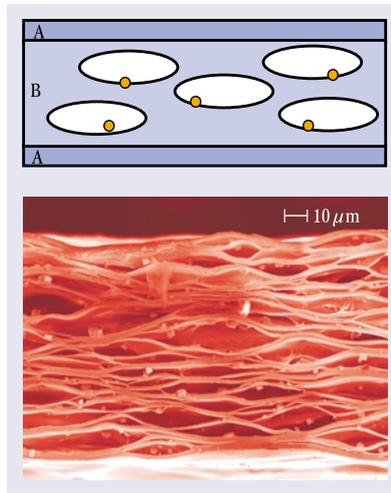


Abb. 4: Ein zelluläres Polymer mit flachen, linienförmigen Hohlräumen (unten) lässt sich erzeugen, indem man eine ABA-Struktur aus nicht gefülltem (A) und aus mit anorganischen Partikeln gefülltem (B) Polymer (oben) schnell auf ein mehrfaches der ursprünglichen Länge verstreckt. (Quelle: VTT)

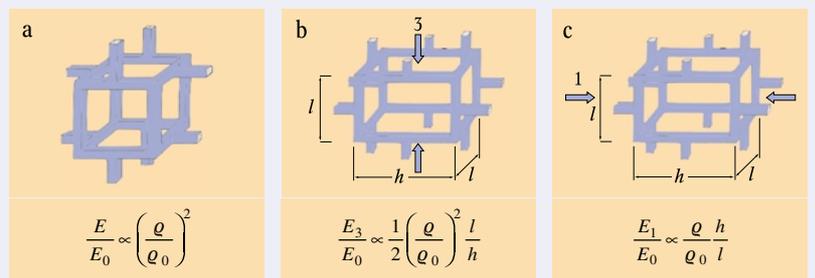
können. Der Strom im Gas fließt in Form kurzer, selbstlöschender Pulse, die einen Ladungstransfer im Spalt bewirken. Die Selbstlöschung ist eine Konsequenz der dielektrischen Schichten, die durch den Durchbruch aufgeladen werden. Unmittelbar nach diesem wird das Feld $E = E_b + E_{sc}$ durch das Feld der Ladungsschichten E_{sc} abgeschwächt, während unmittelbar vor dem Durchbruch das Feld im Spalt durch das Feld der Ladungsschichten verstärkt wird, was den neuerlichen Durchbruch begünstigt (Abb. 5). Dieser dauert in der Regel nur einige wenige ns; das während des Durchbruchs erzeugte Plasma ist deshalb in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand, die Elektronen sind „heiß“, die Ionen bleiben dagegen aufgrund ihrer sehr großen Masse im Wesentlichen auf Umgebungstemperatur.

Mikroplasma spielen in zellulären Polymeren die zentrale Rolle bei der internen Aufladung. Die stillen Entladungen in den Hohlräumen zellulärer Polymere lassen sich dabei durch die Lichtemission zweifelsfrei nachweisen. Das Plasmavolumen in den Entladungen ist durch die Hohlraumdimension begrenzt und daher typischerweise kleiner als 0,1 Nanoliter pro Hohlraum. Um Mikroplasmaentladungen mit bloßem Auge wahrnehmen zu können, ist es daher erforderlich, den Schaum mit Wechselspannung bei genügend hohen Frequenzen zu betreiben. Pro Halbwelle werden dabei kurze Entladungspulse in den Hohlräumen gezündet (vgl. Abb. 5), so dass für das Auge eine kontinuierliche Lichtemission erscheint. Abbildung 1 demonstriert in Aufsicht die Lichtemission aus einer ca. 1 cm² großen Fläche des Schaums aus Abb. 4, die mit transparenten Indiumzinnoxid-Elektroden versehen wurde [8]. Mit stillen Entladungen lassen sich nicht nur die Hohlräume intern

Mechanische Eigenschaften zellulärer Materialien

Von einem genaueren Verständnis der mechanischen Eigenschaften stark anisotroper, zellulärer Materialien ist man noch sehr weit entfernt. Am einfachsten kann die mechanische Anisotropie nach Gibson und Ashby [10] an zellulären Materialien mit offenen Poren veranschaulicht werden. Bei einem isotropen Schaum gilt für den Elastizitätsmodul das Skalenverhalten $E/E_0 \approx (\rho/\rho_0)^2$, wobei E_0 der Elastizitätsmodul des Ausgangsmaterials ist

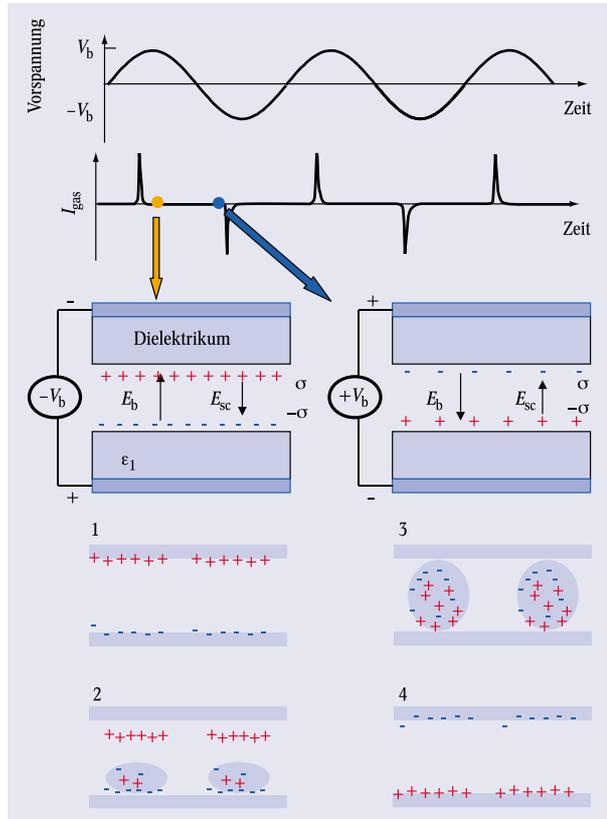
und ρ/ρ_0 die relative Dichte bezeichnet. Für stark anisotrope Schäume mit $h \gg l$ gilt für das Verhältnis der Elastizitätsmodule in der 1- und 3-Richtung $E_1/E_3 \propto 2(h/l)^2$, d. h. schon bei einem Dicken-Längenverhältnis von $h/l = 10$ sind die Elastizitätsmoduln um einen Faktor 200 verschieden. Schäume mit geschlossenen Zellen sind sehr viel komplizierter in der Betrachtung, die Grundzüge der Überlegungen bleiben jedoch erhalten.



aufladen, sondern auch die Porenverteilung im Polymer unmittelbar abbilden.

Obwohl die interne Aufladung durch die Lichtemission aus den Hohlräumen bereits zweifelsfrei demonstriert ist, wäre ein direkter experimenteller Nachweis der Ladungen im Schaum wünschenswert. Damit könnte man z. B. feststellen, ob wirklich alle Hohlräume intern geladen sind. Ein direkter Nachweis von Ladungsschichten gelingt in dielektrischen Materialien mit der Rasterelektronenmikroskopie [20]. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Sekundärelektronenemission von der Flächenladung der zu untersuchenden Oberfläche abhängt. Rasterelektronenmikroskopieaufnah-

Abb. 5: Bei einer „stillen“ Entladung ist der Entladungsspalt durch isolierende Schichten von den Elektroden getrennt. Elektrische Durchbrüche im Spalt machen sich durch kurze, selbstlöschende Strompulse bemerkbar, die einen Ladungstransfer im Spalt bewirken. Unten ist zu sehen, wie sich die Verteilung der Ladung von der Initiierung des Durchbruchs (1 und 2) über die Ladungslawine (3) zum Endzustand nach dem Durchbruch (4) entwickelt. (nach [19])



men schräg aufgeschnittener, geladener Schaumfolien machen in der Tat die Aufladung der Schäume direkt sichtbar [20]. Abbildung 6a zeigt als Beispiel zunächst den Nachweis einer dünnen, negativen Ladungsschicht in einer Teflonfolie, die mit Elektronenstrahlen aufgeladen wurde. Die negative Ladungsschicht im Inneren der Folie ist als heller Streifen deutlich hervorgehoben. Ebenso kann man in schräg geschnittenen, intern geladenen Schaumfolien die negativen Ladungsschichten in den Hohlräumen erkennen (Abb. 6b).

Piezelektrizität in zellulären Polymeren

Intern geladene Schäume sind vor allem für elektro-mechanische Sensoren und Aktoren interessant, da sie mechanische Energie in elektrische Energie und umgekehrt wandeln können. Es ist sogar so, dass weiche Materie Modellbeispiele liefert, die z. B. dem einfachsten, bereits von den Gebrütern Pierre und Paul Jacques Curie entwickelten mikroskopischen Modell der Piezelektrizität sehr nahe kommen (siehe Infokasten „Piezelektrizität“). Das piezelektrische Material wird im einfachsten Fall durch geladene Teilchen beschrieben, die mit Federn unterschiedlicher Federkonstante gekoppelt sind. In ferroelektrischen Polymeren, wie z. B. Polyvinylidenfluorid, kommen die verschiedenen Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Ketten zustande, in zellulären Polymeren aufgrund der unterschiedlichen elastischen Eigenschaften des Gases im Hohlraum und des Polymers. Interessanterweise führt dies dazu, dass die piezelektrischen Konstanten in den beiden Polymersystemen unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Bedeutsam sind piezelektrische Schäume vor allem deshalb, weil sie piezelektrische Koeffizienten im Bereich 100–1000 pC/N aufweisen, die durchaus mit keramischen Materialien konkurrieren können [2]. Diese großen Effekte sind eine direkte Konsequenz der Weichheit der Schäume, da die „Makrodipole“ in den Hohlräumen durch mechanische Kräfte sehr stark verformbar sind.

Messungen der dielektrischen Funktion der Schäume haben gezeigt, dass sich geladene zelluläre Materia-

Piezelektrizität

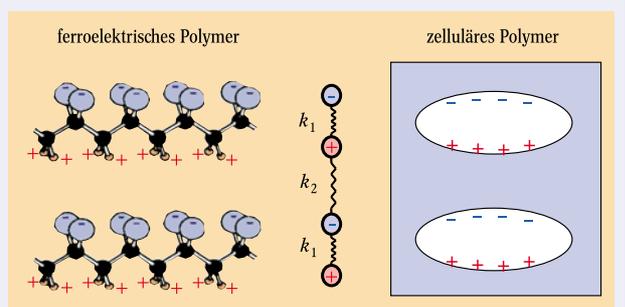
Piezelektrizität beschreibt die Kopplung elektrischer (Verschiebung D_i , elektrisches Feld E_i) und mechanischer Größen (Verzerrung S_{jk} , mechanische Spannung T_{ijk}). Der piezelektrische Effekt wird daher durch einen Tensor dritter Stufe beschrieben, der z. B. definiert ist als $d_{ijk} = \partial D_i / \partial T_{jk} = \partial S_{jk} / \partial E_i$. Der erste Term (in C/N) beschreibt den direkten, der zweite Term (in m/V) den inversen piezelektrischen Effekt. Dass direkter und inverser piezelektrischer Effekt gleich sind, ist eine Folge der Maxwell-Relationen der Thermodynamik. Das einfachste mikroskopische Modell zur Piezelektrizität geht bereits auf die Entdecker, die Gebrüder Curie zurück. Dabei wird der piezelektrische

Festkörper durch geladene Teilchen modelliert, die durch Federn mit unterschiedlichen Federkonstanten k_1 und k_2 verbunden sind. Die Symmetriebrechung der Anordnung ist offensichtlich, und die piezelektrische Konstante $e = \partial T / \partial E = \partial D / \partial S$ ergibt sich zu

$$e = \frac{nq}{2} \frac{k_2 - k_1}{k_2 + k_1} a.$$

Hierbei ist n die Ladungsdichte pro Einheitsvolumen, q der Betrag der effektiven Ladungen der Dipole im Material und a die Länge der Einheitszelle.

Interessanterweise stellen gerade organische Polymere Modellsysteme dar, bei denen sich die unterschiedlichen Federkonstanten leicht veranschaulichen lassen. Bei-



spiele sind das ferroelektrische Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) mit der Wiederholeinheit $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ (links) und intern geladene, zelluläre Polymere (rechts in der Abb.) [22].

In PVDF ist die Feder k_1 stark (kovalente Bindungen innerhalb der Kette), und die Feder k_2 schwach (Van der Waals-Bindungen zwischen den Ketten). Der piezelektrische Koeffizient ist nega-

tiv, er rührt hauptsächlich von der geänderten Dipoldichte im Material her.

In zellulären Polymeren ist die Stärke der Kraftkonstanten vertauscht, der piezelektrische Koeffizient ist, wie auch in Kristallen, positiv. Dieser Fall wird als intrinsische Piezelektrizität bezeichnet, da im Wesentlichen die Dipole verformt werden.

lien auch dynamisch wie „klassische“ Piezoelektrika verhalten [21]. Legt man an einen Kondensator, der mit einem piezoelektrischen Material gefüllt ist, eine Wechselfspannung an, wird dieser über den inversen piezoelektrischen Effekt zu mechanischen Schwingungen angeregt. Bei einem Kondensator, dessen Länge, Breite und Dicke sich stark unterscheiden, beobachtet man mechanische Resonanzen, wenn jeweils entweder die Länge, die Breite oder die Dicke einer halben akustischen Wellenlänge entspricht („length“ (LE), „width“ (WE) und „thickness extension“ (TE)-Moden); dies lässt sich durchaus in Analogie zu Schwingungen in Orgelpfeifen verstehen. Auf Grund der Kopplung von elektrischen und mechanischen Variablen machen sich die mechanischen Schwingungen wegen des direkten piezoelektrischen Effektes als Resonanzen in der dielektrischen Funktion bemerkbar. Trotz der großen akustischen Dämpfung von Schäumen wurden solche Resonanzen gefunden (Abb. 7). Das Interessante an diesen Experimenten ist, dass man neben elektrischen auch rein mechanische und akustische Kenngrößen, wie z. B. Elastizitätsmodul und Schallgeschwindigkeit, aus rein elektrischen Messungen gewinnen kann. In einem isotropen elastischen Material wäre das Verhältnis der Längen- und Dickenresonanzfrequenzen gleich dem Verhältnis aus Probenlänge und -dicke. Abbildung 7 zeigt, dass das Verhältnis zwischen der Längenresonanz bei ca. 10 kHz und der Dickenresonanz bei 600 kHz einen Faktor 60 ausmacht, während das Verhältnis von Länge zu Dicke mehr als einen Faktor 1400 beträgt. Dieser große Unterschied ist auf die starke Anisotropie in den elastischen Eigenschaften des zellulären Polymers zurückzuführen.

Analogien zu Ferroelektrika

In Ferroelektrika ist die Punktsymmetrie des Kristallgitters auf der Ebene der Einheitszelle gebrochen. Im ferroelektrischen Polymer PVDF ist z. B. die Einheitszelle durch die ausgerichteten Dipole nicht mehr spiegelsymmetrisch. Die Symmetriebrechung erfolgt dabei auf der Ebene der Einheitszelle, d. h. bei PVDF auf einer Skala von $0,858 \times 0,49 \times 0,256 \text{ nm}^3$. In zellulären Polymeren wird die Spiegelsymmetrie dagegen durch die gegensätzliche Aufladung der oberen und der unteren Seite der Hohlräume gebrochen. Das kleinste Element für die Symmetriebrechung ist daher nicht etwa die Einheitszelle des Polymers, sondern der „makroskopische“ Hohlraum mit typischen Dimensionen von $100 \times 100 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^3$. Die Symmetrie wird im zellulären Polymer also in einem Element gebrochen, dessen Volumen um einen Faktor 10^{15} größer ist als die Einheitszelle im ferroelektrischen Material. Dass es trotz dieser Unterschiede in den beiden Systemen weitreichende Analogien gibt, zeigte bereits Abb. 2.

Mit Hystereseschleifen ist bei Ferroelektrika üblicherweise der Zusammenhang zwischen Polarisation P oder dielektrischer Verschiebung D und elektrischem Feld E gemeint. Andere physikalische Größen, die an die Polarisation koppeln, wie z. B. die Piezoelektrizität, zeigen daher ebenfalls Hystereseschleifen, wie Abb. 8 in idealisierter Form für die dielektrische Verschiebung D und die mechanische Verzerrung S als Funktion des elektrischen Feldes zeigt. Die linearen Abhängigkeiten in der $S(E)$ -Schleife bei kleiner Feldstärke beschreiben den inversen piezoelektrischen Effekt. Auch in der dielektrischen Verschiebung und in der Änderung der Probendicke liefern zelluläre Polymere Hystereseschleifen (Abb. 9). Die Betrachtung von Analogien in solch unterschiedlichen Materialien steht erst am Anfang, sie bietet jedoch eine „Spielwiese“ für weitere grundlegende Untersuchungen.

Anwendungen geladener zellulärer Polymere

Da sich intern geladene, zelluläre Polymere einfach und kostengünstig in großen Flächen herstellen lassen, haben sie ein großes Anwendungspotenzial. Demonstriert wurden z. B. „intelligente“ Fußböden, die erkennen können, ob sich Personen im Zimmer aufhalten. In der Schallerzeugung wären ultraflache Lautsprecher – auch für die aktive Lärmunterdrückung – möglich. Zum

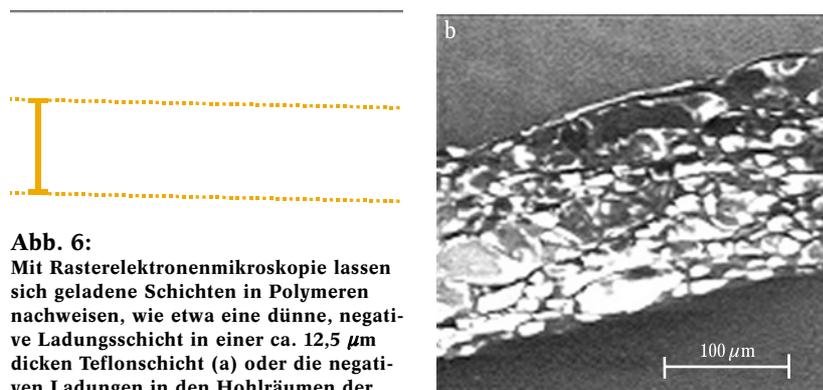


Abb. 6: Mit Rasterelektronenmikroskopie lassen sich geladene Schichten in Polymeren nachweisen, wie etwa eine dünne, negative Ladungsschicht in einer ca. 12,5 µm dicken Teflonschicht (a) oder die negativen Ladungen in den Hohlräumen der zellulären Polymere (b) (nach [20]).

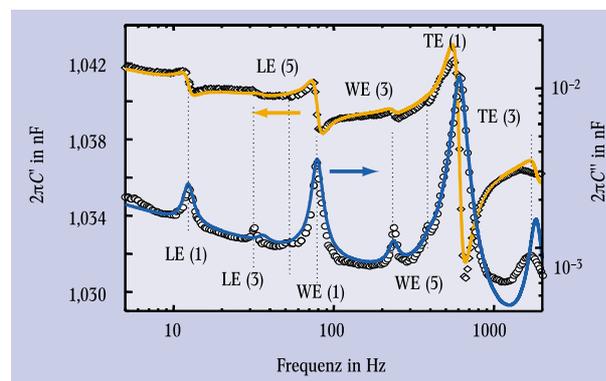


Abb. 7: Piezoelektrische Resonanzen im Real- (orange) und Imaginärteil (blau) der dielektrischen Funktion zellulärer Polymere. Als Probe diente ein Streifen von 10 cm Länge, 1 cm Breite und 70 µm Dicke. Neben den Grundmoden kann man höhere Harmonische in den Längen- (L von „length“), Breiten- (W von „width“) und Dickenresonanzen (T von „thickness“) erkennen (nach [21]).

Schallnachweis können zelluläre Polymere als papierdünne Mikrophone dienen. Darüber hinaus könnte Erzeugung und Nachweis luftgestützten Ultraschalls für die zerstörungsfreie Materialprüfung interessant sein.

Gibt es nun eigentlich auch Nachteile bei diesen Materialien, die weiteren Forschungsbedarf erfordern? Hier muss vor allem die derzeit noch nicht befriedigende thermische Stabilität der internen Aufladung in zellulärem Polypropylen genannt werden, das sich bereits bei Temperaturen über 60 °C entlädt. Abhilfe versprechen eine Reihe von Polymeren, die derzeit intensiv auf ihre Eignung zum Schäumen, zur stabilen internen Aufladung und auf ihre elektromechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Ausblick

Die ungewöhnlichen, zellulären Materialien bieten noch sehr viel Raum für grundlegende Forschungen. Dies beginnt bereits bei den mechanischen Eigenschaften der Schäume; es ist nicht bekannt, ob es für diese funktionellen Schäume eine optimale Zellenstruktur gibt, ebenso wenig weiß man, wie die Zellenstruktur den piezoelektrischen Tensor beeinflusst. Auch im Bereich der internen Aufladung gibt es eine Vielzahl

offener Fragen, so ist z. B. derzeit völlig unklar, wie klein die Zellen sein dürfen, damit sie durch Mikroplasma aufgeladen werden können. Der weitere Ausbau der Analogien zu Ferroelektrika, insbesondere im Bereich der optischen Eigenschaften, verspricht schließlich eine Vertiefung des Verständnisses der Physik elektrisch aktiver, zellulärer Materialien.

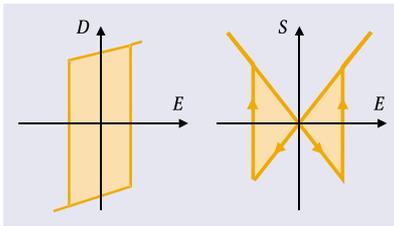


Abb. 8: Hysteresen in der dielektrischen Verschiebung D und in der mechanischen Verzerrung S in ferroelektrischen Materialien.

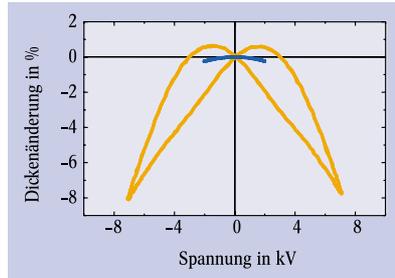
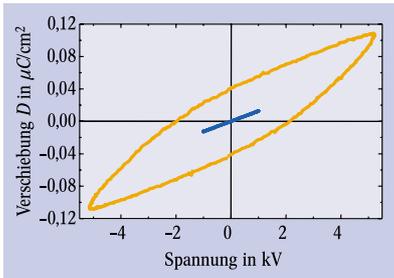


Abb. 9: Analogien zwischen zellulären Polymeren und Ferroelektrika zeigen sich nicht nur in der dielektrischen Hystereseschleife, sondern auch in der spannungsabhängigen Änderung der Probendicke, verursacht durch den inversen piezoelektrischen Effekt. Unterhalb der Schwelle für Durchbrüche im Luftspalt findet man

eine rein kapazitive Antwort (links) und eine elektrostriktive Dickenänderung, die quadratisch in der Spannung ist (rechts, blaue Kurven). Oberhalb der Schwelle zeigen sich sowohl in der dielektrischen Verschiebung als auch in der Dickenänderung der Probe ausgeprägte Hystereseschleifen (orange Kurven). (nach [22])

Weiterhin können thermisch und zeitlich stabile Schäume – wie bereits erwähnt – breite Anwendungen in elektromechanischen Sensoren und Aktoren finden. In diesem Sinn lassen sich die Arbeiten auf diesem Gebiet als anwendungsorientierte Grundlagenforschung bezeichnen. Darüber hinaus bietet das Gebiet der weichen, elektromechanischen Materie eine Reihe weiterer aufregender Ergebnisse an leitfähigen Polymeren, Elastomeren, flüssigkristallinen Polymeren und Terpolymeren mit relaxor-ferroelektrischem Verhalten, über die hier nicht berichtet werden konnte.

Danksagung

Unser besonderer Dank gilt allen über die Jahre an den Projekten beteiligten Mitarbeitern und Kooperationspartnern, insbesondere R. Schwödiauer, M. Lindner, J. Leonhartsberger, H. Salhofer, M. Dansachmüller, H. Hoislbauer, G. S. Neugschwandtner und K. Schratlbauer (Uni Linz); A. Mellinger, M. Wegener, W. Wirges und R. Gerhard-Multhaupt (Uni Potsdam); R. Kressmann, J. Hillenbrand und G. M. Sessler (TU Darmstadt); J. Leikkala, M. Paajanen und J. Raukola (VTT, Tampere, Finnland). Unsere Arbeiten werden vor allem durch FWF und EU gefördert.

Literatur

- [1] D. Klempner, K. C. Frisch (Hrsg.), Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser, München (1991)
- [2] Einen Überblick gibt z. B. R. Gerhard-Multhaupt, IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. **9**, 850 (2002)

- [3] R. Hippler et al. (Hrsg.), Low Temperature Plasma Physics, Fundamental Aspects and Applications, Wiley-VCH, Berlin (2001)
- [4] S.-J. Park et al., IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 387 (2002)
- [5] I. Brauer et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 4104 (2000)
- [6] J. F. Scott, Ferroelectric Memories (Springer Series in Advanced Microelectronics, Vol. 3), Springer, Berlin (2000)
- [7] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford University Press, Oxford (2001)
- [8] M. Lindner et al., J. Appl. Phys. **91**, 5283 (2002)
- [9] G. S. Neugschwandtner et al., Appl. Phys. A **70**, 1 (2000)
- [10] W. Künstler et al., Appl. Phys. A **70**, 5 (2000)
- [11] A. Mellinger et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 1852 (2001)
- [12] Details finden sich auf der Homepage des EU-Konsortiums „Durasmart“ <http://www.vtt.fi/virtual/durasmart/>.
- [13] L. J. Gibson, M. F. Ashby, Cellular solids, structure and properties, Cambridge University Press (1997)
- [14] A. Savolainen, K. Kirjavainen, J. Macromol. Sci. Chem. A **26**, 583 (1989)
- [15] J. Raukola, N. Kuusinen, M. Paajanen, Proc. Internat. Symp. on Electrets, ISE **11**, 195 (2002)
- [16] P. Fratzl, Physik Journal, Mai 2002, S. 49
- [17] G. S. Neugschwandtner et al., J. Appl. Phys. **89**, 4503 (2001)
- [18] W. Siemens, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. **102**, 66 (1857)
- [19] W. Breazeal, K. M. Flynn, E. G. Gwinn, Phys. Rev. E **52**, 1503 (1995)
- [20] J. Hillenbrand, G. M. Sessler, Annual Report CEIDP, IEEE Service Center, 161 (2000)
- [21] G. S. Neugschwandtner et al., Appl. Phys. Lett. **77**, 3827 (2000)
- [22] M. Lindner et al., IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., im Druck
- [23] S. Bauer et al., Proc. CSC **4**, Le Vide, 124 (2001)

Die Autoren



Simona Bauer-Gogonea studierte Physik in Bukarest (Rumänien) und promovierte nach Aufenthalt in Karlsruhe und Darmstadt 1995 an der TU Berlin. Danach leitete sie die Arbeitsgruppe Polymere am Heinrich-Hertz-Institut für Nachrichtentechnik in Berlin. Seit 1997 arbeitet sie als Vertrags-Assistentin am Institut für Experimentalphysik der Johannes Kepler Universität in Linz über

die dielektrischen Eigenschaften organischer und keramischer Funktionsmaterialien. **Siegfried Bauer** studierte Physik in Karlsruhe und promovierte dort 1990. Anschließend ging er an das Heinrich-Hertz-Institut. Nach Aufenthalt an der Ecole Polytechnique in Montreal, Kanada, und am National Institute of Standards and Technology in Gaithersburgh, USA, habilitierte er sich 1996 an der Universität Potsdam. Seit 1997 ist er Professor an der Uni Linz und seit Dezember 2002 Leiter der Abteilung Physik weicher Materie. Die Autoren des Beitrages sind seit 12 Jahren ein Paar und auch durch gemeinsame wissenschaftliche Interessen verbunden. Ihre anderen Leidenschaften umfassen umfangreiche Comic- und „Dampfradio“-Sammlungen, seit kurzem ist allerdings ihre kleine Tochter in den Lebensmittelpunkt gerückt.

