

Piezoelektrische flüssigkristalline Elastomere

Von J. H. Wendorff*

Im Jahr 1880 machten *Paul Jacques* und *Pierre Curie*^[1] die Entdeckung, daß auf der Oberfläche bestimmter Materialien Ladungen auftreten können, wenn die Stoffe mechanisch beansprucht werden. Sie nannten diesen Effekt *Piezoelektrizität*. Mit diesem Ausdruck wird auch das inverse Verhalten beschrieben: das Auftreten von mechanischen Deformationen, verursacht durch elektrische Felder. Quarz ist ein typisches Beispiel für solche Materialien. Später entdeckte man, daß bestimmte Keramiken gewaltige piezoelektrische Effekte zeigen können^[2]. Für diese Keramiken gibt es inzwischen sehr viele Anwendungen: Sensoren, elektro-mechanische und elektro-akustische Wandler sowie Stellglieder (z. B. im Rastertunnelelektronenmikroskop) sind einige Beispiele. Solche piezoelektrischen Materialien weisen jedoch eine ganze Reihe von Nachteilen auf, so z. B. eine hohe Sprödigkeit. Dies macht den Umgang mit ihnen und auch die Formgebung schwierig; ferner sind ihre Dielektrizitätskonstanten und Dichten meist ungünstig hoch.

Die Beobachtung von *Kawai* 1969^[3], daß teilkristallines Polyvinylidenfluorid (PVDF) piezoelektrische Effekte zeigt, die um Größenordnungen über denen anderer damals bekannter Polymere liegen, stellte daher einen sehr großen Fortschritt dar. Sie führte zur Verwendung solcher Polymere als piezoelektrisches Material für sehr unterschiedliche Anwendungen und darüber hinaus zu einer überaus großen Zahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten zur Natur des piezoelektrischen Effekts sowie zur Entwicklung anderer Polymere mit ähnlich hohen oder sogar höheren piezoelektrischen Effekten.

Wesentliche Vorteile der piezoelektrischen Polymere sind die einfache Herstellung piezoelektrischer Elemente nahezu jeder Form, z. B. dünner Filme bis $d < 1 \mu\text{m}$, die guten mechanischen Eigenschaften, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Feuchtigkeit und vielen organischen Lösungsmitteln sowie die relativ niedrigen Dielektrizitätskonstanten und Dichten. PVDF und davon abgeleitete Copolymere werden heute in elektro-akustischen und elektro-mechanischen Wandlern wegen ihrer geringen Impedanz, ihrer breitbandigen Übertragungscharakteristik und der geringen Masse der aktiven Elemente mit großem Vorteil verwendet. Mikrophone, Lautsprecher, Stellglieder für Roboter, Sensoren für medizinische und biomedizinische Anwendungen, Medien für die Informationsspeicherung – die Zahl der Anwendungen von piezoelektrischen Polymeren ist in der Tat sehr groß.

Die Zahl der Anwendungen könnte aber noch wesentlich größer sein, wenn piezoelektrische Polymere mit einem breiten Spektrum an mechanischen, dielektrischen und optischen Eigenschaften zur Verfügung ständen. Die Entdeckung von *Kawai* und die sich daran anschließenden Untersuchungen haben jedoch nicht – wie eigentlich zu erwarten war – neuartige, vielversprechende Zugänge zu Polymeren mit großen piezoelektrischen Effekten eröffnet. Der Grund hierfür ist relativ einfach: unabdingbar für das Auftreten des piezoelektrischen Effekts ist die Abwesenheit eines Inver-

sionszentrum im Material. Aber selbst heute, im Zeitalter des computergestützten Molecular Modeling, ist es noch nahezu unmöglich, Polymere gezielt so zu entwerfen, daß ihre Kristallstruktur kein Inversionszentrum aufweist.

Es scheint jedoch so, als ob sich nun ein wesentlicher Durchbruch in diesem Bereich anbahnte, der den Weg zu neuen Klassen piezoelektrischer Polymere eröffnet^[4–8]. Der bedeutende Fortschritt ist gleichermaßen das Verdienst von Theoretikern wie von Experimentatoren. Als Konzept liegt ihm eine geeignete Kombination von Netzwerkeigenschaften und Eigenschaften, die charakteristisch für gewisse flüssigkristalline Phasen sind, zugrunde.

Wie bereits erwähnt, ist die Abwesenheit eines Inversionszentrums eine unabdingbare Voraussetzung für das Auftreten von piezoelektrischen Effekten. Die cholesterische Phase, deren Struktur lokal der einer nematischen Phase entspricht, deren Direktor jedoch eine helixartige Form hat (Abb. 1 a), weist kein Inversionszentrum auf. Dies gilt auch für die chirale smektische Phase C* (Abb. 1 b), bei der die

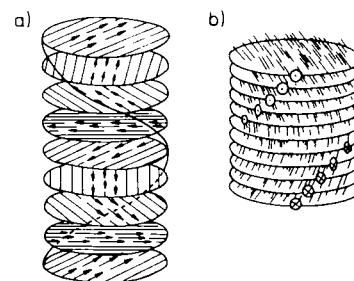


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur der cholesterischen Phase (a) und der chiralen smektischen Phase C* (b).

Moleküle in regelmäßiger Weise in den smektischen Schichten gekippt sind. Allein aus Symmetrieüberlegungen folgt schon, daß solche Phasen piezoelektrische Effekte zeigen müssen. Niedermolekulare Flüssigkristalle, die solche Phasen bilden, sind aber als piezoelektrische Elemente in technischen Anwendungen kaum geeignet.

Eine Lösung scheint jedoch in Sicht. Der erste Schritt hierzu wurde 1981 von *H. Finkelmann* et al. getan^[9], die zeigen konnten, daß man flüssigkristalline Strukturen auch in vernetzten Systemen erhalten kann. Von ihnen und von anderen Arbeitsgruppen^[8] wurden viele flüssigkristalline Elastomere synthetisiert und charakterisiert, unter anderem solche mit cholesterischer Phase und mit einer smektischen Phase C*. Diese Elastomere weisen mechanische Eigenschaften auf, die denen nicht flüssigkristalliner Elastomere in vielem ähnlich sind, so z. B. Dehnbarkeiten bis zu mehreren 100 %.

Der zweite Schritt in Richtung auf neue piezoelektrische Materialien erfolgte kürzlich, als *H. R. Brand* et al.^[4, 5] auf der Basis phänomenologischer Überlegungen – benutzt wurde eine Landau-Ginzburg-Entwicklung der Freien Enthalpie der Elastomere hinsichtlich ihrer Kopplung an externe mechanische und elektrische Felder – zu dem Schluß kamen, daß cholesterische und smektische C*-Elastomere interessante elektro-mechanische, unter anderem besondere piezo-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. H. Wendorff
Deutsches Kunststoff-Institut
Schloßgartenstraße 6, W-6100 Darmstadt

elektrische Eigenschaften aufweisen sollten. Nach ihrer Analyse sollten sich diese aus der Kombination von Netzwerk-inhärenten Eigenschaften mit den Eigenschaften chiraler flüssigkristalliner Phasen ergeben. Eine der Voraussagen ist, daß – wie im Fall niedermolekularer Flüssigkristalle – eine elektrische Polarisierung die Folge einer Deformation (Kompression) der cholesterischen Helix ist. Zusätzlich sollten aber piezoelektrische Effekte auch durch eine Kopplung des Netzwerks an das elektrische Feld verursacht werden, so daß eine Netzwerkdeformation zu einer elektrischen Polarisierung führte und umgekehrt. Weiterhin ist nach dieser Analyse zu erwarten, daß eine elektrische Polarisierung durch sehr unterschiedliche Deformationsmoden (Scherung, Kompression) hervorgerufen werden kann.

In den letzten Monaten – und dies stellt den dritten Schritt in Richtung auf eine neuartige Klasse piezoelektrischer Polymere dar – wurde von H. Finkelmann et al.^[6] und von S. U. Vallerien et al.^[7] experimentell gezeigt, daß die Voraussagen der phänomenologischen Betrachtungen von H. R. Brand et al.^[4, 5] zumindest qualitativ richtig sind. Abbildung 2a zeigt die molekularen Bausteine eines charakteristischen cholesterischen Elastomers und Abbildung 2b den experimentellen Nachweis piezoelektrischer Effekte in solchen Elastomeren.

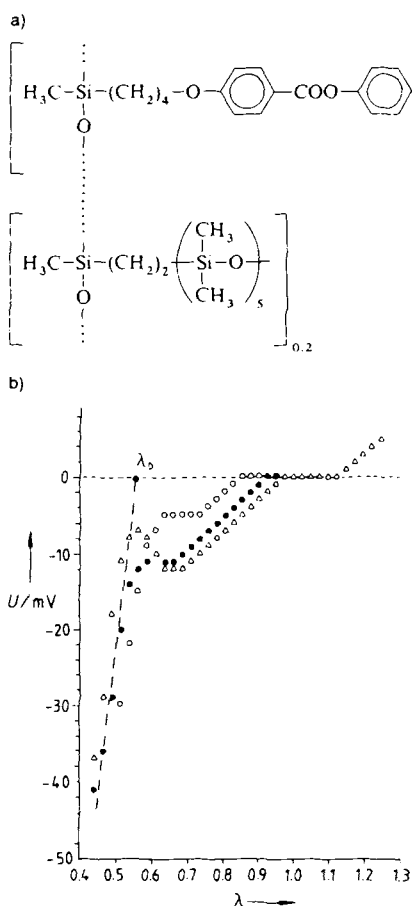


Abb. 2. a) Chemische Struktur eines charakteristischen cholesterischen Elastomers^[6]. b) Abhängigkeit der mechanisch induzierten elektrischen Spannung U von der Deformation λ für unterschiedliche reduzierte Temperaturen $T_{red} = T/T_i$, wobei T_i die Klärtemperatur des flüssigkristallinen Elastomers ist: Δ : $T_{red} = 0.965$; \bullet : $T_{red} = 0.993$; \circ : $T_{red} = 0.997$. Die gestrichelte Linie beschreibt die Extrapolation zu einer „Schwellendeformation“ λ_p .

Worin liegen nun die Vorteile dieser neuen Klasse von piezoelektrischen Polymeren? Zum einen kennt man – basierend auf dem Wissen, das im Bereich niedermolekularer und polymerer Flüssigkristalle gesammelt wurde, – gut definierte Wege zu cholesterischen und smektischen C*-Strukturen in Elastomeren. Zum anderen weiß man von den vielen experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Netzwerken, wie man deren mechanische Eigenschaften modifizieren kann, z. B. über die Netzwerkdicke und die Funktionalität der Verknüpfungsstellen. Damit hat man im Prinzip all das Wissen zur Hand, das erforderlich ist, um die piezoelektrischen Eigenschaften und andere für piezoelektrische Anwendungen relevante Eigenschaften, wie die mechanischen und dielektrischen oder auch die Fabrikationseigenschaften, zu optimieren.

Die einzigartige Kombination der piezoelektrischen Eigenschaften von chiralen flüssigkristallinen Phasen mit den Eigenschaften von Netzwerken führt möglicherweise zu ganz neuartigen elektro-mechanischen Moden und damit Anwendungen. Schließlich gilt nach den theoretischen Analysen^[5], daß diese Elastomere auch pyroelektrische Effekte (Aufreten von Ladungen auf der Oberfläche, verursacht durch eine Temperaturänderung), flexoelektrische Effekte (elektrische Polarisierung durch Veränderungen in der Orientierungsordnung) und schließlich noch Elektrostriktion zeigen sollten. Auch diese Eigenschaften werden sich wohl in geeigneten Anwendungen niederschlagen.

Nach so viel Enthusiasmus ist ein Wort der Vorsicht angebracht. Für die Anwendungen ist es notwendig, daß ein ganzer Satz von Eigenschaften optimiert ist: geringe Impedanz, breitbandige Übertragungscharakteristik und optimale elektro-mechanische Kopplung sind einige Beispiele hierfür. Über diese Eigenschaften wissen wir bei den Elastomeren gegenwärtig so gut wie nichts. Eine weitere Eigenschaft, die erst noch charakterisiert werden muß, ist die Stärke der Kopplung des Netzwerks an das elektrische Feld: eine phänomenologische Theorie kann naturgemäß keine Aussagen zur Stärke von Effekten machen. Wir wissen zudem derzeit nicht, was geschehen wird, wenn wir die Elastomere sehr starken Deformationen unterziehen, obwohl dieser Punkt von H. R. Brand kurz angesprochen wurde. Die wesentliche Aufgabe für die Zukunft wird somit sein, die besonderen piezoelektrischen, aber auch die anderen relevanten Eigenschaften im Detail zu charakterisieren. Hierbei können die theoretischen Arbeiten als Richtschnur dienen.

- [1] J. Curie, P. Curie, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 91 (1890) 294.
- [2] G. M. Sessler (Hrsg.): *Electrets* (Top. Appl. Phys. 33 (1987)).
- [3] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 975.
- [4] H. R. Brand, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 441.
- [5] H. R. Brand, H. Pleiner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 11 (1990) 607.
- [6] W. Meier, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 11 (1990) 599.
- [7] S. U. Vallerien, F. Kremer, E. W. Fischer, H. Kapitza, R. Zentel, H. Poths, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 11 (1990) 593.
- [8] R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mat.* 101 (1989) 1437 (1797); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mat.* 28 (1989) 1407 (1757); *Adv. Mat.* 1989, 321 (455).
- [9] H. Finkelmann, H. J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 317.