

**Charakterisierung von
Ruß-Kautschuk-Mischungen
mittels
dielektrischer Spektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Thomas Lanzl

aus Wald

2001

**Charakterisierung von
Ruß-Kautschuk-Mischungen
mittels
dielektrischer Spektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Thomas Lanzl

aus Wald

2001

Promotionsgesuch eingereicht am: 27. November 2001
Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 2002

Die Arbeit wurde angeleitet von Herrn Prof. Dr. D. Göritz

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. V. Braun
Erstgutachter: Prof. Dr. D. Göritz
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Maier
weiterer Prüfer: Prof. Dr. C. Strunk

Inhalt

1. Einleitung	3
2. Grundlagen	5
2.1. Die dielektrische Funktion	5
2.2. Die dielektrische Funktion eines inhomogenen Dielektrikums	7
2.3. Das Modell von Böttcher und Hsu.....	11
2.4. Die dielektrische Funktion eines geschichteten, inhomogenen Dielektrikums	16
3. Modifikation der üblichen dielektrischen Meßmethode	21
3.1. Stand der Forschung.....	21
3.2. Modifizierte Versuchsanordnung.....	23
3.3. Modellvorstellungen zur modifizierten Meßmethode.....	24
4. Herleitung der Modellfunktion	26
4.1. Verbreiterung der Schicht-Relaxation.....	26
4.2. Zusammenführung von Schicht- und Cluster-Relaxation.....	30
5. Diskussion der Modellfunktion	33
5.1. Variation der Leitfähigkeit der Mischung.....	33
5.2. Variation der Isolierschichtdicke	34
5.3. Logarithmisch aufgetragene Verlustkurven.....	38
6. Experimentelles	40
6.1. Die Morphologie des Füllstoffs Ruß.....	40
6.2. Probenmaterial	41
6.3. Isolierschichten	42
6.4. Meßapparaturen.....	43
6.4.1. High-Precision-LCR-Meter HP 4284A	43
6.4.2. Impedance Analyser HP 4291B.....	44
6.5. Probenpräparation	44
7. Innere Struktur von Ruß-Kautschuk-Mischungen	46
7.1. Messungen an einer Probenserie.....	46
7.1.1. Niedrig gefüllte Mischungen	46

7.1.2. Hoch gefüllte Mischungen	48
7.2. Interpretation der Meßergebnisse	49
7.2.1. Niedrig gefüllte Mischungen.....	49
7.2.2. Entstehung von lokalen Netzwerken.....	50
7.2.3. Der Bereich der Perkolationsschwelle	52
7.2.4. Mischungen oberhalb der Perkolationsschwelle	53
7.3. Ableitung struktureller Modellvorstellungen	54
7.3.1. Auswirkungen der lokalen Netzwerke auf die Position der Perkolationsschwelle.....	54
7.3.2. Modell zur Beschreibung der Kontaktbereiche.....	57
8. Bestimmung der Probenparameter	63
8.1. Auswertung von Meßergebnissen	63
8.1.1. Niedrig gefüllte Mischungen.....	63
8.1.2. Hoch gefüllte Mischungen	65
8.2. Reproduzierbarkeit der Messungen	69
8.2.1. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse mit dem Gerät HP 4291B.....	69
8.2.2. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse mit dem Gerät HP 4284A.....	72
9. Diskussion der Probenparameter	75
9.1. Der statische Grenzfall der Cluster-Relaxation	75
9.1.1. Einführung.....	75
9.1.2. Vergleich zwischen Standardruß und graphitiertem Ruß	78
9.1.3. Vergleich der Standardruße.....	84
9.2. Diskussion der ohmschen Leitfähigkeit	88
9.2.1. Einführung.....	88
9.2.2. Vergleich der Standardruße.....	92
9.2.3. Vergleich zwischen Standardruß und graphitiertem Ruß	95
9.3. Überblick über die übrigen Probenparameter.....	99
9.3.1. Position der Cluster-Relaxation	99
9.3.2. Verbreiterung der Schicht-Relaxation.....	102
10. Zusammenfassung	106
Literaturverzeichnis	109

1. Einleitung

Der Einsatz von gefüllten Elastomeren spielt unter anderem im Fahrzeugbau eine gewichtige Rolle. Neben dem bekanntesten Beispiel, dem Reifen, finden diese Werkstoffe hier vielfach Anwendung als Dämpfungs- und Dichtelemente.

Die maßgeschneiderten Eigenschaften der gefüllten Elastomere resultieren aus der gezielten Auswahl der Kautschukmatrix und der aktiven Füllstoffe. Insbesondere die physikalischen Eigenschaften der Kautschukprodukte werden durch die Zugabe von Füllstoffen entscheidend verbessert. In der Praxis wird dies als Verstärkung bezeichnet. Im einzelnen sind dadurch zum Beispiel, je nach Bedarf, Viskosität, Elastizität, Reißfestigkeit, Abrieb, Nassgriff, Abrollwiderstand und dynamischer Modul gezielt zu beeinflussen.

Als aktive Füllstoffe kommen gegenwärtig Ruße und Silica zum Einsatz. Beide Arten von Füllstoffen besitzen aufgrund ihrer geringen Partikelgröße eine sehr große spezifische Oberfläche, mittels derer sie mit ihrer Umgebung in Wechselwirkung treten. Diese unmittelbare Umgebung besteht sowohl aus weiteren Füllerpartikeln als auch aus Kautschuk. Als mögliche Einflußfaktoren für die verstärkende Wirkung der Füllstoffe sind daher die Wechselwirkung unter den Füllerpartikeln und diejenige der Füllerpartikel zum Kautschuk in Betracht zu ziehen. Weitgehend ungeklärt sind dabei folgende Fragestellungen: Welche chemischen und physikalischen Mechanismen sind die Ursache für diese Wechselwirkungen? Auf welche Art und Weise hängen die physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Mischung, je nach Füllstoffsorte und Kautschuk, von der Stärke dieser beiden Wechselwirkungen ab?

Anhand von bildgebenden Verfahren können Informationen hinsichtlich des hierarchischen Aufbaus der Füllstoffe gewonnen werden. Anzuführen sind hier die Transmissionselektronenmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie, die Lichtmikroskopie sowie die Rastersondenmikroskopie. Damit kann rasch eine qualitative Vorstellung der Füllstoffstruktur gewonnen werden. Repräsentative quantitative Ergebnisse sind nur dann zu erhalten, wenn eine Vielzahl von Bildern ausgewertet wird. Daher sind diese Methoden sehr zeitaufwendig.

Eine Alternative dazu stellen die Streumethoden dar. Durch Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung sind quantitative Informationen hinsichtlich des hierarchischen Aufbaus über einen sehr großen Längenskalenbereich zu erhalten. Dies ist jedoch bisher hauptsächlich auf den Füllstoff Silica beschränkt.

Bei Ruß-Kautschuk-Mischungen weichen die dielektrischen Eigenschaften des Füllers sehr stark von denen des Trägermaterials ab. So liegt die ohmsche Leitfähigkeit von Ruß um etwa 15 Dekaden über derjenigen des Kautschuks. Aufgrund dieser großen Differenz besitzen die dielektrischen Eigenschaften der Mischungen eine sehr starke Abhängigkeit sowohl vom Volumenanteil der Füllerpartikel als auch von deren Verteilung im Kautschuk. Die räumliche Anordnung der Füllerpartikel wird in diesem Rahmen als innerer Aufbau der Mischungen bezeichnet.

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, anhand von dielektrischen Messungen den inneren Aufbau von Ruß-Kautschuk-Mischungen zu charakterisieren. Daraus können Rückschlüsse auf die Stärke der im System enthaltenen Wechselwirkungen gezogen werden. Dies soll zum besseren Verständnis der verstärkenden Wirkung des Füllstoffs Ruß beitragen.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Grundlagen für die dielektrische Spektroskopie an inhomogenen Systemen erläutert. Anschließend wird die von uns vorgenommene Modifikation der Versuchsanordnung beschrieben, und eine Modellvorstellung zur Beschreibung dieses Systems vorgestellt. Danach erfolgt die Herleitung der dazugehörigen Modellfunktion sowie deren Diskussion. Im experimentellen Teil wird exemplarisch für eine Rußsorte gezeigt, wie aus den erhaltenen dielektrischen Spektren Informationen über den inneren Aufbau der Mischungen gewonnen werden können. Abschließend werden die zur Verfügung stehenden Rußsorten anhand von Parametern der Modellfunktion miteinander verglichen.

2. Grundlagen

Ruß-Kautschuk-Mischungen sind ein klassisches Beispiel für inhomogene Dielektrika. Inhomogen heißt in diesem Zusammenhang, daß die beiden Komponenten der Mischung unterschiedliche dielektrische Eigenschaften aufweisen [1]. Im Fall der Ruß-Kautschuk-Mischungen sind leitende Rußpartikel in einer isolierenden Kautschukmatrix verteilt. Aufgrund von Oberflächenpolarisation ist im dielektrischen Spektrum solcher Mischungen eine charakteristische Relaxation zu beobachten. Im folgenden werden Modelle zur Beschreibung dieser Relaxation vorgestellt und ihre Ursache erläutert.

2.1. Die dielektrische Funktion

Bei dielektrischen Experimenten wird üblicherweise die Kapazität eines realen, verlustbehafteten Kondensators in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten elektrischen Wechselfeldes aufgezeichnet. Verlustbehaftet heißt, daß die elektrische Wechselspannung nicht nur einen Verschiebungsstrom, sondern auch einen phasengleichen Wirkstrom erzeugt. Dieser Verluststrom wird im Dielektrikum in Wärme umgesetzt. Dementsprechend wird ein verlustbehafteter Kondensator im Wechselstromkreis durch folgendes Ersatzschaltbild dargestellt [2].

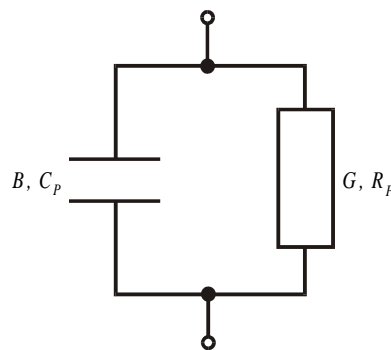


Abb. 2.1: Ersatzschaltbild eines realen Kondensators

Dem Blindleitwert oder der Admittanz B eines Kondensators C_p wird ein Wirkleitwert G , erzeugt von einem Widerstand R_p , parallelgeschaltet. Da sich die Admittanzen B und G bei Parallelschaltung addieren, ergibt sich für die Admittanz des Ersatzschaltbildes:

$$\begin{aligned}
 Y^* &= G + iB \\
 &= \frac{1}{R_p} + i\omega C_p
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Führt man nun andererseits eine komplexe Dielektrizitätskonstante ε^* ein,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon'' \tag{2.2}$$

so läßt sich die Admittanz des Kondensators mit der komplexen Kapazität C^* schreiben als:

$$\begin{aligned}
 Y^* &= i \cdot \omega \cdot C^* \\
 &= i \cdot \omega \cdot (\varepsilon' - i \cdot \varepsilon'') \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \\
 &= \omega \cdot C_0 \cdot (\varepsilon'' + i \cdot \varepsilon') \\
 &= [\omega \cdot C_0 \cdot \varepsilon''] + i \cdot [\omega \cdot C_0 \cdot \varepsilon']
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Hierbei ist A die Fläche der Kondensatorplatten und d die Dicke des Dielektrikums. Der Zusammenhang zwischen der Frequenz f des angelegten Feldes und der Kreisfrequenz ω ist durch $\omega = 2\pi f$ gegeben. Ein Vergleich von Gl. (2.1) mit Gl. (2.3) liefert für Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten folgende Gleichungen:

$$\varepsilon' = \frac{d}{\varepsilon_0 \cdot A} \cdot C_p \tag{2.4}$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2\pi f} \cdot \frac{d}{\varepsilon_0 \cdot A} \cdot \frac{1}{R_p} \tag{2.5}$$

Wie aus Gl. (2.4) hervorgeht, entspricht ε' bis auf einen Vorfaktor dem kapazitiven Element im Ersatzschaltbild und wird deshalb im folgenden als Speicheranteil bezeichnet. Der Imaginärteil ε'' ist proportional zum Verlustleitwert der Probe (siehe Gl. (2.5)); er heißt zukünftig Verlustanteil oder dielektrischer Verlust.

Im Experiment wird die komplexe Admittanz einer Probe bestimmt und mit Hilfe des Ersatzschaltbildes in die Größen C_p und R_p umgerechnet. Wird ein ganzes Spektrum von Frequenzen durchfahren, so erhält man mit den obigen Gleichungen den Speicher- und Verlustanteil als Funktion der Frequenz. Die frequenzabhängige komplexe Funktion $\varepsilon^*(f)$ (siehe Gl. (2.2)) wird zukünftig als dielektrische Funktion bezeichnet.

2.2. Die dielektrische Funktion eines inhomogenen Dielektrikums

Bei Ruß-Kautschuk-Mischungen sind leitende Rußpartikel von unterschiedlicher Form und Größe in einer isolierenden Kautschukmatrix verteilt. Sämtliche Modellsysteme für inhomogene Dielektrika beruhen darauf, die Form der leitenden Inseln durch Rotationsellipsoide anzunähern. Hierbei wird ein charakteristisches Ellipsoid für sämtliche Rußpartikel in der Mischung verwendet. Ein solches Modellsystem ist in der folgenden Skizze schematisch dargestellt:

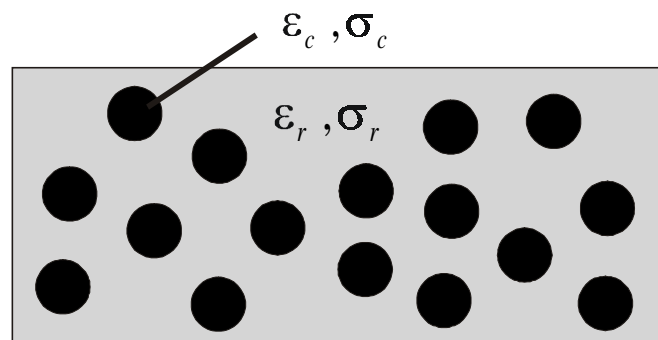


Abb. 2.2: Modellsystem für eine Ruß-Kautschuk-Mischung: r : rubber; c : cluster

Die Inhomogenitäten (siehe Abb. 2.2) – auch Cluster genannt – sind durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_c und die ohmsche Leitfähigkeit σ_c charakterisiert. ϵ_r und σ_r sind die Dielektrizitätskonstante bzw. die Leitfähigkeit der Matrix. Für unser System gilt in guter Näherung, daß $\sigma_r \approx 0$, denn die Leitfähigkeit von reinem Ruß liegt um etwa fünfzehn Dekaden höher als die eines Kautschuks, d. h. $\sigma_r \ll \sigma_c$.

Die klassischen Methoden zur Berechnung der dielektrischen Funktion eines solchen Systems [1,3,4] sind „*mean field*“ Theorien oder Modelle, die von einem effektiven Medium ausgehen. Sie lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen unterteilen:

Die eine Gruppe [3-10] basiert auf der Annahme, daß Ellipsoide willkürlich in einem effektiven Medium verteilt sind. Dieses effektive Medium besitzt die zu berechnenden dielektrischen Eigenschaften der Mischung. Die dispergierten Ellipsoide bestehen bei einigen dieser Modelle nur aus Füllerpartikeln [5-8], bei anderen hingegen aus Füller- und Matrix-Partikeln [9,10].

Die zweite Gruppe [3,4,11-13] geht davon aus, daß die Oberfläche der ellipsoidförmigen Füllerpartikel vollständig von der anderen Komponente bedeckt ist, so daß keine Kontakte zwischen den Füllerpartikeln entstehen können.

In Übereinstimmung mit diesen unterschiedlichen Modellen läßt sich die komplexe dielektrische Funktion für Ruß-Kautschuk-Mischungen (Index M) schreiben als:

$$\varepsilon_M^* = \varepsilon_M^*(\varepsilon_r, \varepsilon_c, \sigma_c, \Phi, A_{ab}) \quad (2.6)$$

Die Funktion ist abhängig von den makroskopischen, dielektrischen Stoffeigenschaften der beiden Komponenten $\varepsilon_r, \varepsilon_c, \sigma_c$ und $\sigma_r \approx 0$ (siehe Abb. 2.2) sowie dem Füllgrad ϕ . Dies ist der Volumenanteil des Rußes an der gesamten Mischung. Hinzu kommt der Depolarisationsfaktor A_{ab} , der mit der Form der Rotationsellipsoide korreliert ist und sich aus dem Verhältnis der beiden Halbachsen errechnet [4]. Hervorzuheben ist, daß die Größe der Füllerpartikel nicht berücksichtigt wird.

Für kleine Füllgrade (genaueres dazu siehe nächstes Kapitel) sagt die Vielzahl der o.g. Theorien voraus, daß die effektive dielektrische Funktion eines solchen Modellsystems (siehe Abb. 2.2) durch eine komplexe Debye-Relaxation beschrieben wird:

$$\varepsilon_M^*(\omega) = \varepsilon_{\infty M} + \frac{\varepsilon_{sM} - \varepsilon_{\infty M}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau_M} = \varepsilon_{\infty M} + \frac{\Delta\varepsilon_M}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau_M} \quad (2.7)$$

Hierbei ist τ_M die charakteristische Relaxationszeit des dielektrischen Übergangs. ε_{sM} und $\varepsilon_{\infty M}$ werden als statischer bzw. hochfrequenter Grenzfall bezeichnet. Die Differenz $\Delta\varepsilon_M = \varepsilon_{sM} - \varepsilon_{\infty M}$ heißt Relaxationsstärke.

Eine Aufspaltung von Gl. (2.7) in Real- und Imaginärteil liefert die beiden Debye-Gleichungen, die den Speicher- und Verlustanteil der Mischung beschreiben.

$$\varepsilon_M'(\omega) = \varepsilon_{\infty M} + \frac{\Delta\varepsilon_M}{1 + \omega^2 \cdot \tau_M^2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_M''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_M \cdot \omega \cdot \tau_M}{1 + \omega^2 \cdot \tau_M^2} \quad (2.9)$$

Abb. 2.3 zeigt Speicher- und Verlustanteil einer Debye-Relaxation in Abhängigkeit vom Logarithmus der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$, wobei f die Frequenz des an die Mischung angelegten elektrischen Wechselfeldes ist. Der Speicheranteil ε_M' zeigt die allgemein bekannte Stufenform, der Verlustanteil ε_M'' hingegen eine Glockenform. Charakterisiert wird der dielektrische

Übergang durch die drei Größen ϵ_{sM} , $\epsilon_{\infty M}$ und τ_M . Diese sind von den in Gl. (2.6.) enthaltenen Parametern der Mischung abhängig.

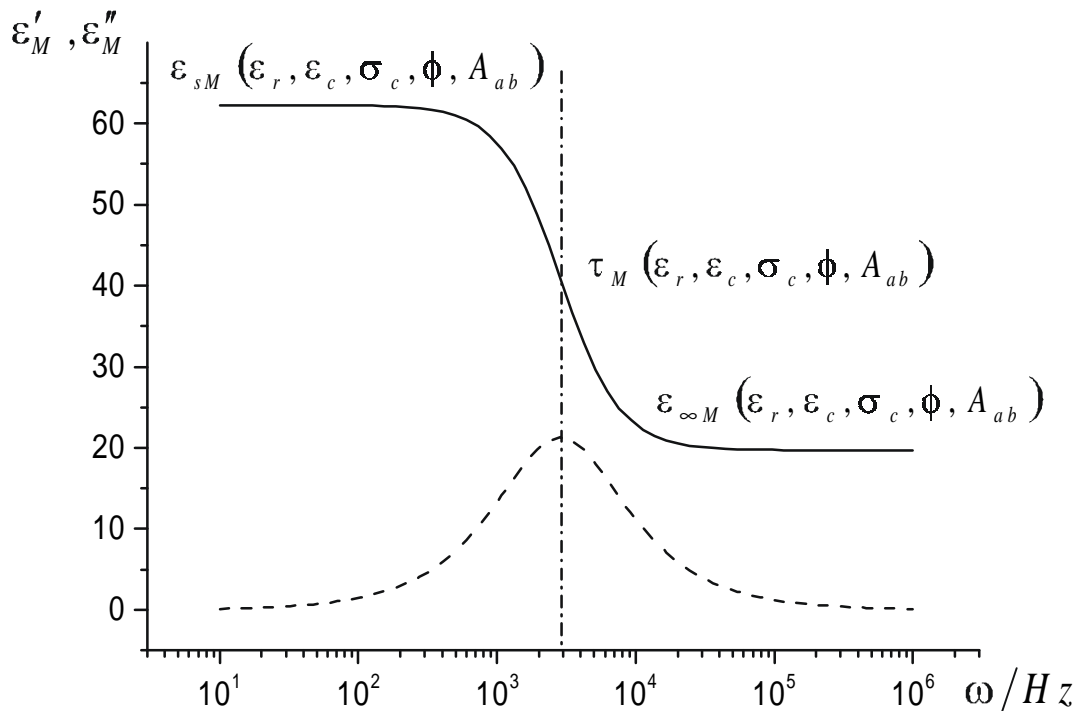


Abb. 2.3: Speicheranteil (—) und Verlustanteil (---) der Mischung logarithmisch gegen die Kreisfrequenz ω aufgetragen

Die Ursache für diesen dielektrischen Übergang soll nun anhand der Ladungsträgerverteilung innerhalb der Inhomogenitäten erklärt werden. In Abb. 2.4 stellen die beiden grauen Ellipsen einen Schnitt durch ellipsoidförmige Inhomogenitäten schematisch dar. Im feldfreien Fall sind darin Ladungsträger unterschiedlichen Vorzeichens homogen verteilt. An diese leitenden Inseln sei nun ein elektrisches Wechselfeld E angelegt. Die beiden nebenstehenden Diagramme deuten die daraus resultierende Auslenkung eines Ladungsträgers als Funktion der Zeit an. Die z -Achse stimmt dabei mit der Feldrichtung überein.

Im hochfrequenten Grenzfall oszillieren die Ladungsträger rasch um ihre Ruhelage. Die Auslenkung ist gering, da die Ladungsträger zu träge sind, während einer Halbperiode des elektrischen Feldes große Strecken zurückzulegen. Demzufolge bleiben die Ladungsträger in den Füllpartikeln homogen verteilt. Somit entsteht in den Inhomogenitäten keine zusätzliche Polarisation durch bewegliche Ladungsträger. Sie liefern folglich in diesem Fall keinen Bei-

trag zur effektiven Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\infty M}$. Bedingt durch die sehr geringen Auslenkungen wird außerdem nahezu keine Energie dissipiert.

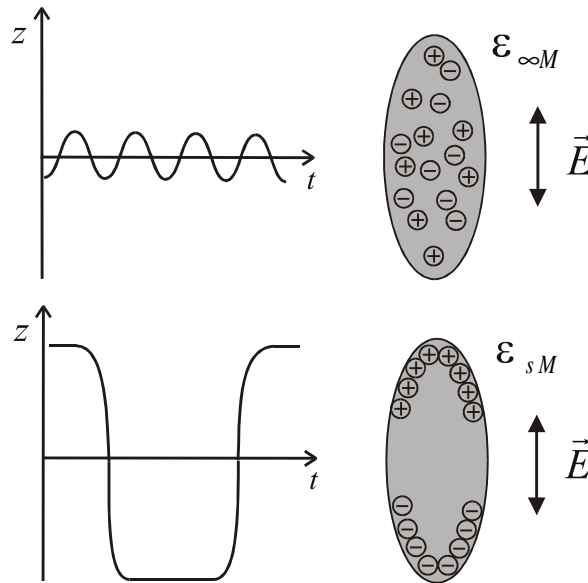


Abb. 2.4: Zeitliche Auslenkung von Ladungsträgern in einer Inhomogenität aufgrund eines elektrischen Feldes

Im niederfrequenten Grenzfall ϵ_{sM} können die Ladungsträger dem Feld folgen. Die Ladungen könnten weit größere Auslenkungen erfahren als die Dimensionen der Inhomogenitäten dies zulassen. Den Großteil einer Halbperiode des Wechselfeldes bleiben sie somit an den Grenzflächen der Inhomogenität hängen. Dies führt zu einer Ladungstrennung und der Entstehung von Oberflächenladungen. Das Feld im Inneren der Inhomogenität wird durch die entstehende Polarisation vollständig kompensiert. In diesem Fall verhalten sich die Inhomogenitäten wie kompakte Metallkügelchen, der Beitrag der beweglichen Ladungen zur Dielektrizitätskonstanten ist maximal. Jedoch wird auch hier fast keine Energie dissipiert, da die Ladungsträger im zeitlichen Mittel an der Oberfläche der Inhomogenitäten festsitzen.

Durchfährt man ein Frequenzspektrum, wird die Polarisation zwischen den beiden Grenzfällen beginnen, hinter dem Feld her zu hinken, so daß Energie verloren geht. Die Phasendifferenz und somit die dissipierte Energie wird maximal bei der Frequenz

$$f_M = \frac{\omega_M}{2\pi} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_M}, \quad (2.10)$$

wodurch ein Zusammenhang mit der Relaxationszeit τ_M (siehe Gl. (2.9)) gegeben ist.

In diesem Zusammenhang gilt es hervorzuheben, daß in Übereinstimmung mit sämtlichen theoretischen Modellen die Frequenz des maximalen Verlustes mit wachsender Leitfähigkeit

σ_c der Füllpartikel zunimmt. Im folgenden wird der eben beschriebene dielektrische Übergang als Cluster-Relaxation bezeichnet.

2.3. Das Modell von Böttcher und Hsu

G. Bánhegyi verglich die klassischen Methoden aus den oben erwähnten beiden Gruppen miteinander und diskutierte deren Anwendbarkeit auf unterschiedliche Arten von inhomogenen Dielektrika [3,4]. Es zeigte sich, daß das Modell von Böttcher und Hsu [7,8] die charakteristischen Eigenschaften von Leiter-Nichtleiter-Systemen, wie z.B. Ruß-Kautschuk-Mischungen am besten beschreibt. Insbesondere berücksichtigt dieses Modell, daß leitende Kontakte zwischen den Clustern entstehen können.

Der Ausgangspunkt dieses Modells ist die Definition einer effektiven DK ε_M der Mischung über die räumlichen Mittelwerte des Feldes $\langle \mathbf{E} \rangle$ und der dielektrischen Verschiebung $\langle \mathbf{D} \rangle$:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_0 \varepsilon_M \langle \mathbf{E} \rangle, \quad (2.11)$$

An dieser Stelle wird die Einschränkung vorgenommen, daß es sich bei den vorliegenden Mischungen um dielektrisch isotrope Materialien handelt [2]. Daher sind \mathbf{D} und \mathbf{E} zueinander parallel und können deshalb im folgenden als Skalare betrachtet werden.

Somit läßt sich der Mittelwert der dielektrischen Verschiebung durch eine Integration über das gesamte Probenvolumen V folgendermaßen berechnen [5]:

$$\begin{aligned} V \cdot \langle \mathbf{D} \rangle &= \varepsilon_0 \int_{V_R} \varepsilon_R E dV + \varepsilon_0 \int_{V_C} \varepsilon_C E dV \\ &= V \varepsilon_0 \varepsilon_R \langle E \rangle + \varepsilon_0 \int_{V_C} (\varepsilon_C - \varepsilon_R) E dV \end{aligned} \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet V_C das gesamte Volumen der Cluster sowie V_R das der Kautschukmatrix (siehe Abb. 2.2). Mit Gl. (2.11) ergibt sich daraus für die effektive Dielektrizitätskonstante ε_M :

$$\begin{aligned} \varepsilon_M &= \varepsilon_R + \frac{V_C}{V} (\varepsilon_C - \varepsilon_R) \frac{\int_{V_C} E dV}{\langle E \rangle} \\ &= \varepsilon_R + \Phi (\varepsilon_C - \varepsilon_R) \frac{\langle E \rangle_C}{\langle E \rangle} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Zur analytischen Berechnung des Mittelwertes $\langle E \rangle_C$, des Feldes in den Clustern, ist als Voraussetzung anzunehmen, daß die Inhomogenitäten die Form von Ellipsoiden aufweisen. Zur

Vereinfachung beschränkt man sich hier auf Rotationsellipsoide, deren Rotationsachsen parallel zur Feldrichtung ausgerichtet sind. Betrachtet man einen einzelnen solchen Ellipsoiden, eingebettet in einem homogenen Medium der Dielektrizitätskonstanten ε , so ergibt sich aus elektrostatischen Überlegungen folgender Zusammenhang für das mittlere Feld außerhalb $\langle E \rangle_A$ und innerhalb $\langle E \rangle_C$ dieses Clusters [4]:

$$\frac{\langle E \rangle_C}{\langle E \rangle_A} = \frac{1}{1 + (\varepsilon_C / \varepsilon - 1) A_{ab}} \quad (2.14)$$

A_{ab} ist der sogenannte Depolarisationsfaktor, der sich aus dem Verhältnis der beiden Halbachsen a und b errechnet [1,4]. Darin wird außerdem berücksichtigt, welche Halbachse parallel zur Feldrichtung ausgerichtet ist. Das Modell von Böttcher und Hsu basiert nun auf der Annahme, daß die Cluster in einem effektiven Medium mit der DK ε_M eingebettet sind. Der räumliche Mittelwert des Feldes in diesem effektiven Medium sei durch $\langle E \rangle$ gegeben. Demzufolge ist in Gl. (2.14) ε durch ε_M und $\langle E \rangle_A$ durch $\langle E \rangle$ zu ersetzen. Auf diese Weise folgt aus Gl. (2.13) und Gl. (2.14) die Böttcher-Hsu-Gleichung [3,4]:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_R + (\varepsilon_C - \varepsilon_R) \Phi \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_M + (\varepsilon_C - \varepsilon_M) A_{ab}} \quad (2.15)$$

Da die Parameter ε_R , ε_C und ε_M bisher als Dielektrizitätskonstanten eingeführt wurden, besitzt Gl. (2.15) keine Frequenzabhängigkeit. Daraus soll jedoch die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon_M^*(f)$ der Mischung ermittelt werden. Dies geschieht nach elektrodynamischen Überlegungen [3,14,15] folgendermaßen: Die Dielektrizitätskonstanten in Gl. (2.15) werden durch komplexe dielektrische Funktionen der Form [3]

$$\varepsilon_i^* = \varepsilon_i' - i \left(\varepsilon_i'' + \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad (2.16)$$

($i = M, R, C$) ersetzt. Neben Speicher- und Verlustanteil (siehe Gl. (2.16)) ist darin ein dritter Term enthalten, der zur ohmschen Leitfähigkeit σ_i im jeweiligen Medium proportional ist. Dadurch werden dielektrische Verluste aufgrund von beweglichen Ladungsträgern berücksichtigt [3]. Nimmt man an, daß das frequenzabhängige Verhalten des Füllers und der Matrix bekannt ist und durch Gleichungen der Form von Gl. (2.16) beschrieben wird, so läßt sich durch eine numerische Auswertung von Gl. (2.15) die dielektrische Funktion der Mischung $\varepsilon_M^*(f)$ berechnen.

Zur Diskussion dieses Modells sind in Abb. 2.5 und Abb. 2.7 die Ergebnisse numerischer Simulationen für Real- und Imaginärteil von $\varepsilon_M^*(f)$ gegen den Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Dem Modellsystem für Ruß-Kautschuk-Mischungen entsprechend (siehe Abb. 2.2) lassen sich für die dielektrischen Funktionen der beiden Komponenten bestimmte Einschränkungen treffen. Hierbei wird deren Speicheranteil ε_i' durch eine frequenzunabhängige Dielektrizitätskonstante charakterisiert. Gemäß den Kronig-Kramers-Relationen [16] ist der Verlustanteil ε_i'' in diesem Fall gleich null zu setzen. Die Leitfähigkeit der Komponenten differiert um etwa 15 Dekaden. Außerdem wird hier angenommen, daß die Füllerpartikel kugelförmig sind, so daß der Wert für den Depolarisationsfaktor $1/3$ beträgt [1].

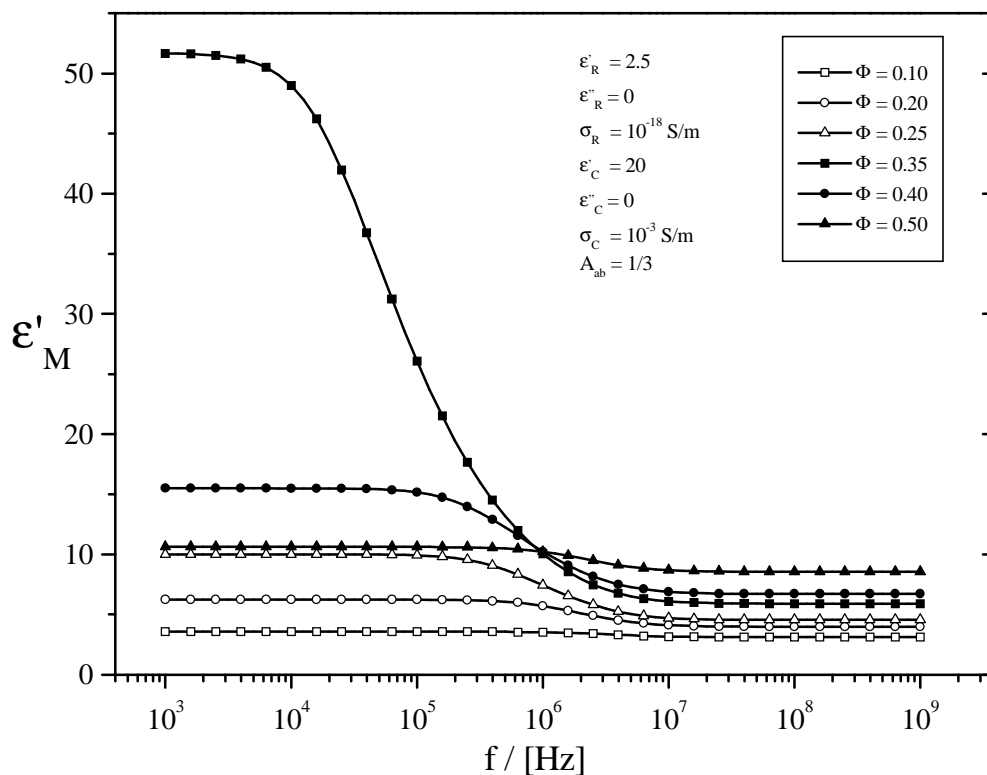


Abb. 2.5: Realteil der dielektrischen Funktion ε_M^* logarithmisch gegen die Frequenz

Die Ergebnisse für den Speicheranteil (siehe Abb. 2.5) zeigen, daß dessen Verlauf für sämtliche Füllgrade dem einer Debye-Relaxation (siehe Abb. 2.3) gleicht. Ferner nimmt im hochfrequenten Grenzfall der Speicheranteil mit steigendem Füllgrad kontinuierlich zu. Im statischen Grenzfall hingegen reicht dieser Anstieg lediglich bis zu einem Füllgrad von etwa 30 Prozent, ehe der Speicheranteil dann wieder fällt. Dieses Verhalten wird nun anhand von Abb.

2.6 genauer beschrieben, worin der Logarithmus des Speicheranteils im statischen Grenzfall als Funktion des Füllgrads dargestellt ist. Danach zeigt der Verlauf eine Polstelle bei einem Füllgrad von $\Phi = 1/3$, der bei einer parallelen Ausrichtung für alle Rotationsellipsoide mit dem Wert des Depolarisationsfaktors übereinstimmt [3]. Dieser Füllgrad wird als Perkolationschwelle bezeichnet und läßt sich wie folgt charakterisieren [17]:

Betrachtet man Proben mit schrittweise zunehmendem Füllgrad, so sind die leitenden Cluster im statistischen Mittel zunächst, separiert voneinander, in der Matrix verteilt. Die mittleren Abstände zwischen benachbarten Clustern reduzieren sich solange, bis an der Perkolationschwelle ein großer Cluster entsteht, der die gesamte Probe überspannt.

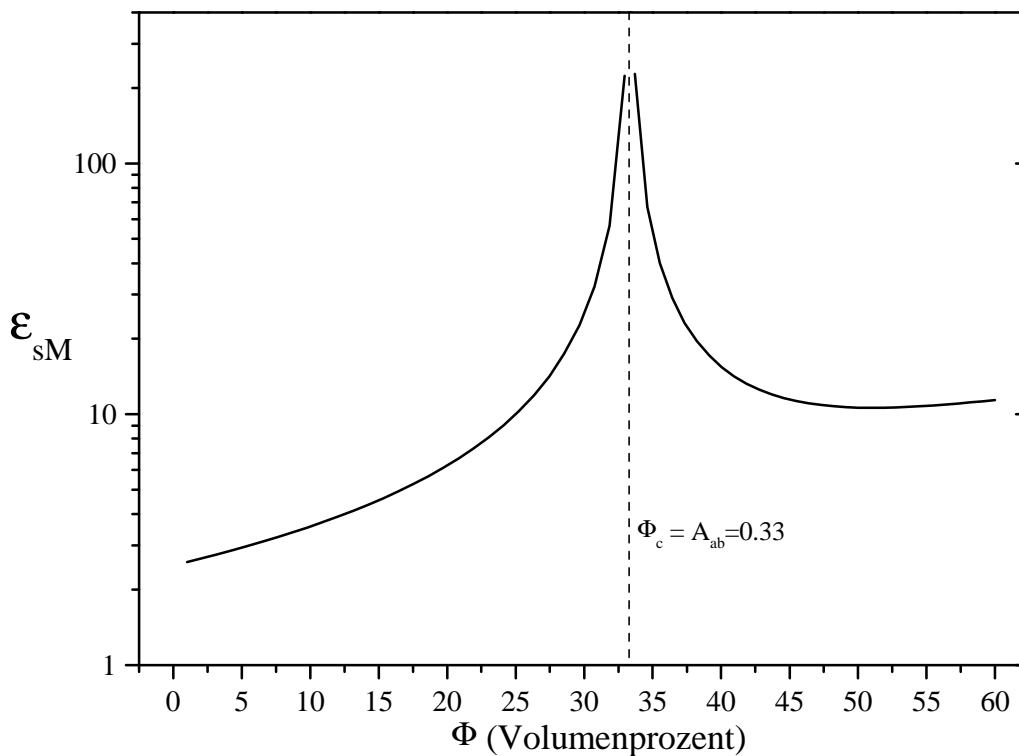


Abb. 2.6: Statischer Grenzfall von ϵ_M^* gegen den Füllgrad

Darin läßt sich nun die Ursache für die in Abb. 2.6 gezeigte Polstelle finden. Im statischen Grenzfall verhalten sich die leitenden Cluster wie Metallkugeln (siehe Abb. 2.4), so daß der Speicheranteil der Mischung durch die Dicke der Kautschukschichten zwischen den Kugeln bestimmt wird. Verringern sich die Abstände zwischen den Clustern, so steigt die Kapazität dieses Systems von „Kugelkondensatoren“. An der Perkolationschwelle konver-

giert der mittlere Abstand benachbarter Cluster gegen null, wodurch die Kapazität der Kondensatoren und somit der Speicheranteil der Mischung gegen unendlich geht.

Ab der Perkolationschwelle liegt ein Netzwerk aus Füllerpartikeln vor, die miteinander in ohmschem Kontakt sind. Mit weiter wachsendem Füllgrad sinkt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich Fehlstellen in Form von Kautschukschichten in diesem Netzwerk befinden, die den Abfluß von Ladungen blockieren. Auf diese Weise nimmt der Speicheranteil der Mischung oberhalb der Perkolationschwelle ab und nähert sich der Dielektrizitätskonstanten der Füllerpartikel an.

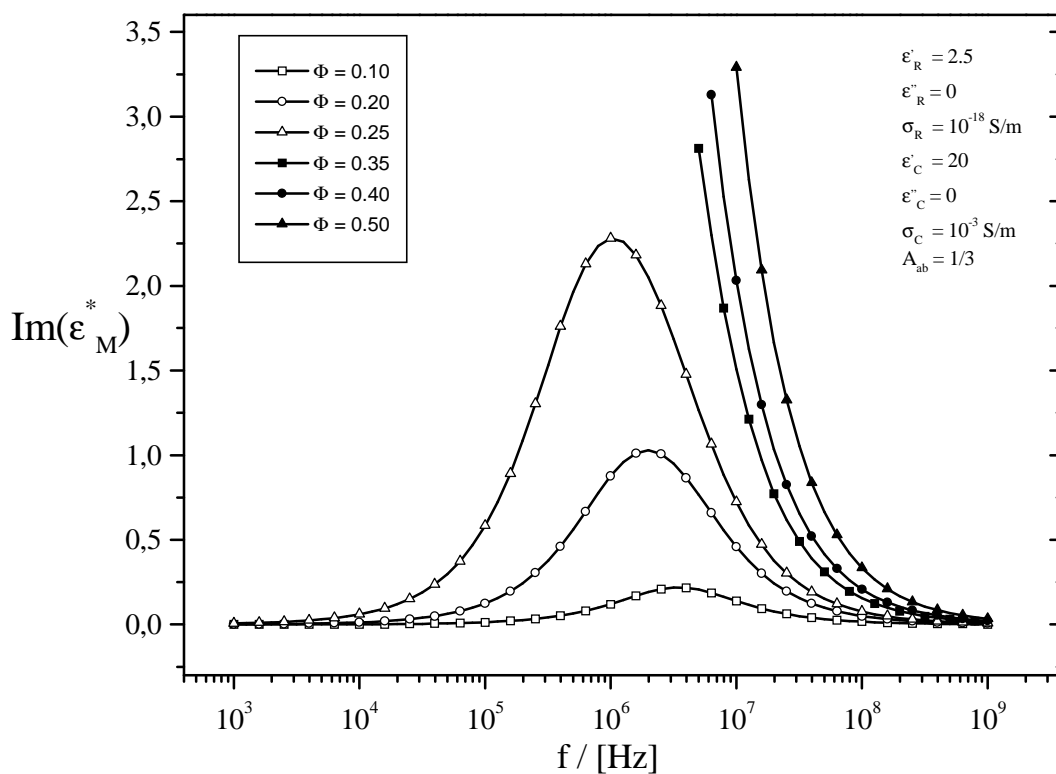


Abb. 2.7: Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε_M^* logarithmisch gegen die Frequenz

In Abb. 2.7 ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion für die gleichen Systeme wie in Abb. 2.5 graphisch dargestellt. Unterhalb der Perkolationschwelle ist der Verlust durch eine Debye-Relaxation charakterisiert, wobei die Höhe der Verlustmaxima mit steigendem Füllgrad zunimmt. In gleichem Maße sinkt die Frequenz f_M des maximalen Verlusts. Die Ursache dafür wird später noch genauer erklärt. Ab der Perkolationschwelle wird diese Debye-Relaxation überlagert von einer monoton fallenden Funktion, die dem dritten Term in Gl.

(2.16) entspricht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich in der Mischung leitende Pfade bilden, entlang deren sich Ladungsträger, hier Elektronen, durch die gesamte Probe bewegen können. Deshalb steigt die Leitfähigkeit σ_M einer Ruß-Kautschuk-Mischung im Bereich der Perkolationschwelle schlagartig um einige Dekaden. Auf diese Weise verschiebt sich der Bereich, in dem dieser $1/\omega$ Term das Verlustspektrum dominiert, zu höheren Frequenzen, so daß bei den hier simulierten Füllgraden die enthaltene Cluster-Relaxation komplett in den Hintergrund tritt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Modell von Böttcher und Hsu hinsichtlich des Auftretens einer Polstelle im statischen Grenzfall (siehe Abb. 2.6) eine charakteristische Eigenschaft von Ruß-Kautschuk-Mischungen vorhersagt, wie der weitere Verlauf der Arbeit noch zeigen wird. Außerdem spiegelt es die Problematik wider, daß oberhalb der Perkolationschwelle aus dem Verlustspektrum nicht ohne weiteres Informationen bezüglich der Cluster-Relaxation zu gewinnen sind. Nach diesem Modell würde zwar der Speicheranteil diese Parameter liefern, was jedoch nicht aus dem Experiment zu entnehmen ist.

2.4. Die dielektrische Funktion eines geschichteten, inhomogenen Dielektrikums

Der vorige Abschnitt zeigte, daß oberhalb der Perkolationschwelle auf dem herkömmlichen Weg kaum Informationen hinsichtlich der Cluster-Relaxation zu ermitteln sind. Deshalb ist es an dieser Stelle zunächst sinnvoll, die Eigenschaften eines geschichteten, inhomogenen Dielektrikums näher zu betrachten.

Nimmt man an, daß sich eine perkolierte Ruß-Kautschuk-Mischung zwischen zwei Isolierschichten in einem Meßkondensator befindet (siehe Abb. 2.8), ergibt sich ein Spezialfall eines geschichteten Dielektrikums [1]. Der Begriff Isolierschicht bezeichnet in diesem Zusammenhang Folien, deren Speicheranteil zum einen in guter Näherung frequenzunabhängig ist. Zum anderen sollen darin auftretende dielektrische Verluste zu vernachlässigen sein. Diese Eigenschaften besitzt der Werkstoff Teflon [18]. Die beiden Teflonschichten sind demnach durch die Dielektrizitätskonstante ε_F charakterisiert; ihre Dicken addieren sich zu d_F (siehe Abb. 2.8).

In der mittleren Schicht können sich Ladungsträger, hier Elektronen, entlang von Perkolationspfaden durch die gesamte Probe bewegen. Eine solche Probe läßt sich als homogenes effektives Medium betrachten, in dem bewegliche Ladungsträger vorhanden sind. Demzufolge sind die Eigenschaften des effektiven Mediums durch die ohmsche Leitfähigkeit σ_M sowie durch den zunächst noch frequenzunabhängigen Speicheranteil ε_M bestimmt. Die Dicke der Mischung beträgt d_M (siehe Abb. 2.8).

Bei der Herleitung der effektiven dielektrischen Funktion dieses geschichteten Systems sind zuerst die Kapazitäten der einzelnen Medien zu berechnen [1]. Nach obigen Erläuterungen und unter Berücksichtigung des Additionsgesetzes bei Reihenschaltung ergibt sich die Kapazität beider Isolierschichten zu (siehe auch Abb. 2.8):

$$C_F = \varepsilon_0 \varepsilon_F \frac{A}{d_F} \quad (2.17)$$

Da die mittlere Schicht, wie oben beschrieben, ein Medium mit beweglichen Ladungsträgern darstellt, wird es durch eine komplexe dielektrische Funktion beschrieben (siehe Gl. (2.16)).

Daraus resultiert eine komplexe Kapazität der Form:

$$\begin{aligned} C_M^* &= \varepsilon_0 \varepsilon_M^* \frac{A}{d_M} \\ &= \varepsilon_0 \left(\varepsilon_M - i \frac{\sigma_M}{\varepsilon_0 \omega} \right) \frac{A}{d_M} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Unter Berücksichtigung, daß die Kapazitäten beider Schichten in einem geeigneten Ersatzschaltbild seriell geschaltet sind, läßt sich die gesamte Kapazität des geschichteten Systems schreiben als:

$$\begin{aligned} C_S^* &= \frac{C_F \cdot C_M^*}{C_F + C_M^*} \\ &= \varepsilon_0 \frac{\left[\varepsilon_F \frac{A}{d_F} \right] \cdot \left[\left(\varepsilon_M - i \frac{\sigma_M}{\varepsilon_0 \omega} \right) \frac{A}{d_M} \right]}{\left[\varepsilon_F \frac{A}{d_F} \right] + \left[\left(\varepsilon_M - i \frac{\sigma_M}{\varepsilon_0 \omega} \right) \frac{A}{d_M} \right]} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Kapazität C_S^* läßt sich andererseits darstellen als

$$\begin{aligned} C_S^* &= \epsilon_0 \epsilon_S^* \frac{A}{d_F + d_M} \\ &= \epsilon_0 \left(\epsilon_S' - i\epsilon_S'' \right) \frac{A}{d_F + d_M} , \end{aligned} \quad (2.20)$$

wobei ϵ_S^* die effektive dielektrische Funktion des Schichtsystems ist. Es ist anzumerken, daß diese Art der Definition einer effektiven dielektrischen Funktion mit der in Gl. (2.11) übereinstimmt, wie man sich anhand elementarer elektrodynamischer Überlegungen erschließen kann [1]. Ein Vergleich des Real- und Imaginärteils in Gl. (2.19) mit den entsprechenden in Gl. (2.20) liefert den Speicher- bzw. den Verlustanteil des Schichtsystems. Es ergeben sich zwei Debye-Gleichungen (siehe Gl. (2.8) und (2.9)). Die charakteristischen Größen dieser Relaxation sind der statische Grenzfall ϵ_{sS} und der hochfrequente Grenzfall $\epsilon_{\infty S}$ sowie die Relaxationszeit τ_S . Diese werden im folgenden genauer betrachtet.

Im niederfrequenten Grenzfall kommt es analog zur Cluster-Relaxation zu einer Ladungstrennung innerhalb der Probe. Oberflächenladungen an den Grenzflächen zu den Isolierschichten kompensieren das Feld im Inneren der mittleren Schicht. Die leitende Schicht verhält sich wie eine Metallplatte. Folglich entspricht die Kapazität des Meßkondensators in diesem Fall derjenigen der Isolierschichten. Deshalb ergibt ein Gleichsetzen von Gl. (2.17) mit Gl. (2.20) die Dielektrizitätskonstante im statischen Grenzfall (siehe Gl. 2.21). Hierbei gilt es jedoch zu berücksichtigen, daß bei kleinen Frequenzen die dielektrische Funktion ϵ_S^* im Grenzfall in ϵ_{sS} übergeht (siehe Gl. 2.20).

$$\epsilon_{sS} = \left(1 + \frac{d_M}{d_F} \right) \cdot \epsilon_F \quad (2.21)$$

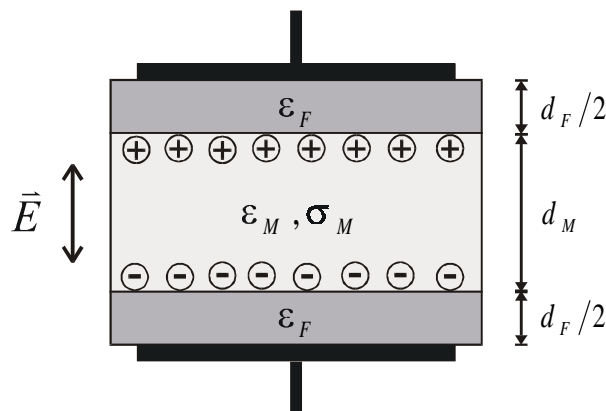


Abb. 2.8: Statischer Grenzfall der Schicht-Relaxation

Im hochfrequenten Grenzfall bleiben die Ladungen homogen verteilt, da sie wiederum zu träge sind, dem Wechselfeld zu folgen. Da die Ladungsträger hier keine Rolle spielen, ergibt sich die Kapazität des Meßkondensators als Reihenschaltung der Kapazität der mittleren Schicht mit den beiden Isolierschichten (siehe Abb. 2.9). Aufgrund des Additionsgesetzes für Reihenschaltungen von Kondensatoren ist die Kapazität im hochfrequenten Fall geringer als im statischen Fall. Wird dieses Ergebnis für die Kapazität mit Gl. (2.20) gleichgesetzt, erhält man den Ausdruck:

$$\frac{d_F + d_M}{\epsilon_{\infty S}} = \frac{d_F}{\epsilon_F} + \frac{d_M}{\epsilon_M} \quad (2.22)$$

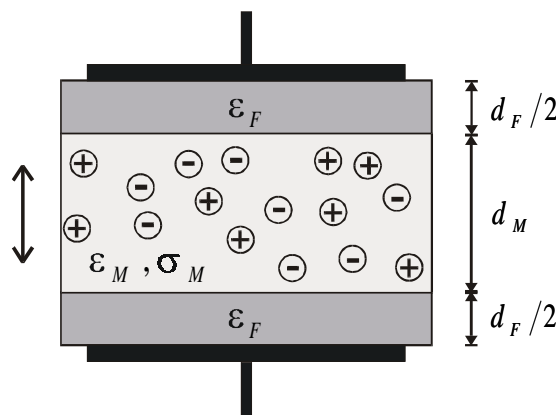


Abb. 2.9: Hochfrequenter Grenzfall der Schicht-Relaxation

Die Frequenz des maximalen Verlustes ist nach der oben skizzierten Rechnung gegeben durch:

$$f_S = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_S} = \frac{1}{2\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\sigma_M \cdot d_F}{\epsilon_F \cdot d_M + \epsilon_M \cdot d_F} \quad (2.23)$$

Hervorzuheben ist dabei die Proportionalität zwischen der Frequenz des Verlustmaximums und der Leitfähigkeit der mittleren Schicht. Im Experiment wird somit die Schicht-Relaxation mit steigender Leitfähigkeit σ_M zu höheren Frequenzen wandern.

Die Ursache für diesen Effekt läßt sich anschaulich erklären, indem man berücksichtigt, daß die Leitfähigkeit bis auf eine Konstante dem Produkt aus Beweglichkeit und Anzahl der Ladungsträger entspricht [19]. Nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger zu, so wächst die Auslenkung, die ein Ladungsträger während einer bestimmten Halbperiode des Wechselfeldes zurücklegen kann. Bei steigender Anzahl reduziert sich die erforderliche, mittlere Auslenkung der Ladungsträger, um das Feld im Inneren der mittleren Schicht zu kompensieren. Beides

erhöht die Frequenz des maximalen Verlusts, da das Feld bei immer höheren Frequenzen des Wechselfeldes noch kompensiert werden kann.

Es bleibt anzumerken, daß neben diesem recht einfachen und auf einem Ersatzschaltbild basierenden Modell für ein geschichtetes Dielektrikum noch ein weiteres, wesentlich detaillierteres existiert. Trukhan et al. [20] berechneten die dielektrische Funktion ε_s^* , indem sie mikroskopisch die Lösungen der Maxwell-Gleichungen für dieses System ermittelten. Trukhans Ausführungen zeigten, daß das eben beschriebene Modell einen Spezialfall seines Modells darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, daß die Voraussetzungen, um sich auf den Spezialfall zu beschränken, bei unseren Proben erfüllt sind.

3. Modifikation der üblichen dielektrischen Meßmethode

Bei dielektrischen Messungen nach der klassischen Methode werden Proben in einen Meßkondensator eingebracht. Hierbei ist es wichtig, die Proben möglichst gut zu kontaktieren, d.h. es dürfen keine Luftspalte zwischen Elektroden und Proben entstehen [2,18]. Nur so ist gewährleistet, daß die Meßergebnisse nicht verfälscht werden [2].

Im Fall der Ruß-Kautschuk-Systeme wird auf die zu untersuchenden Proben daher üblicherweise Gold oder Silber aufgedampft [21, 22]. Eine weitere Möglichkeit stellt das Auftragen einer leitfähigen Paste aus Metall – meist Silber – dar [23-25].

Wir führten Messungen dieser Art durch und stellten fest, daß die Ergebnisse sehr stark von der Bearbeitung der Probenoberfläche sowie von den äußeren Bedingungen beim Auftragen der Elektroden abhängig sind. Untersuchungen an verschiedenen Probestücken aus der gleichen Mischung lieferten sehr unterschiedliche Meßergebnisse.

3.1. Stand der Forschung

An dieser Stelle ist es sinnvoll, einen kurzen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung zu geben. Dadurch wird die Motivation für eine Modifikation der Versuchsanordnung deutlich.

Für Füllgrade unterhalb der Perkolationsschwelle bestätigen dielektrische Meßergebnisse qualitativ die Existenz von einzelnen Ruß-Clustern in rußgefüllten Polymermatrizen [21-28]. Es gibt jedoch keine quantitativen Untersuchungen oder detaillierte Vergleiche, die Aussagen über die charakteristischen Eigenschaften unterschiedlicher Rußsorten liefern.

Im Bereich der Perkolationsschwelle wird das frequenzabhängige Verhalten des Speicheranteils ϵ'_M und der Leitfähigkeit σ_{acM} einer zufällig angeordneten Leiter-Isolator-Mischung durch das Modell von Bergman und Imry [29] beschrieben. Der Zusammenhang von σ_{acM} mit dem Verlustanteil ϵ''_M ist durch $\sigma_{acM} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_M$ gegeben. Danach ergeben sich für die beiden Größen folgende Potenz-Gesetze:

$$\epsilon'_M \propto f^{-y}, \quad \sigma_{acM} \propto f^x \quad (3.1)$$

Zur Berechnung der sogenannten kritischen Exponenten x und y existieren verschiedene theoretische Modellvorstellungen [21]: Die Vorhersagen von Stroud und Wilkinson basieren auf Polarisierungseffekten zwischen den leitenden Clustern in der Mischung [30,31]. Das Modell von Geven et al. hingegen beruht auf anomaler Diffusion innerhalb perkolierender Cluster [32]. Beide Modelle unterscheiden sich in ihren Werten für die kritischen Exponenten [21]. Zahlreiche Experimente [21,22,24,26,27,33,34] bestätigen diese Potenz-Gesetze für unterschiedliche Rußsorten und Polymermatrizen. Die dabei ermittelten kritischen Exponenten liegen meist [21,22,26,27] im Bereich des Modells von Stroud und Wilkinson.

Andererseits existieren auch Beiträge in der Literatur, in denen bei der Leitfähigkeit σ_{acM} unterschiedliche Exponenten in bestimmten Frequenzbereichen festgestellt wurden [35,36]. Der untersuchte Frequenzbereich war hierbei wesentlich größer als bei den oben erwähnten Ausführungen. Diese unterschiedlichen Steigungen bei einer doppelt logarithmischen Auftragung wurden durch die Diffusion von Ladungsträgern auf einem fraktalen Objekt erklärt.

Oberhalb der Perkolationsschwelle wurde bei frequenzabhängigen Messungen der Leitfähigkeit σ_{acM} festgestellt, daß diese bei niedrigen Frequenzen nahezu konstant ist, ehe sie bei größeren Frequenzen in ein Potenzgesetzverhalten übergeht [26,27,37]. Als Erklärung hierfür wurden unterschiedliche Diffusionslängen der Ladungsträger auf verschiedenen Zeitskalen angeführt [26,35,38]. Bei Aufzeichnungen der dielektrischen Funktion fanden El Mahli et al., daß Verlust- und Speicheranteil Potenzgesetzen mit unterschiedlichen kritischen Exponenten in zwei separaten Frequenzbereichen gehorchen [22]. Die Interpretation erfolgte über die „anomale Diffusion bei niedrigen Frequenzen“ von Jonscher [39,40].

Diese Ausführungen zeigen, daß eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von Ruß-Kautschuk-Mischungen existiert, die bei manchen Füllgraden oder in bestimmten Frequenzbereichen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Jedoch sind in der Literatur keine Beiträge vorhanden, in denen daraus Informationen hinsichtlich des inneren Aufbaus der Mischungen oder der im System enthaltenen Wechselwirkungen gewonnen werden. Es ließen sich lediglich die Perkolationsschwellen für verschiedene Rußtypen ermitteln. Darüberhinaus wurden keine fundierten Vergleiche angestellt, die eine Charakterisierung der Eigenschaften von bestimmten Rußsorten zulassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, mit einer modifizierten Versuchsanordnung und anhand der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen klassischen Modelle für inhomogene Dielektrika Informationen dahingehend zu erhalten.

3.2. Modifizierte Versuchsanordnung

Aufgrund der Tatsache, daß auf herkömmlichem Weg nur unterhalb der Perkolationsschwelle reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten waren, modifizierten wir die übliche Meßmethode. Es wurden keine leitfähigen Materialien auf die Mischung aufgetragen, sondern Isolierschichten zwischen Probe und Kondensatorplatten eingefügt. Wie in Kapitel 2.4. beschrieben, bestehen die Isolierschichten aus nahezu verlustfreien Teflonfolien. Der veränderte Versuchsaufbau ist in der folgenden Skizze schematisch dargestellt.

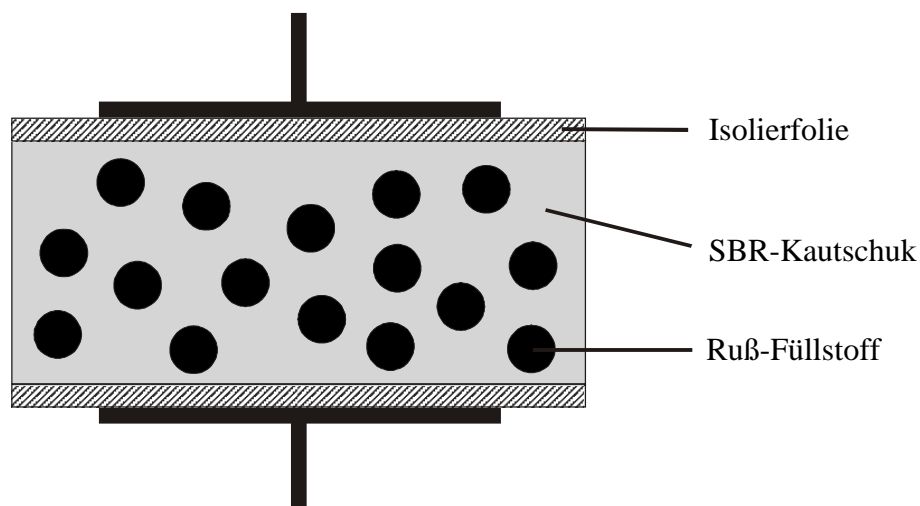


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Meßkondensators

Der Vorteil dieser Methode ist zum einen die verbesserte Reproduzierbarkeit (siehe Kapitel 8.2) der Meßergebnisse im Gegensatz zur klassischen Methode. Zum anderen werden die Proben zerstörungsfrei gehandhabt, d. h. sie stehen nach der Messung unverändert zur Verfügung. Somit können die Ergebnisse durch eine erneute Messung bestätigt werden. Außerdem steht mit der Dicke der Isolierschichten ein weiterer Parameter zur Verfügung, der im Experiment variiert werden kann. Indem eine Probe mehrmals mit jeweils unterschiedlich dicken Isolierschichten vermessen wird, entsteht ein Satz von Meßkurven, aus denen gemeinsam Informationen über die Ruß-Kautschuk-Mischung gewonnen werden können.

3.3. Modellvorstellungen zur modifizierten Meßmethode

Als nächstes werden charakteristische Eigenschaften der dielektrischen Funktion für unser modifiziertes System erläutert. Nehmen wir dazu an, daß sich eine perkolierte Ruß-Kautschuk-Mischung zusammen mit den beiden Isolierschichten im Meßkondensator befindet. Der erwartete Verlauf des Speicher- und Verlustanteils wird in Abb. 3.2 logarithmisch gegen die Frequenz des elektrischen Wechselfeldes schematisch dargestellt.

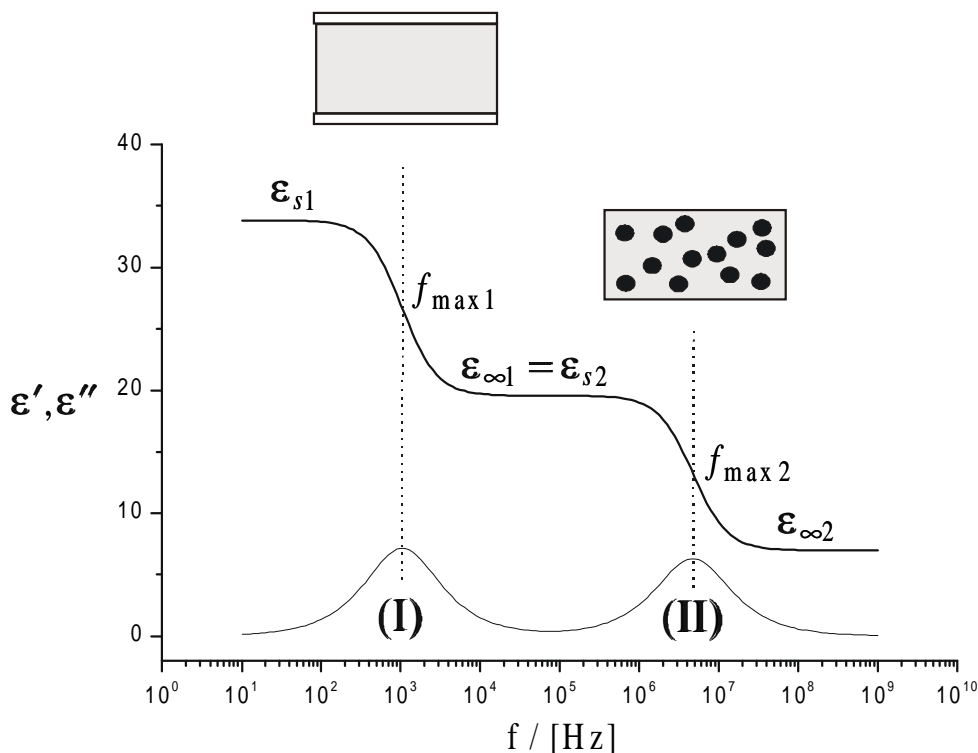


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der zwei getrennten Relaxationen:
(I) Schicht-Relaxation, (II) Cluster-Relaxation

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2 werden für perkolierte Systeme zwei dielektrische Übergänge erwartet:

Übergang (I) entsteht durch Ladungsträger, die sich entlang von Perkulationspfaden durch die Mischung bewegen. Hierbei handelt es sich um die in Kapitel 2.4 beschriebene Relaxation des geschichteten Dielektrikums. Die beiden Grenzfälle ϵ_{s1} und $\epsilon_{\infty 1}$ werden von Gl. (2.21) bzw. Gl. (2.22) beschrieben. Die Frequenz des maximalen Verlusts $f_{\max 1}$ wird maßgeblich von der ohmschen Leitfähigkeit der Mischung σ_M beeinflusst (siehe Gl. (2.23)).

Übergang (II) resultiert aus Oberflächenpolarisation innerhalb von Ruß-Clustern (siehe Kapitel 2.2 und 2.3). Nach dem Modell von Böttcher (siehe Kapitel 2.3) ist diese Relaxation auch oberhalb der Perkolationschwelle zu erwarten, was anhand der daraus berechneten Speicheranteile deutlich wird (siehe Abb. 2.5). In Abb. 3.2 relaxiert der Speicheranteil von $\epsilon_{\infty 1} = \epsilon_{s2}$ nach $\epsilon_{\infty 2}$ und zwar bei einer Frequenz $f_{\max 2}$. Dabei ist zu beachten, daß diese drei Größen nicht mit den charakteristischen Parametern der Cluster-Relaxation ϵ_{sM} , $\epsilon_{\infty M}$ und f_M übereinstimmen, da bei den erstgenannten der Beitrag der Isolierschichten berücksichtigt wird.

Aus Abb. 3.2 geht außerdem hervor, daß stillschweigend $f_{\max 1} < f_{\max 2}$ angenommen wurde. Dafür läßt sich folgende plausible Erklärung finden: Im statischen Grenzfall der Schicht-Relaxation wird das Feld im Innern der gesamten Mischung durch die Diffusion von Elektronen entlang von leitenden Pfaden vollständig kompensiert. Die mittlere Auslenkung der Ladungsträger liegt hier in der Größenordnung der Probendicke. Hingegen befinden sich die Ladungsverschiebungen im statischen Grenzfall der Cluster-Relaxation im Bereich der Dimension von einzelnen Ruß-Inseln, sie sind also um etliche Dekaden kleiner. Somit wird klar, daß die Schicht-Relaxation der trägere Polarisationsmechanismus ist und daher bei kleineren Frequenzen stattfindet.

Ergibt sich aus diesen Überlegungen eine auf unser System angepaßte Modellfunktion, so ist es möglich, aus Übergang (I) die ohmsche Leitfähigkeit σ_M von Ruß-Kautschuk-Mischungen zu bestimmen. Gleichzeitig können aus Übergang (II) über die Parameter ϵ_{sM} , $\epsilon_{\infty M}$ und τ_M die Cluster hinsichtlich struktureller Parameter untersucht werden.

4. Herleitung der Modellfunktion

Gemäß den vorausgehenden Überlegungen werden bei unserer Methode gleichzeitig Beiträge von zwei unterschiedlichen Relaxationstypen, nämlich von Schicht- und Cluster-Relaxation, im dielektrischen Spektrum erwartet. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie diese Relaxationen formal miteinander zu verknüpfen sind, um eine Modellfunktion für ein solches geschichtetes Dielektrikum zu erhalten. Hierbei ist es sinnvoll, Verbreiterungen der Relaxationen mit ein-zubeziehen und deren Ursache zu klären.

4.1. Verbreiterung der Schicht-Relaxation

In Kapitel 2.4 wurde die dielektrische Funktion eines geschichteten Systems beschrieben, dessen mittlere Schicht ein effektives Medium darstellt und durch die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_M sowie die ohmsche Leitfähigkeit σ_M charakterisiert wird. Speicher- und Verlustanteil dieses Systems werden durch je eine Debye-Gleichung beschrieben. Analog zu Gl. (2.7) läßt sich diese Relaxation im Komplexen schreiben als:

$$\epsilon_S^*(\omega) = \epsilon_{\infty S} + \frac{\epsilon_{sS} - \epsilon_{\infty S}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau_S} \quad (4.1)$$

Hierbei sind die beiden Grenzfälle ϵ_{sS} und $\epsilon_{\infty S}$ durch Gl. (2.21) bzw. Gl. (2.22) bestimmt. Für die Relaxationszeit τ_S ergibt sich aus Gl. (2.23) der Ausdruck:

$$\begin{aligned} \tau_S &= \epsilon_0 \frac{\epsilon_F d_M + \epsilon_M d_F}{d_F} \cdot \frac{1}{\sigma_M} \\ &= \frac{K}{\sigma_M} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Anhand folgender Rechnung soll berücksichtigt werden, daß die Leitfähigkeit σ_M innerhalb des effektiven Mediums nicht, wie bisher angenommen, räumlich konstant ist, sondern daß lokale Schwankungen auftreten. Dies kann bei Ruß-Kautschuk-Mischungen aus Schwankungen im Füllgrad in bestimmten Bereichen der Probe resultieren. Da es sich bei unseren Proben, wie bei dielektrischen Messungen allgemein üblich, um dünne Scheiben handelt, ist es sinnvoll, unterschiedliche Leitfähigkeiten σ_M in einer Ebene parallel zu den Elektroden (siehe Abb. 3.1) zu berücksichtigen. Nehmen wir dazu an, daß der Meßkondensator, dessen

Elektroden die Fläche A aufweisen, in n Kondensatoren der Fläche A/n zerteilt wird (siehe Abb. 4.1).

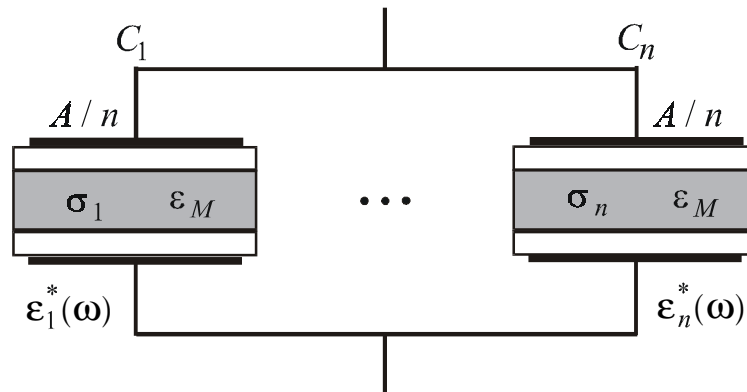


Abb. 4.1: Unterteilung des Meßkondensators in n Teil-Kondensatoren

Die Leitfähigkeit des effektiven Mediums im Kondensator C_i ist durch σ_i gegeben, das darin enthaltene Schicht-System wird analog zu Gl. (4.1) durch die komplexe Debye-Relaxation $\varepsilon_i^*(\omega)$ beschrieben. Die effektive Dielektrizitätskonstante ε_M wird in sämtlichen Teil-Kondensatoren in einem ersten Ansatz als konstant angenommen.

Aufgrund der Parallelschaltung in einem geeigneten Ersatzschaltbild läßt sich die komplexe Kapazität des Meßkondensators als Summe der Teil-Kapazitäten schreiben. Unter Berücksichtigung der Dimensionen der einzelnen Kondensatoren ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} C_S^*(\omega) &= \varepsilon_S^*(\omega) \varepsilon_0 \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^*(\omega) \frac{A/n}{d} \\ &= \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \left(\varepsilon_{\infty S} + \frac{\varepsilon_{sS} - \varepsilon_{\infty S}}{1 + i \cdot \omega \cdot K / \sigma_i} \frac{A/n}{d} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Es ist anzumerken, daß die beiden Grenzfälle ε_{sS} und $\varepsilon_{\infty S}$ aufgrund von Gl. (2.21) bzw. Gl. (2.22) innerhalb der Teil-Kondensatoren nicht variieren. Das gleiche trifft laut Gl. (4.2) für den Parameter K zu. Geht man nun von dieser Summe zu einer kontinuierlichen Darstellung über und führt eine Verteilungsfunktion für die Leitfähigkeiten σ_i ein, so läßt sich Gl. (4.3) schreiben als:

$$\varepsilon_S^*(\omega) = \varepsilon_{\infty S} + (\varepsilon_{sS} - \varepsilon_{\infty S}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\ln(\sigma / \sigma_M))}{1 + i \cdot \omega \cdot K / \sigma} d(\ln(\sigma / \sigma_M)) \quad (4.4)$$

Hierbei wird angenommen, daß die Verteilungsfunktion G eine gerade Funktion darstellt. Auf diese Weise ist die Verteilung in Gl. (4.4) symmetrisch bezüglich des natürlichen Logarithmus des Mittelwerts $\ln(\sigma_M / [S/m])$. Indem man nun die Substitutionen $\tau = K / \sigma$ und

$\tau_s = K / \sigma_M$ (analog zu Gl. (4.2)) durchführt und die Symmetrie der Verteilungsfunktion berücksichtigt, läßt sich Gl. (4.4) überführen in:

$$\varepsilon_s^*(\omega) = \varepsilon_{\infty s} + (\varepsilon_{sS} - \varepsilon_{\infty s}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\ln(\tau/\tau_s))}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} d(\ln(\tau/\tau_s)) \quad (4.5)$$

Dies ist die allgemein übliche Form der Darstellung einer verbreiterten dielektrischen Relaxation. Gl. (4.4) stellt eine Überlagerung von Debye-Relaxationen, gewichtet mit einer logarithmischen Verteilungsfunktion $G(\ln(\tau/\tau_s))$, dar, wie sie bei harmonischen Feldern üblicherweise verwendet wird.

Zur Beschreibung der unterschiedlichsten Typen von Relaxationen in homogenen Medien existieren in der Literatur zahlreiche Verteilungsfunktionen [16]. Bei unseren Experimenten erwies es sich als sinnvoll, die sogenannte Cole-Cole-Verteilung zu verwenden. Sie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$G(\ln(\tau/\tau_s)) = G(\ln(\sigma/\sigma_M)) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \pi(1 - \alpha_s)}{\cosh(\alpha_s \ln(\tau_s/\tau)) - \cos \pi(1 - \alpha_s)} \quad (4.6)$$

Diese Verteilung erfüllt die oben erwähnte Annahme einer geraden Funktion und ist außerdem normiert. Der darin enthaltene Parameter α_s wird später diskutiert. Es ist darauf hinzuweisen, daß diese Verteilung von Relaxationszeiten nach der obigen Herleitung einer Variation der lokalen Leitfähigkeit in der Probe entspricht, wie sie eingangs beschrieben wurde.

Im Fall der Cole-Cole-Verteilung existiert ein analytischer Ausdruck für die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon_s^*(\omega)$ (siehe Gl. (4.4)). Dies kann anhand einer etwas umfangreichen Rechnung gezeigt werden [16]. Man erhält die Cole-Cole-Gleichung:

$$\varepsilon_s^*(\omega) = \varepsilon_{\infty s} + \frac{\varepsilon_{sS} - \varepsilon_{\infty s}}{1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_s)^{\alpha_s}} \quad (4.7)$$

Real- und Imaginärteil dieser komplexen Relaxation sind in Abb. 4.2 graphisch dargestellt, wobei der Parameter α_s im hier üblichen Bereich [16] $0 \leq \alpha_s \leq 1$ variiert wurde. Der Graphik ist zu entnehmen, daß der Verlauf des Speicheranteils im Vergleich zur Debye-Relaxation ($\alpha_s = 1$) mit abnehmendem α_s abflacht, die Punktsymmetrie bezüglich des Zentrums $[f = 1/2\pi\tau_s, \varepsilon_{\infty s} + \Delta\varepsilon_s/2]$ hingegen bleibt erhalten. Erwartungsgemäß besitzt α_s keinen Einfluß auf die beiden Grenzfälle. Beim Verlustanteil ist eine Verbreiterung der Glockenform zu beobachten; gleichzeitig verringert sich der Wert des maximalen Verlusts. Die Symmetrie bezüglich einer Achse durch den Punkt $[f = 1/2\pi\tau_s, 0]$ bleibt unverändert.

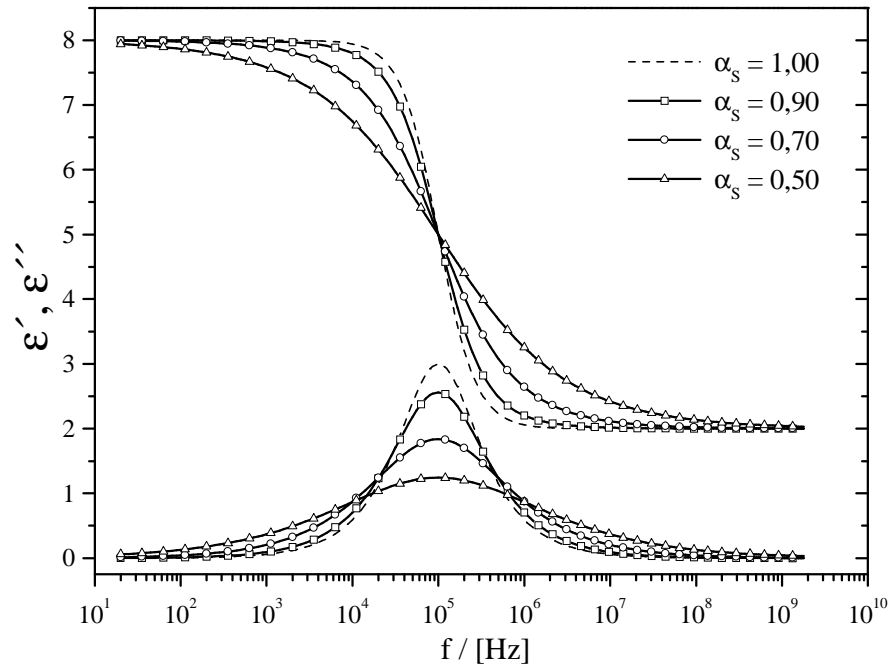


Abb. 4.2: Speicher- und Verlustanteil einer verbreiterten Relaxation für unterschiedliche Parameter α_s

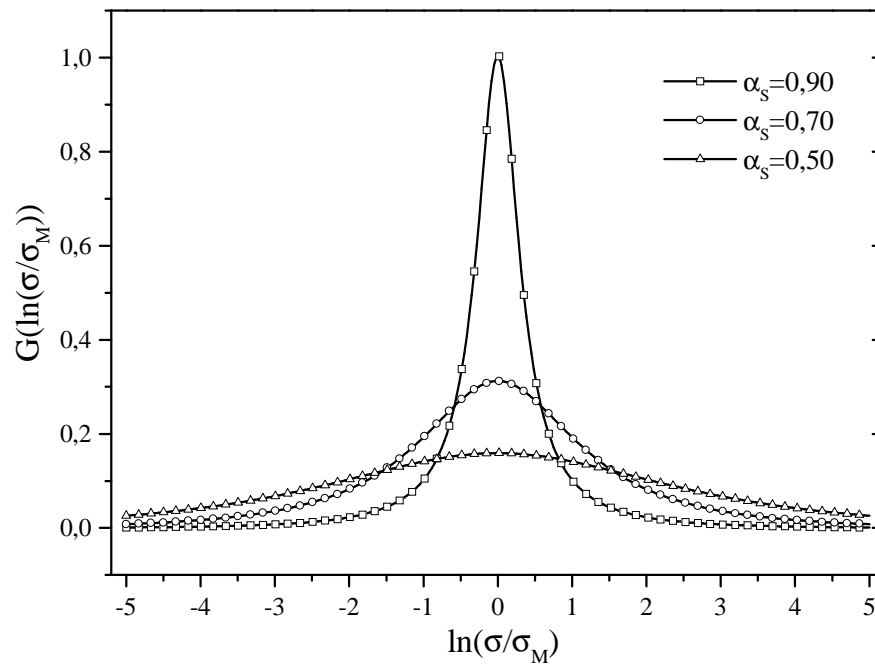


Abb. 4.3: Verteilungsfunktion für die Leitfähigkeit $G(\ln(\sigma / \sigma_M))$ für unterschiedliche Parameter α_s

Abb. 4.3 zeigt die zugrunde liegende Verteilungsfunktion $G(\ln(\sigma / \sigma_M))$ (siehe Gl. (4.6)) für die unterschiedlichen lokalen Leitfähigkeiten innerhalb der Probe, wobei σ_M den Mittelwert

darstellt. Es wird deutlich, daß der Parameter α_s die Breite der Verteilung bestimmt. So ergibt sich aus $\alpha_s = 0,90$ eine Halbwertsbreite von $b = 2 \ln(\sigma_{HW} / \sigma_M) = 0,70$, aus $\alpha_s = 0,70$ $b = 2,50$ und aus $\alpha_s = 0,50$ $b = 5,20$. Im Fall $\alpha_s = 1$ erhält man eine Delta-Funktion, die jedoch nicht in Abb. 4.3 enthalten ist.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen: Je näher α_s am Wert eins liegt, desto geringer sind die Schwankungen der Leitfähigkeit, und desto mehr ähnelt die Schicht-Relaxation einer idealen Debye-Relaxation.

4.2. Zusammenführung von Schicht- und Cluster-Relaxation

Nach den Ausführungen in den Abschnitten 2.2 und 2.3 ist die dielektrische Funktion eines dort beschriebenen Modellsystems durch eine Debye-Relaxation charakterisiert. Hierbei wurde angenommen, daß die Füllerpartikel eine einheitliche Form besitzen, nämlich die eines Rotationsellipsoiden. Diese Annahme ist für reale Ruß-Kautschuk-Mischungen sicherlich nicht erfüllt. Wie der experimentelle Teil der Arbeit noch zeigen wird, ist im Widerspruch zum Modell von Böttcher und Hsu (siehe Kapitel 2.3) auch die Größe der Cluster von Bedeutung. Diese ist ebenfalls uneinheitlich und wird durch eine Verteilung beschrieben. Erwartungsgemäß resultiert daraus eine Verbreiterung der Cluster-Relaxation. Im Experiment stellte sich heraus, daß die komplexe dielektrische Funktion einer verbreiterten Cluster-Relaxation ebenfalls durch eine Cole-Cole-Gleichung angenähert werden kann. Diese lautet:

$$\epsilon_M^*(\omega) = \epsilon_{\infty M} + \frac{\epsilon_{sM} - \epsilon_{\infty M}}{1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_M)^{\alpha_M}} \quad (4.8)$$

Die Bedeutung der Größen ϵ_{sM} und $\epsilon_{\infty M}$ wurde in den Kapiteln 2.2 und 2.3 näher erläutert. Der Parameter α_M ist analog zum Schichtsystem ein Maß für die Breite einer Relaxationszeitenverteilung, die in den eben erwähnten Uneinheitlichkeiten ihre Ursache hat. τ_M bezeichnet den Mittelwert der Verteilung.

Zur Verknüpfung von Schicht- und Cluster-Relaxation ist folgende Eigenschaft der dielektrischen Funktion von inhomogenen Medien zu berücksichtigen [3]. Nach netzwerktheoretischen [1] und elektrodynamischen [14,15] Überlegungen können die einzelnen Komponenten einer Mischung und somit die Schichten eines Schichtsystems anstatt mit Dielektrizitätskon-

stanten auch mit beliebigen dielektrischen Funktionen charakterisiert werden. Der funktionale Zusammenhang, der die Geometrie des Systems berücksichtigt, bleibt davon unberührt.

Um gleichzeitig die im vorausgehenden Kapitel beschriebenen lokalen Schwankungen der Leitfähigkeit mit einzubeziehen, betrachten wir nun die Parallelschaltung von Teil-Kondensatoren in Abb. 4.1. Obigem entsprechend kann die Dielektrizitätskonstante ε_M des effektiven Mediums in den Teil-Kondensatoren durch die Cluster-Relaxation $\varepsilon_M^*(\omega)$ (Gl. (4.8)) ersetzt werden. Analog zu Gl. (4.3) läßt sich die komplexe Kapazität des Meßkondensators schreiben als:

$$\begin{aligned} C_s^*(\omega) &= \varepsilon^*(\omega) \varepsilon_0 \frac{A}{d} \\ &= \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\infty S}^*(\omega) + \frac{\varepsilon_{sS}^*(\omega) - \varepsilon_{\infty S}^*(\omega)}{1 + i \cdot \omega \cdot K^*(\omega) / \sigma_i} \frac{A/n}{d} \end{aligned} \quad (4.9)$$

In diesem Fall jedoch sind sowohl die beiden Grenzfälle $\varepsilon_{sS}^*(\omega)$ und $\varepsilon_{\infty S}^*(\omega)$ (siehe Gl. (2.21) und (2.22)) als auch der Parameter $K^*(\omega)$ (siehe Gl. (4.2)) komplexe und frequenzabhängige Größen.

Es ist darauf hinzuweisen, daß $\varepsilon_M^*(\omega)$ innerhalb der Teil-Kondensatoren nicht variiert. Dies stellt eigentlich eine Näherung dar, da unterschiedliche Leitfähigkeiten σ_i in den Teil-Kondensatoren, verursacht durch lokale Füllgrad-Schwankungen, Variationen der Cluster-Relaxation $\varepsilon_M^*(\omega)$ bedingen. Dieses zu berücksichtigen ist jedoch unmöglich, weil kein analytischer Zusammenhang zwischen σ_i und $\varepsilon_M^*(\omega)$ existiert. $\varepsilon_M^*(\omega)$ wird also im folgenden als effektive Cluster-Relaxation des gesamten Probenvolumens betrachtet.

Aus dieser Näherung ergibt sich die Unabhängigkeit der drei Größen $\varepsilon_{sS}^*(\omega)$, $\varepsilon_{\infty S}^*(\omega)$ und $K^*(\omega)$ von den unterschiedlichen Leitfähigkeiten σ_i . Daher erfolgen die weiteren Rechenschritte analog zum vorausgehenden Kapitel und man erhält eine modifizierte Form einer Cole-Cole-Gleichung:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty S}^*(\omega) + \frac{\varepsilon_{sS}^*(\omega) - \varepsilon_{\infty S}^*(\omega)}{1 + (i \cdot \omega \cdot K^*(\omega) / \sigma_M)^{\alpha_S}} \quad (4.10)$$

Unter Verwendung von Gl. (2.21.), Gl. (2.22.) und Gl. (4.2.) läßt sich die Modellfunktion für unser System $\varepsilon^*(\omega)$ in ausführlicher Form darstellen als

$$\varepsilon^*(\omega) = \left\{ \frac{(d_F + d_M) \cdot \varepsilon_F \cdot \varepsilon_M^*(\omega)}{\varepsilon_F \cdot d_M + \varepsilon_M^*(\omega) \cdot d_F} \right\} + \frac{\left\{ \left(1 + \frac{d_M}{d_F} \right) \cdot \varepsilon_F \right\} - \left\{ \frac{(d_F + d_M) \cdot \varepsilon_F \cdot \varepsilon_M^*(\omega)}{\varepsilon_F \cdot d_M + \varepsilon_M^*(\omega) \cdot d_F} \right\}}{1 + \left[i \cdot \omega \cdot \left\{ \frac{\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_F \cdot d_M + \varepsilon_M^*(\omega) \cdot d_F)}{\sigma_M \cdot d_F} \right\} \right]^{\alpha_s}}, \quad (4.11)$$

wobei $\varepsilon_M^*(\omega)$ durch Gl. (4.8) bestimmt ist.

Anhand einer relativ aufwendigen Rechnung kann diese Modellfunktion in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden. Auf diese Weise erhält man analytische Ausdrücke für Speicher- und Verlustanteil, die an Meßkurven angepaßt werden können.

5. Diskussion der Modellfunktion

Die explizite Darstellung von Real- und Imaginärteil unserer Modellfunktion ist sehr umfangreich, und sie wird außerdem durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Daher ist es für den weiteren Verlauf der Arbeit von Nutzen, diese Abhängigkeiten anhand von numerisch erzeugten Daten zu diskutieren. Gleichzeitig zeigen sich bestimmte Eigenschaften, denen hinsichtlich der Auswertung von Meßergebnissen große Bedeutung zukommt.

In den folgenden Abschnitten wird für einen vorgegebenen Satz von Parametern ausschließlich der frequenzabhängige Verlauf des Verlustanteils betrachtet. Diese Einschränkung ist hier sinnvoll, da auf Grund der Kronig-Kramers-Relationen [16] Real- und Imaginärteil unserer Modellfunktion die gleiche Information enthalten und eindeutig ineinander überführbar sind.

5.1. Variation der Leitfähigkeit der Mischung

Zunächst werden numerisch erzeugte Verlustkurven betrachtet, denen unterschiedliche Leitfähigkeiten σ_M der Mischung zugrunde liegen (siehe Abb. 5.1). Die Werte für die übrigen Parameter bleiben konstant und sind so gewählt, daß sie mit typischen Werten im Experiment übereinstimmen. Dementsprechend ist die Cluster-Relaxation ($\alpha_M = 0,50$) wesentlich breiter als die Schicht-Relaxation ($\alpha_S = 0,99$). Des weiteren wird die Cluster-Relaxation durch die Werte $\varepsilon_{sM} = 100$ für den statischen Grenzfall, $\varepsilon_{\infty M} = 10$ für den hochfrequenten Grenzfall und $\tau_M = 10^{-6} s$ für die Relaxationszeit bestimmt.

Bei geringen Leitfähigkeiten $\sigma_M \leq 10^{-5} S/m$ sind zwei getrennte Relaxationen im Frequenzspektrum zu beobachten. Die Schicht-Relaxation dominiert bei niedrigeren Frequenzen, die Cluster-Relaxation bei hohen. Mit steigender Leitfähigkeit σ_M verschiebt sich das Schicht-Maximum zu höheren Frequenzen hin, während das Cluster-Maximum unverändert bleibt. Ab einer Leitfähigkeit σ_M von etwa $10^{-3} S/m$ verschmelzen beide Relaxationen und bilden gemeinsamen einen asymmetrischen Verlust-Peak. Dieser wandert mit weiter steigender Leitfähigkeit σ_M zu noch höheren Frequenzen.

Es ist anzumerken, daß im Fall separierter Relaxationen die Frequenz des maximalen Verlusts für die Cluster-Relaxation bei etwa $1 MHz$ liegt, während sie nach den Simulationsvorgaben

bei $f_M = 1/(2\pi \cdot \tau_M) = 159,2 \text{ kHz}$ zu erwarten wäre. Diese Verschiebung ist ein Effekt der Isolierschichten, was im nächsten Abschnitt genauer betrachtet wird.

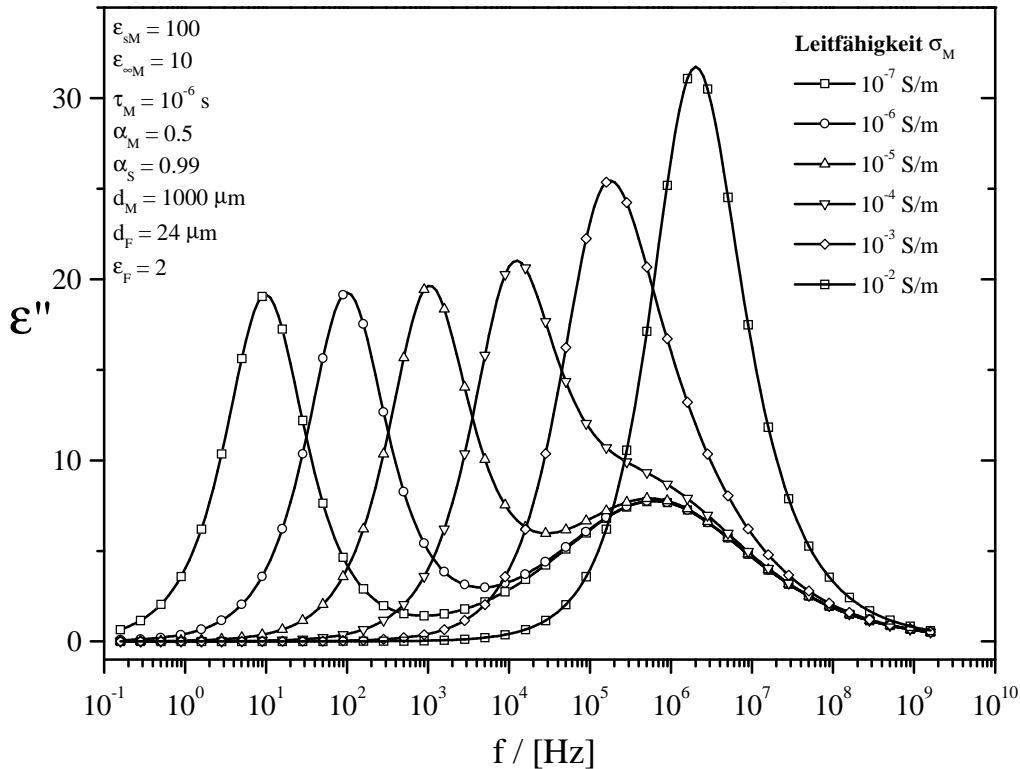


Abb. 5.1: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ logarithmisch gegen die Frequenz bei Variation der Leitfähigkeit σ_M

5.2. Variation der Isolierschichtdicke

Durch die Modifikation der Meßanordnung existiert mit der Isolierschichtdicke d_F ein zusätzlicher Parameter, dessen Wert im Experiment im voraus bekannt ist und auf eine geeignete Art und Weise variiert werden kann. Um die Auswirkungen dieses Parameters auf die Modellfunktion klar darzulegen, wird zunächst eine Verlustkurve mit getrennten Relaxationen aus dem vorausgehenden Beispiel aufgegriffen ($\sigma_M = 10^{-7} \text{ S/m}$). In Abb. 5.2 sind diesem Verlustanteil, dem eine Foliendicke von $d_F = 2 \times 12 \mu\text{m}$ zugrunde liegt, zwei weitere mit $d_F = 2 \times 25 \mu\text{m}$ und $d_F = 2 \times 50 \mu\text{m}$ gegenübergestellt. In Anlehnung an das Experiment, in dem eine Probe mehrmals mit unterschiedlichen Foliendicken vermessen wird, bleiben die übrigen Parameter unverändert.

Man erkennt, daß sich beide Maxima mit wachsender Isolierschichtdicke hin zu höheren Frequenzen verschieben. In der gleichen Weise nimmt die Höhe beider Verlust-Maxima deutlich ab. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, daß sich das Schicht-Maximum wesentlich stärker verkleinert als das Cluster-Maximum. Mit hohen Foliendicken tritt folglich die Cluster-Relaxation in den Vordergrund.

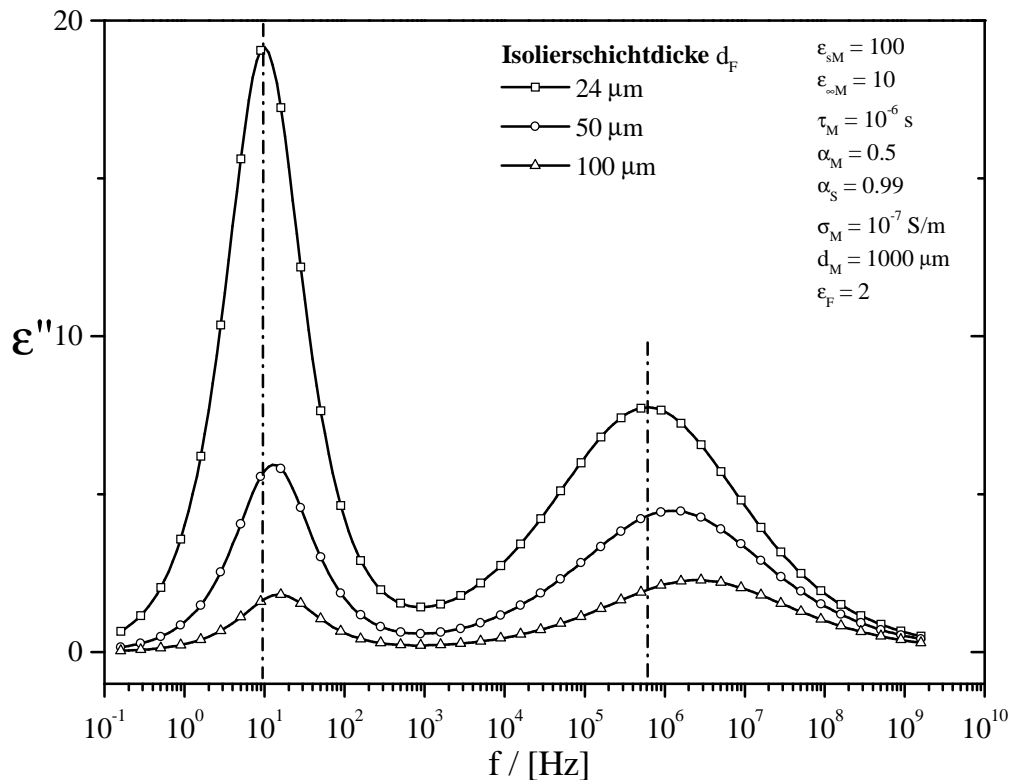


Abb. 5.2: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ logarithmisch gegen die Frequenz für getrennte Relaxationen bei Variation der Isolierschichtdicke d_F

Die nächste Simulation (siehe Abb. 5.3) basiert auf einer Verlustkurve in Abb. 5.1, in der beide Relaxationen zu einem asymmetrischen Maximum verschmolzen sind ($\sigma_M = 10^{-3}$ S/m). Analog zum vorausgehenden wurde lediglich die Isolierschichtdicke d_F variiert. Eine Erhöhung der Isolierschichtdicke hat auch hier eine Verringerung der Verlustwerte und eine Verschiebung des Verlustmaximums zu größeren Frequenzen zur Folge. Wie zuvor tritt die Cluster-Relaxation mit wachsender Isolierschichtdicke in den Vordergrund. Dies äußert sich in einem Anheben der rechten Flanke des gemeinsamen Maximums, so daß die Asymmetrie ausgeprägter wird. Wie sich nachher noch zeigen wird, befindet sich die Cluster-Relaxation in der rechten Flanke des gemeinsamen Maximums.

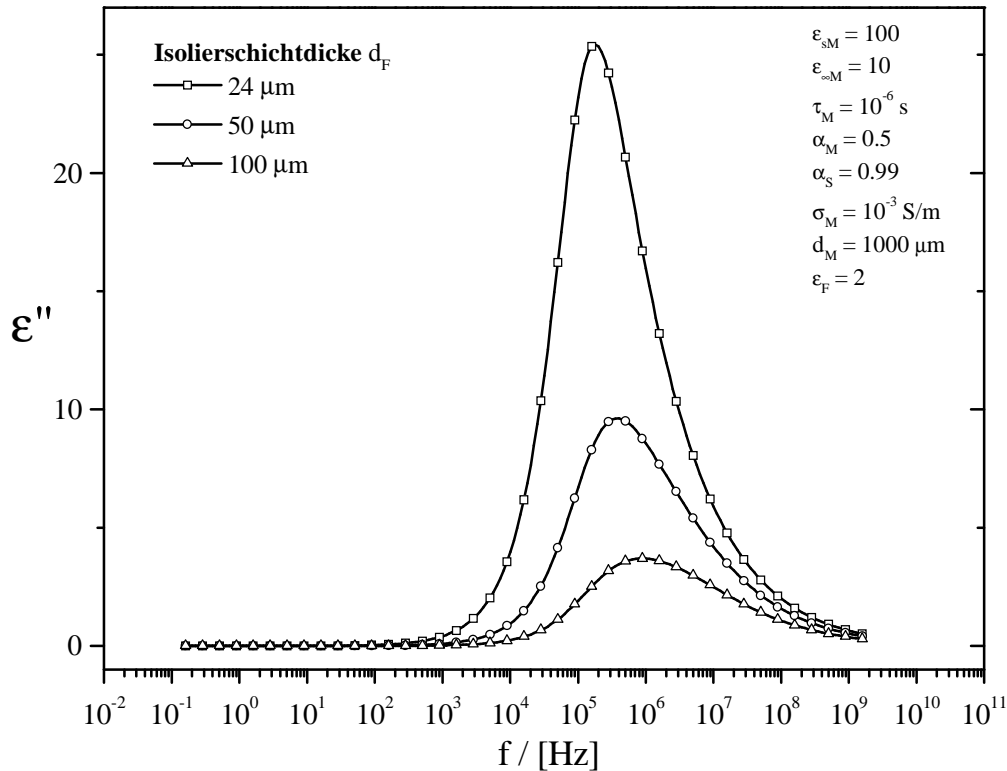


Abb. 5.3: Dielektrischer Verlust $\varepsilon''(f)$ logarithmisch gegen die Frequenz für überlagerte Relaxationen bei Variation der Isolierschichtdicke d_F

Durch die unterschiedliche Gewichtung von Schicht- und Cluster-Relaxation ist es möglich, trotz eines relativ umfangreichen Satzes von zu bestimmenden Parametern Informationen aus den Meßkurven zu gewinnen. Daher wird dieser Effekt im folgenden genauer erläutert:

Betrachten wir dazu Abb. 3.2 in Kapitel 3.3, die den erwarteten Verlauf des Speicheranteils unserer Modellfunktion bei getrennten Relaxationen beinhaltet. Da die Cluster-Relaxation ausschließlich bei hohen Frequenzen zu finden ist, läßt sich zeigen, daß der statische Grenzfall ε_{s1} der Schicht-Relaxation unserer Modellfunktion durch Gl. (2.21) beschrieben wird. Diese Gleichung berücksichtigt die Kompensation des elektrischen Feldes in der mittleren Schicht des Schicht-Systems. In Abb. 5.4 ist der Verlauf von ε_{s1} als Funktion der Isolierschichtdicke d_F graphisch dargestellt. Die übrigen Parameter stimmen mit den vorherigen Simulationen überein. Im umgekehrten Fall können Beiträge der Schicht-Relaxation bei hohen Frequenzen vernachlässigt werden, so daß zur Berechnung von ε_{s2} und $\varepsilon_{\infty2}$ Gl. (2.22) verwendet werden kann. Diese Größen entsprechen den beiden Grenzfällen ($\varepsilon_{sM} = 100$ und

$\varepsilon_{\infty M} = 10$) der Cluster-Relaxation, wobei jedoch hier der Einfluß der Isolierschichten berücksichtigt wird. Sie sind ebenfalls in Abb. 5.4 enthalten.

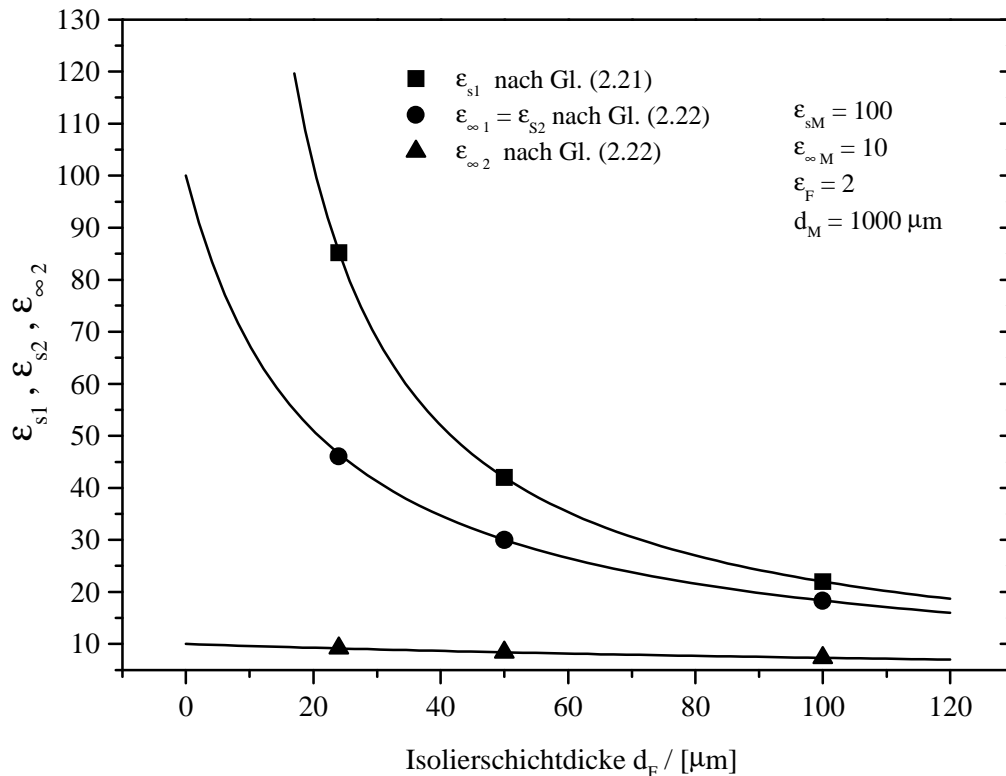


Abb. 5.4: Berechneter Verlauf von ε_{s1} , ε_{s2} und $\varepsilon_{\infty 2}$ als Funktion der Isolierschichtdicke d_F

An der Stelle $d_F = 0$ stimmen ε_{s2} und $\varepsilon_{\infty 2}$ mit den Grenzfällen $\varepsilon_{sM} = 100$ bzw. $\varepsilon_{\infty M} = 10$ der Cluster-Relaxation überein, wogegen ε_{s1} hier divergiert. Daraus resultiert, daß für kleine Isolierschichtdicken die Relaxationsstärke der Schicht-Relaxation $\Delta\varepsilon_S = \varepsilon_{s1} - \varepsilon_{s2}$ die der Cluster-Relaxation $\Delta\varepsilon_M = \varepsilon_{s2} - \varepsilon_{\infty 2}$ bei weitem übertrifft. Im Fall $d_F \rightarrow \infty$ konvergieren die drei Grenzfälle gegen die Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_F = 2$ der Isolierschichten, wobei jedoch ε_{s1} und ε_{s2} näher aneinander liegen. Daher überwiegt hier die Relaxationsstärke der Cluster-Relaxation. Für die Isolierschichtdicken, die den vorherigen Simulationen zugrunde liegen, ergibt sich ein Verhältnis der Relaxationsstärken von $\Delta\varepsilon_S / \Delta\varepsilon_M = 1,01$ bei $d_F = 24 \mu\text{m}$, $\Delta\varepsilon_S / \Delta\varepsilon_M = 0,56$ bei $d_F = 50 \mu\text{m}$ und $\Delta\varepsilon_S / \Delta\varepsilon_M = 0,32$ bei $d_F = 100 \mu\text{m}$. Somit ist offensichtlich, warum in obigen Simulationen die Cluster-Relaxation bei größeren Isolierschichtdicken in den Vordergrund tritt.

5.3. Logarithmisch aufgetragene Verlustkurven

In der Modellfunktion treten die Parameter α_s und α_M , die ein Maß für die Breite von Schicht- bzw. Cluster-Relaxation darstellen, als Exponenten auf. Trägt man daher die Verlustkurven $\varepsilon''(f)$ doppeltlogarithmisch gegen die Frequenz auf, so sind weitere charakteristische Eigenschaften der Modellfunktion zu erkennen. Dazu ist Abb. 5.1 noch einmal aufgeführt, wobei die Simulationsparameter beibehalten wurden und lediglich die Ordinate nun ebenfalls logarithmisch dargestellt wird.

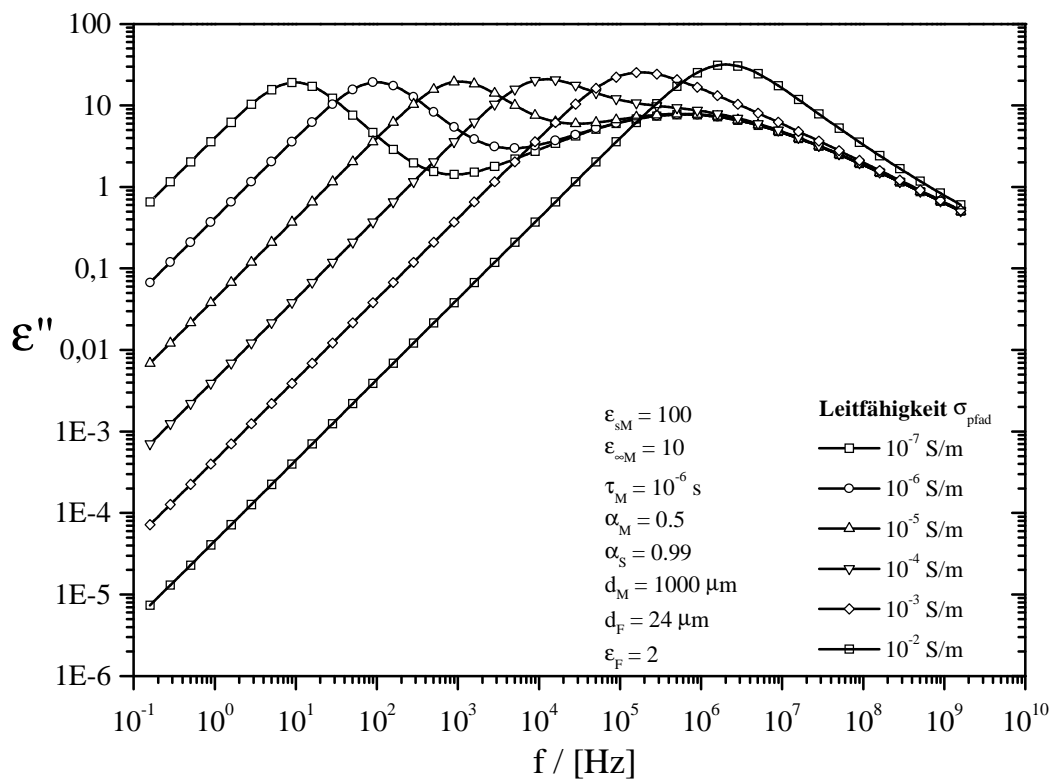


Abb. 5.5: Analog Abb. 5.1 mit logarithmischer Ordinate

Abb. 5.5 ist zu entnehmen, daß bei separierten Relaxationen die Verlustkurven in der linken Flanke der Schicht-Relaxation sowie in der rechten Flanke der Cluster-Relaxation jeweils in zueinander parallele Geraden einmünden. Für $\sigma_M \geq 10^{-3} \text{ S/m}$ zeigt sich in den beiden Flanken des asymmetrischen Peaks der gleiche Effekt. Hierbei stimmen die entsprechenden Steigungen der Geraden mit denen im separierten Fall überein.

Bei dieser Art der Auftragung können die parallelen Geraden mit Hilfe der Potenzfunktion $y = a \cdot f^b$ dargestellt werden, wobei der Parameter b der Steigung der Geraden entspricht.

Durch Anpassung dieser Potenzfunktion an eine Vielzahl von Simulationen zeigte sich, daß die Geradenschar im niederfrequenten Bereich eine Steigung von $b = \alpha_s$ aufweist. Folglich wird hier der Verlust in jedem Fall, auch bei überlagerten Relaxationen, von der Schicht-Relaxation bestimmt. Die Geradenschar im hochfrequenten Bereich hingegen fällt mit einer Steigung von $b = -\alpha_M$ ab. Dieser Teil des Verlustes wird folglich von der Cluster-Relaxation dominiert. Dadurch wird nun auch die vorher aufgestellte Behauptung bestätigt, nach der sich im überlagerten Fall die Cluster-Relaxation in der rechten Flanke des asymmetrischen Peaks befindet.

6. Experimentelles

6.1. Die Morphologie des Füllstoffs Ruß

Im Experiment standen uns sechs handelsübliche Rußsorten zur Verfügung, die sich in ihren Verstärkungseigenschaften sehr stark unterscheiden. Im folgenden werden die Morphologie dieser Ruße sowie Kennwerte zu deren Charakterisierung näher erläutert.

Wie die Strukturforschung zeigt, ist Ruß eine nano-strukturierte, zum Teil hoch geordnete Zusammenlagerung von Kohlenstoffatomen. Die kleinste im Elektronenmikroskop erkennbare äußere Struktureinheit der Ruße sind 5-500 nm große Kohlenstoffgebilde, die sogenannten Primärteilchen [41]. Die Bestimmung der Größe dieser sphärischen Gebilde erfolgt nach Herstellerangaben im Transmissionselektronenmikroskop mittels automatisierter Bildauswertung. Die mittleren Durchmesser für die untersuchten Ruße sind in Tab. 6.1 aufgelistet [43].

Bezeichnung	D/ [nm]	DBP/ [$10^{-5} m^3 / kg$]
N115	16	113
N234	22	125
N330	30	102
N660	67	90
N115g	16	108
N660g	67	87

Tab. 6.1: Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Rußsorten sowie deren Kennwerte Primärteilchendurchmesser D und DBP-Leervolumen

Die darin enthaltenen Paarungen N115/N115g und N660/N660g weisen jeweils die gleiche Primärteilchengröße auf, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Rauigkeit der Primärteilchenoberflächen. Durch den Vorgang der Graphitierung, im wesentlichen Tempern bei 2700° C, werden bei den Rußen N115g und N660g die Oberflächen geglättet [42].

Die Primärteilchen liegen nicht einzeln vor, sondern formieren sich zu kettenförmigen Zusammenschlüssen, den sogenannten Aggregaten. Der Grad der Verzweigung der Aggregate bestimmt die Primärstruktur des Rußes. Bestehen die Aggregate aus einer größeren Anzahl von fusionierten Primärteilchen und weisen sie hochverzweigte Formen auf, so handelt es sich

um einen Ruß mit einer hohen Struktur. Im umgekehrten Fall werden Ruße als niedrig strukturiert bezeichnet, wenn deren Aggregate wenige Primärteilchen enthalten und eher kompakt aufgebaut sind.

Die nächstgrößere Struktureinheit sind Agglomerate, die aus einer Ansammlung von Aggregaten bestehen. Im Gegensatz zu Aggregaten, in denen die Primärteilchen miteinander verschmolzen sind, werden Agglomerate lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Hierbei agglomerieren niedrig strukturierte Ruße zu dichteren Gebilden, als dies bei stark verzweigten Aggregaten der hochstrukturierten Ruße der Fall ist. Der Unterschied in der Primärstruktur wird dabei auf die sogenannte Sekundärstruktur übertragen [41].

Zur Bestimmung der Struktur wird das Leervolumen von Ruß als Schüttgut bestimmt, indem die Hohlräume mit der organischen Flüssigkeit Dibutylphthalat (DBP) aufgefüllt werden [45]. Es ist offensichtlich, daß bei hochstrukturierten Rußen aufgrund der geringeren Packungsdichte das eingebrachte Volumen an DBP größer ist als bei niedrigstrukturierten. Die sogenannten DBP-Zahlen für die untersuchten Ruße sind ebenfalls in Tab. 6.1. enthalten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die ersten vier Ruße in Tab. 6.1, die sich hinsichtlich Struktur und Primärteilchengröße voneinander unterscheiden, als Standardruße bezeichnet. Demgegenüber nennt man die übrigen beiden Ruße, die eine modifizierte Primärteilchenoberfläche besitzen, modifizierte Standardruße oder graphitierte Ruße. Während diese Ruße entsprechend der o. g. Paarungen hinsichtlich der Primärteilchengröße mit dem jeweiligen Standardruß übereinstimmen, zeigen sich in der Kenngröße für die Struktur geringfügige Abweichungen (siehe Tabelle 6.1). Genauere Untersuchungen [44] ergaben jedoch keinerlei derartige strukturelle Unterschiede zwischen Standardruß und graphitiertem Ruß. Daher ist anzunehmen, daß die Differenzen in dieser Kenngröße aus Ungenauigkeiten in der beschriebenen Testmethode resultieren.

6.2. Probenmaterial

Bei den kommerziell hergestellten Proben dient peroxidisch vernetzter Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als Polymer-Matrix [18]. Dieses statistische Styrol-Butadien-Copolymer wird insbesondere als Basis für die Laufflächen von Reifen verwendet.

Für jede Rußsorte stand uns eine Probenserie zur Verfügung, innerhalb der der Volumenanteil des eingemischten Rußes, der Füllgrad Φ , sukzessive erhöht wurde. Vorab erfolgte die Staf-

felung des Füllstoffgehalts nach Massenanteilen. Diese Massenanteile wurden in Volumenanteile umgerechnet. Später wird der Füllgrad Φ einer Mischung aufgrund dieser Umrechnung bis auf die zweite Dezimale genau angegeben.

Sämtliche Proben liegen in Form von quadratischen Platten vor, die eine Kantenlänge von etwa 15 cm und eine Dicke von 1000 – 1600 μm aufweisen.

Der Speicheranteil von SBR ohne Füllstoff ist nach eigenen Messungen im Vergleich zu den beobachteten Schicht- und Cluster-Relaxationen in guter Näherung frequenzunabhängig. Er wird daher in Übereinstimmung mit der Literatur [18,24] mit der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{SBR} = 2,46$ charakterisiert. Die ohmsche Leitfähigkeit von SBR beträgt nach Literaturangaben $\sigma_{SBR} = 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ S/m}$ [18].

In der Literatur wurden keine Beiträge gefunden, die die Dielektrizitätskonstante von Ruß als Füllstoff enthalten. Da die Primärteilchen aus graphitähnlichen Kristalliten aufgebaut sind [41], ist jedoch anzunehmen, daß die Dielektrizitätskonstante von Ruß im Bereich derjenigen von Graphit liegt. Daher wird $\epsilon_c \approx 5$ angesetzt [46]. Die ohmsche Leitfähigkeit von Ruß ist sehr stark von dessen Morphologie abhängig. Für Ruß in kompakter Form liegt sie im Bereich von $\sigma_c = 10^1 - 10^3 \text{ S/m}$ [23,26].

6.3. Isolierschichten

Nach den Ausführungen in Kapitel 2.4 werden an die Isolierschichten die Anforderungen gestellt, daß sowohl ihr Speicheranteil keine Frequenzabhängigkeit besitzt als auch deren dielektrischer Verlust im Vergleich zu den Proben zu vernachlässigen ist.

Daher wurde der Werkstoff Polytetrafluorethylen (Handelsname: Teflon) [18] verwendet, der mit $\epsilon''_{Teflon} = 10^{-4}$ [47] den kleinsten Verlustanteil aller polymeren Werkstoffe für Folien aufweist. Dessen ohmsche Leitfähigkeit liegt mit $\sigma_{Teflon} = 10^{-16} \text{ S/m}$ [47] noch um zwei Dekaden tiefer als bei reinem SBR. Sein Speicheranteil ist durch die Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{Teflon} = 2,1$ [47] charakterisiert. Unter anderem nimmt Teflon in einem Anwendungsbereich von -200°C bis 260°C kein Wasser auf, so daß seine dielektrischen Eigenschaften nicht von den äußeren Bedingungen bei den Messungen beeinflußt werden.

Die Dicken der verwendeten Folien betragen $d_f / 2 = 12, 25, 50, 100 \mu\text{m}$.

6.4. Meßapparaturen

Zur Ermittlung des Speicher- und Verlustanteils von Proben wurden zwei Meßgeräte der Firma HP (Hewlett Packard) verwendet, die zusammen den Frequenzbereich zwischen 20 Hz und 1 GHz abdecken. Beide Meßgeräte bestimmen bei den jeweiligen Meßfrequenzen die komplexe Impedanz des Meßkondensators und rechnen diese in die Größen C_p und R_p (siehe Abb. 2.1) um. Mit Hilfe von Gl. (2.4) und Gl. (2.5) wird daraus der Speicher- und Verlustanteil des Schicht-Systems berechnet.

6.4.1. High-Precision-LCR-Meter HP 4284A

Der Bereich von 20 Hz bis 1 MHz wird durch das High-Precision-LCR-Meter HP 4284A abgedeckt. Dieses Meßgerät arbeitet nach dem sogenannten Vierpolverfahren. Zwei Ausgänge des Meßgerätes versorgen den Meßkondensator mit einer Wechselspannung bekannter Amplitude. In diesem Stromkreis wird mit einem phasenempfindlichen Ampèremeter die Stromstärke gemessen. Die beiden anderen Ausgänge greifen die am Kondensator abfallende Spannung stromlos ab. Aus Spannung, Stromstärke und Phasenbeziehung kann dann die komplexe Impedanz des Kondensators bestimmt werden.

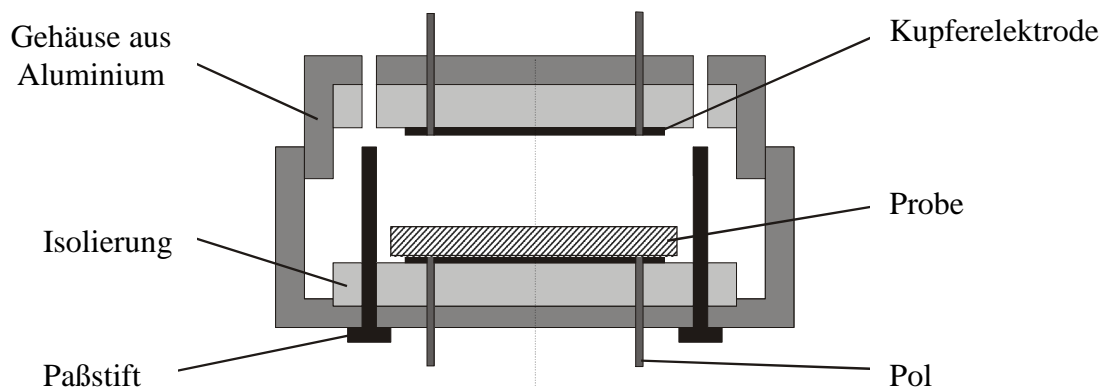


Abb. 6.1: Schematische Skizze der Meßzelle für das Meßgerät HP 4284A

Die Meßzelle zu diesem Gerät wurde in Eigenarbeit angefertigt. Der eigentliche Kondensator besteht aus zwei Kupferelektroden mit einem Durchmesser von 5 cm, die aus Korrosionsgründen mit Gold bedampft sind (siehe Abb. 6.1). Sie sind in eine Teflonplatte eingebettet,

die wiederum an einem Aluminiumgehäuse befestigt ist. Dieses Gehäuse dient einerseits zur Abschirmung nach außen, andererseits zur Fixierung des Kondensators. Des weiteren wurden Paßstifte montiert, um zu gewährleisten, daß die Kupferelektroden planparallel zueinander justiert sind.

6.4.2. Impedance-Analyser HP 4291B

Das Spektrum zwischen 1 MHz und 1 GHz wird durch den Impedance-Analyser HP 4291B erfaßt. Der Meßkondensator zu diesem Gerät wurde kommerziell erworben.

Bei Testmessungen stellte sich heraus, daß die Geometrie dieses Kondensators für unser geschichtetes Dielektrikum ungeeignet ist. Daher wurde dieser Kondensator in Eigenarbeit modifiziert, und die Kalibrierprozedur auf dieses System abgestimmt. Anhand weiterer Testmessungen wurde anschließend die Richtigkeit innerhalb bestimmter Fehlergrenzen der dann erhaltenen Meßergebnisse sichergestellt.

6.5. Probenpräparation

Zunächst wurden aus den Mischungen Plättchen ausgeschnitten, die den Meßkondensator für das Meßgerät HP 4284A (Durchmesser: 5 cm) gerade ausfüllen. Die Bestimmung der Probendicke d_M erfolgte mittels einer handelsüblichen Mikrometerschraube. Innerhalb dieses Plättchens treten Dickenschwankungen bis zu etwa 20 μm auf, so daß die angegebene Probendicke d_M einen Mittelwert über mehrere Probenstellen darstellt.

Indem eine Probe unter Verwendung von unterschiedlich dicken Isolierschichten vermessen wird, entsteht der für die Auswertung benötigte Satz von Meßkurven im niederfrequenten Meßbereich.

Nach diesen Messungen ist ein kleineres Probenplättchen für das Meßgerät HP 4291B unter dem Aspekt auszuwählen, daß der Versatz der Meßkurven an der Grenze ($f = 1$ MHz) der beiden Frequenzbereiche minimiert ist. Daher wurden aus der Probe für das Gerät HP 4284A mehrere Plättchen mit einem Durchmesser von $d = 15$ mm ausgestanzt. Für die nachfolgenden Messungen wurde dasjenige Plättchen gewählt, dessen mittlere Dicke am besten mit dem oben erwähnten Mittelwert übereinstimmt. Durch dieses Zerstückeln der großen Probe kön-

nen außerdem Unstetigkeiten an der Grenze $f = 1 \text{ MHz}$ gering gehalten werden, die aus Dispersionsschwankungen des Rußes innerhalb der gelieferten Platte ($15 \cdot 15 \text{ cm}^2$) resultieren.

7. Innere Struktur von Ruß-Kautschuk-Mischungen

Im folgenden werden zunächst exemplarisch die Meßergebnisse für Mischungen mit dem Ruß N115 graphitiert (N115g) vorgestellt, bei denen der Füllgrad schrittweise zunimmt. Anhand dieser Probenserie sollen charakteristische Eigenschaften der gemessenen dielektrischen Spektren verdeutlicht werden, die bei sämtlichen Rußsorten mehr oder weniger ausgeprägt zu beobachten sind. Anschließend werden die Polarisationsmechanismen für die beobachteten Relaxationstypen erläutert. Hieraus wiederum werden Modellvorstellungen für die innere Struktur der Ruß-Kautschuk-Mischungen abgeleitet.

In diesem Zusammenhang werden nur die Verlustanteile aufgeführt, da daraus wegen ihrer Glockenform leichter Informationen zu entnehmen sind als bei den Speicheranteilen.

7.1. Messungen an einer Probenserie

7.1.1. Niedrig gefüllte Mischungen

Abb. 7.1 zeigt die gemessenen Verlustanteile für drei Füllgrade unterhalb der Perkolationschwelle. Die Dicke der Isolierschichten ist bei dieser Übersicht konstant gehalten und beträgt $d_F = 2 \cdot 12 \mu m = 24 \mu m$.

Jede Verlustkurve besteht aus 200 Meßpunkten, die auf einer logarithmischen Skala gleichmäßig über den Frequenzbereich von 20 Hz bis zu 1 GHz verteilt sind. Bei der Frequenz $f = 1 \text{ MHz}$ weisen die Verlustanteile eine Unstetigkeit auf, was darauf zurückzuführen ist, daß jede Verlustkurve mit zwei verschiedenen Meßgeräten in den entsprechenden Frequenzbereichen aufgezeichnet wurde.

Aus der Messung für die ungefüllte Probe kann abgeschätzt werden, welchen Einfluß die SBR-Kautschukmatrix auf die Spektren der Mischungen besitzt. Eine genauere Betrachtung bei entsprechend kleinen Verlustwerten ergibt eine sehr breite Relaxation im Bereich von etwa 3 MHz. Die Beiträge dieser Relaxation (SBR) sind auch in den Verlustspektren für die drei aufgeführten Mischungen zu finden. Dies kann durch Subtraktion des Verlusts der ungefüllten Probe von denjenigen der Mischungen gezeigt werden.

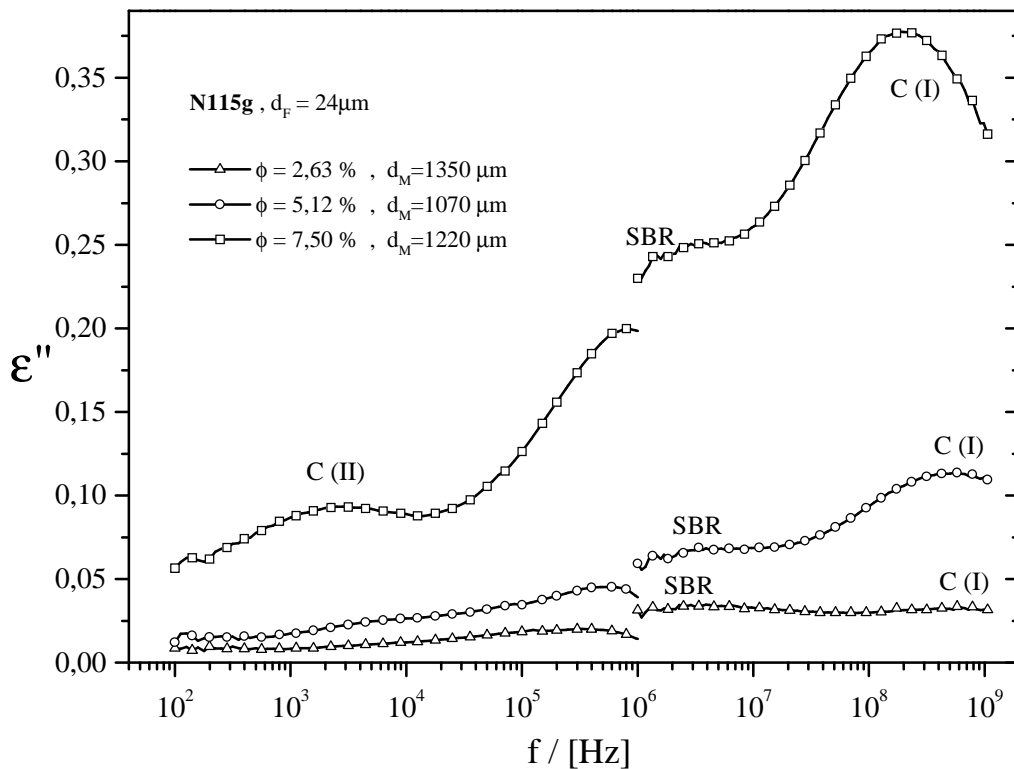


Abb. 7.1: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ gegen den Logarithmus der Frequenz für Mischungen mit dem Ruß N115g bei variablem Füllgrad

Ein Vergleich des Verlustanteils der ungefüllten Probe mit dem der $\phi = 2,63\%$ Mischung ergibt, daß Beiträge von Oberflächenpolarisation an Ruß-Clustern im Bereich $f \geq 100 \text{ MHz}$ zu finden sind. Erhöht man den Füllgrad ($\phi = 5,12\%$ und $\phi = 7,50\%$), so verschiebt sich diese Cluster-Relaxation (Relaxation C (I)) hin zu kleineren Frequenzen, wobei gleichzeitig der Wert des maximalen Verlusts wächst.

Im Fall der $\phi = 7,50\%$ Mischung ist bei etwa $f = 3 \text{ kHz}$ eine weitere Relaxation (C (II)) zu beobachten. Messungen mit unterschiedlich dicken Isolierschichten ergeben, daß die Stärke der Relaxation C(II) mit wachsendem d_F nahezu in gleichem Maße abnimmt wie diejenige von Relaxation C(I). Nach den Ausführungen in Kapitel 5.2 wird Relaxation C(II) daher nicht vom Schichtsystem erzeugt, sondern durch Oberflächenpolarisation an einer weiteren Klasse von Clustern.

7.1.2. Hoch gefüllte Mischungen

Als nächstes werden die gemessenen Verlustanteile für Mischungen an und oberhalb der Perkolationschwelle genauer betrachtet (siehe Abb. 7.2). Wie aus einem Vergleich mit Abb. 7.1 hervorgeht, liegen hier (Abb. 7.2) die Verlustwerte wesentlich höher als für die Mischungen unterhalb der Perkolationschwelle. Dies resultiert daraus, daß in diesen Spektren (Abb. 7.2) Beiträge der Schicht-Relaxation enthalten sind, deren Relaxationsstärke aufgrund der Geometrie des Schichtsystems größere Werte besitzt. Außerdem nehmen die Relaxationsstärken der beiden Cluster-Relaxationen (C(I) und C(II)) im Bereich der Perkolationschwelle maximale Werte an, was im weiteren Verlauf der Arbeit noch ausführlich erläutert wird.

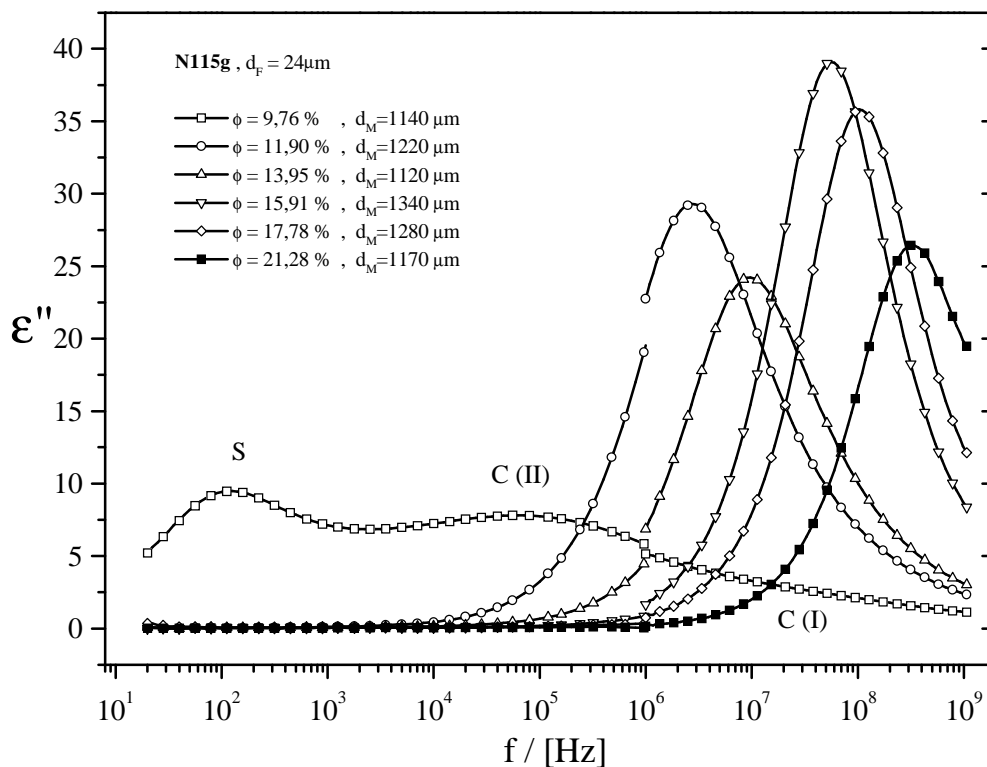


Abb. 7.2: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ gegen den Logarithmus der Frequenz für Mischungen mit dem Ruß N115g bei variablem Füllgrad

Der Verlustanteil der $\phi = 9,76\%$ Mischung (siehe Abb. 7.2) zeigt die Situation, in der Schicht- und Cluster-Relaxation nahezu getrennt voneinander auftreten (vgl. Abb. 5.1). Durch eine Auswertung anhand der Modellfunktion läßt sich nämlich zeigen, daß der Peak bei etwa 100 Hz aus einer Schicht-Relaxation (Relaxation S) resultiert, folglich durch Ladungstransport entlang von Perkolationspfaden entsteht.

Außerdem ergibt sich aus dieser Auswertung, daß die Frequenz des maximalen Verlusts von Relaxation C (II) bei der $\phi = 9,76\%$ Mischung ohne den Einfluß der Isolierschichten bei $f = 2,8\text{ kHz}$ liegen würde. Dies stimmt exakt mit der Position der Relaxation C (II) bei der $\phi = 7,50\%$ Mischung überein. Daher ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß beide Relaxationen von der gleichen Art von Clustern erzeugt werden.

Erhöht man den Füllgrad noch weiter ($\phi \geq 11,90\%$), so ist ein einziger asymmetrischer Verlustpeak zu beobachten. Dessen Maximum verschiebt sich mit wachsendem Füllgrad systematisch zu höheren Frequenzen. Auswertungen anhand der Modellfunktion zeigten, daß hier der Fall überlagerter Relaxationen vorliegt (siehe Abb. 5.1). Der asymmetrische Peak besteht aus einer nahezu „Debye-ähnlichen“ Schicht-Relaxation ($\alpha_s \geq 0,90$), in deren rechten Flanke sich eine breite Cluster-Relaxation ($\alpha_M \approx 0,50$) befindet.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Höhe der asymmetrischen Verlustpeaks sehr unterschiedlich ist und scheinbar keiner Systematik folgt. Nach unserer Modellfunktion ist dies dadurch zu erklären, daß der Wert des maximalen Verlusts von der Dicke der Mischungen abhängt. Wie Abb. 7.2 zu entnehmen ist, weist diese hier herstellungsbedingt Schwankungen auf.

7.2. Interpretation der Meßergebnisse

7.2.1. Niedrig gefüllte Mischungen

Anhand von Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop [48] läßt sich zeigen, daß bei kleinen Füllgraden Aggregate oder Agglomerate räumlich getrennt voneinander in der Kautschukmatrix verteilt sind. Dies ist in Abb. 7.3 schematisch dargestellt. Wie in dieser Illustration ebenfalls angedeutet werden soll, bezeichnet der Parameter d_2 im weiteren Verlauf der Arbeit den mittleren Abstand benachbarter Aggregate oder Agglomerate. Aufgrund einfacher geometrischer Überlegungen reduziert sich dieser Abstand mit wachsendem Füllgrad ϕ [60].

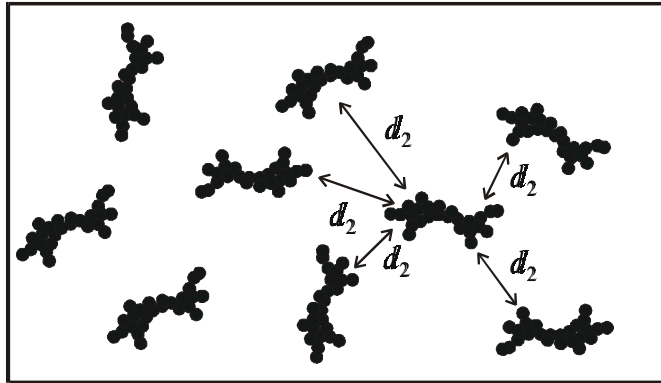


Abb. 7.3: Schematische Darstellung einer niedrig gefüllten Ruß-Kautschuk-Mischung einschließlich einer Erläuterung zum Abstands d_2 benachbarter Partikel

Die Verlustspektren für die Füllgrade $\phi = 5,12\%$ und $\phi = 7,50\%$ beinhalten neben den Beiträgen von reinem SBR lediglich Relaxation C(I) (siehe Abb. 7.1). Daraus ist abzuleiten, daß C(I) durch Oberflächenpolarisation an der oben erwähnten Klasse von Clustern entsteht. Das beobachtete Ansteigen der Verlustwerte mit wachsendem Füllgrad sowie die gleichzeitige Verschiebung der Relaxation hin zu kleineren Frequenzen stimmen qualitativ mit den Vorhersagen des Modells von Böttcher und Hsu überein (siehe Abb. 2.7). Die Ursache hierfür liegt in der Reduzierung des mittleren Partikelabstands d_2 . Eine anschauliche Erklärung für die Verschiebung von Relaxation C(I) ist in Kapitel 9.3.1 enthalten.

Zusätzlich läßt sich anhand des Modells von Böttcher und Hsu die Leitfähigkeit σ_c in dieser Art von Clustern (Relaxation C(I)) abschätzen. Indem man die Frequenz des maximalen Verlusts durch eine Simulation annähert, ergibt sich ein Wert im Bereich von $\sigma_c = 10^0 S/m$. Dieser liegt etwa eine Dekade unterhalb des Bereichs $\sigma_{Ru\beta} = 10^1 - 10^3 S/m$, der für die Leitfähigkeit von reinem Ruß üblicherweise der Literatur zu entnehmen ist [23,26]. Diese Abweichung kann daraus resultieren, daß der Simulation kugelförmige Cluster zugrunde liegen, wohingegen die Aggregate oder Agglomerate verzweigte Gebilde sind.

7.2.2. Entstehung von lokalen Netzwerken

Wie die Diskussion des statischen Grenzfalles später noch zeigen wird, liegt die Perkolationschwelle für Mischungen mit dem Ruß N115g bei $\phi_c = 9,80\%$. Bei einem Füllstoffgehalt von etwa 2,3% unterhalb der Perkolationschwelle sind im dielektrischen Spektrum erstmals Bei-

träge einer weiteren Cluster-Relaxation (C(II)) deutlich zu erkennen. Nur knapp unterhalb der Perkolationschwelle ($\phi = 9,76\%$) nimmt die Stärke dieser Relaxation relativ große Werte an (siehe Abb. 7.2).

Simulationen anhand des Modells von Böttcher und Hsu ergeben, daß die effektive Leitfähigkeit im Inneren dieser weiteren Klasse von Clustern etwa $\sigma_c = 10^{-5} S/m$ beträgt und damit um annähernd fünf Dekaden unter derjenigen der Cluster C(I) liegt. Leitfähigkeitswerte dieser Größenordnung sind typisch für bereits perkolierte Mischungen, die sich nur knapp oberhalb der Perkolationschwelle befinden. Dies zeigen sowohl in der Literatur enthaltene Widerstandsmessungen an Ruß-Kautschuk-Mischungen [23-28] als auch die später folgende Diskussion der ohmschen Leitfähigkeit (siehe Kapitel 9.2). Die Struktur dieser deutlich weniger leitenden Cluster soll nun anhand folgender Skizze verdeutlicht werden.

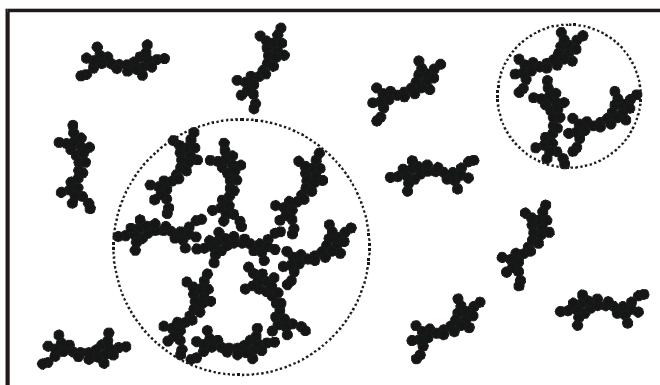


Abb. 7.4: Illustration zu Bildung von lokalen Netzwerken (gepunktete Kreise: effektiver Cluster bestehend aus einem lokalen Netzwerk)

In manchen Bereichen der Mischung ist der Füllgrad lokal erhöht. Hier bilden sich bereits lokale Perkolationsnetzwerke, während in deren Umgebung die Cluster noch räumlich getrennt vorliegen. Diese lokalen Netzwerke sind daher als effektive Cluster zu betrachten, die aufgrund von Oberflächenpolarisation Relaxation C(II) erzeugen. Die Tatsache, daß es sich um lose, einem Netzwerk ähnliche Gebilde handelt, läßt sich aus obiger Abschätzung der effektiven Leitfähigkeit in diesen Clustern ableiten. Die Ursache für die Bildung der lokalen Netzwerke beruht auf den im System enthaltenen Wechselwirkungen und wird später ausführlich erläutert.

Als nächstes ist zu klären, weshalb sich die Leitfähigkeit in den lokalen Netzwerken so deutlich von derjenigen in den Agglomeraten oder Aggregaten unterscheidet. An späterer Stelle wird sich noch zeigen, daß sich in einem Perkolationsnetzwerk weniger leitende Kontaktbe-

reiche zwischen den einzelnen Aggregaten befinden. Diese Kontaktstellen besitzen großen Einfluß auf die effektive Leitfähigkeit des Netzwerks, so daß diese Leitfähigkeit deutlich von derjenigen von reinem Ruß abweicht. Demgegenüber sind Aggregate oder Agglomerate Gebilde, die schon vor dem Einmischen des Rußes in den Kautschuk existieren. Die einzelnen Bestandteile dieser Gebilde sind entweder miteinander verschmolzen (Aggregate) oder fest in ohmschem Kontakt (Agglomerate). Deren Leitfähigkeit gleicht daher derjenigen von reinem Ruß.

7.2.3. Der Bereich der Perkolationsschwelle

Im Bereich der Perkolationsschwelle nimmt die Anzahl der lokalen Netzwerke mit anwachsendem Füllgrad zu, wie ebenfalls an späterer Stelle erörtert wird (siehe Kapitel 7.3.1). Gleichzeitig damit verringert sich der mittlere Abstand zwischen den lokalen Netzwerken, wodurch die Stärke der Relaxation C(II) analog zu Relaxation C(I) ansteigt (siehe Abb. 7.2, $\phi = 9,76 \%$).

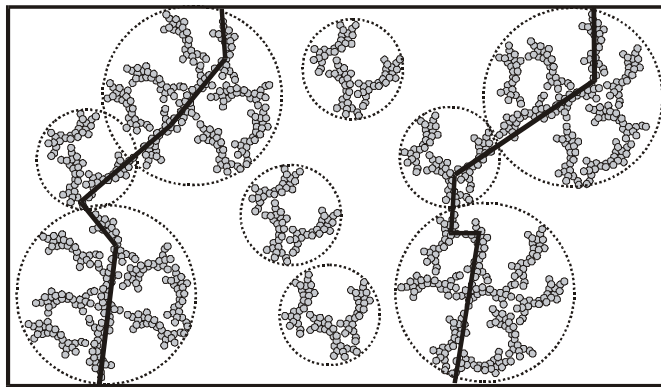


Abb. 7.5: Perkolation der lokalen Netzwerke (durchgezogene Linien: Perkulationspfade)

Bedingt durch die Reduzierung der Abstände, können leitende Verbindungen zwischen den einzelnen lokalen Netzwerken entstehen (siehe Abb. 7.5). Auf diese Weise bilden sich vereinzelt Perkulationspfade, so daß der Ladungstransport durch die gesamte Mischung hindurch ermöglicht wird. Dies führt zum Auftreten einer Schicht-Relaxation S, wie sie im Spektrum der Probe mit dem Füllgrad $\phi = 9,76 \%$ enthalten ist.

Ein Vergleich der Ergebnisse für sämtliche zur Verfügung stehenden Rußsorten zeigte, daß die Polstelle des statischen Grenzfalles (siehe Abb. 2.6) sich bei demjenigen Füllgrad befindet,

bei dem die Beiträge der lokalen Netzwerke gerade aus dem dielektrischen Spektrum verschwinden. An dieser Stelle konvergieren die mittleren Absände zwischen benachbarten lokalen Netzwerken gegen null, so daß sich hier diese Gebilde zu einem einzigen großen Cluster, dem Perkulationsnetzwerk der gesamten Probe, zusammenschließen. Der Polarisationsmechanismus innerhalb dieses Perkulationsnetzwerks erzeugt die Schicht-Relaxation.

Nach der allgemein üblichen Definition ist die Perkulationsschwelle derjenige Füllgrad, bei dem sich erstmalig leitende Pfade durch die gesamte Probe ausbilden. Für die Mischungen mit dem Ruß N115g wäre dies bei einem Füllgrad von etwa $\phi = 9,76\%$. Da sich dieser Füllgrad nur minimal vom Ort der Polstelle $\phi_c = 9,80\%$ unterscheidet, wird im weiteren Verlauf der Arbeit zwischen diesen beiden Größen nicht unterschieden (siehe Kapitel 9.2).

7.2.4. Mischungen oberhalb der Perkulationsschwelle

Durch die Bildung eines Perkulationsnetzwerks steigt die ohmsche Leitfähigkeit von Ruß-Kautschuk-Mischungen oberhalb der Perkulationsschwelle sprunghaft um etliche Dekaden. Aus diesem Grund ist die Schicht-Relaxation bei der ersten perkolierten Mischung ($\phi = 11,90\%$, siehe Abb. 7.2) bereits jenseits von $f = 1\text{ MHz}$ zu finden. Erhöht man den Füllgrad weiter, so wird dieses Netzwerk dichter, was dann zu einem weiteren Anstieg der Leitfähigkeit in den Mischungen führt. Auf diese Weise verschiebt sich die Schicht-Relaxation mit wachsendem Füllgrad systematisch zu immer höheren Frequenzen (siehe Abb. 7.2).

Neben der Schicht-Relaxation sind in den asymmetrischen Verlustpeaks oberhalb der Perkulationsschwelle (siehe Abb. 7.2) auch Beiträge einer Cluster-Relaxation enthalten. Diese Relaxation resultiert aus den bereits erwähnten weniger leitenden Kontaktbereichen, die sich zwischen den einzelnen Elementen (Aggregate oder Agglomerate) des Perkulationsnetzwerks befinden. Dieser Polarisationsmechanismus gleicht im wesentlichen demjenigen von Relaxation C(I). Die Ursache dafür, daß sich diese Cluster-Relaxation zusammen mit der Schicht-Relaxation zu höheren Frequenzen verschiebt, wird in Kapitel 9.3.1 diskutiert.

Da auch in den lokalen Netzwerken Kontaktbereiche enthalten sind, wird der oben erwähnte Relaxationstyp auch bei den Mischungen unterhalb der Perkulationsschwelle erwartet. Im Fall der $\phi = 7,50\%$ Mischung (siehe Abb. 7.1) ist anzunehmen, daß diese Beiträge in der Relaxa-

tion C(I) enthalten sind. Für den Füllgrad $\phi = 9,76\%$ kann diese Relaxation durch Meßergebnisse bei größeren Isolierschichtdicken sichtbar gemacht werden. Sie befindet sich in der rechten Flanke von Relaxation C(II).

7.3. Ableitung struktureller Modellvorstellungen

7.3.1. Auswirkungen der lokalen Netzwerke auf die Position der Perkolationsschwelle

Die Auswertung der Meßergebnisse für die unterschiedlichen Rußsorten ergab, daß die Position der Perkolationsschwelle mit dem erstmaligen Auftreten von Beiträgen lokaler Netzwerke in den dielektrischen Spektren korreliert ist. Dies wird in Kapitel 9.1 noch ausführlich diskutiert. Im folgenden wird die Ursache für die Bildung dieser Cluster erläutert und obiger Zusammenhang analysiert.

Der Ausgangspunkt hierzu ist der Vorgang des Einmischens der Füllerpartikel in den Kautschuk. In einer ersten Modellvorstellung kann dieser Prozeß in zwei Phasen unterteilt werden: Zunächst wird das Füllmaterial, das aus großen Agglomeraten besteht, in den Kautschuk eingebracht. Anschließend zerteilen sich diese Klumpen durch das Einwirken großer mechanischer Scherkräfte in kleinere Agglomerate oder Aggregate. In einer zweiten Phase bedingen diese Kräfte eine Migration der Füllerpartikel durch den Kautschuk, so daß sich lokale Unterschiede im Füllgrad ausgleichen. Mit fortschreitender Dauer des Einmischens nähert sich die Verteilung der Partikel einem Gleichgewichtszustand an.

Dieser zweite Schritt, das Annähern an einen Gleichgewichtszustand, setzt sich beim anschließenden Fixieren der Mischungen, dem Vernetzen, fort. Durch Erhitzen der Probe vor der Fixierung wird die Viskosität des Kautschuks stark herabgesetzt, wodurch sich wiederum die Mobilität der Füllerpartikel erhöht. Dadurch kann eine Diffusion der Partikel ermöglicht werden. Für die Größe der Diffusionslängen während dieses Tempervorgangs existieren jedoch sehr unterschiedliche Vorstellungen [49,50], so daß der Beitrag dieser Phase zum Annähern an den Gleichgewichtszustand nicht abzuschätzen ist.

Da die Partikel während der zweiten Phase ihre Position in der Mischung verändern, ist anzunehmen, daß sie miteinander kollidieren. Die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision liegt hier-

bei um so höher, je kleiner der mittlere Abstand d_2 zwischen den Partikeln und somit je größer der Füllgrad ist [49].

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Partikel bei einer Kollision aneinander haften bleiben, läßt sich aus den im System enthaltenen Wechselwirkungen ableiten. Dies sind im einzelnen die Ruß-Kautschuk-, Ruß-Ruß- und Kautschuk-Kautschuk-Wechselwirkung. Die Kautschuk-Kautschuk-Wechselwirkung wird bei der weiteren Argumentation außer acht gelassen, da lediglich Systeme mit SBR-Kautschuk untersucht wurden und diese dadurch bei allen Mischungen unverändert bleibt. Dominiert in der Gegenüberstellung der beiden weiteren Beiträge die Ruß-Ruß-Affinität, so liegt die Klebewahrscheinlichkeit in der Nähe des Wertes eins. Im umgekehrten Fall werden um so kleinere Werte erwartet, je mehr die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung an Einfluß gewinnt.

Bei hohen Klebewahrscheinlichkeiten reichen im Mittel schon wenige Kollisionen aus, damit Partikel aneinander kleben bleiben. Da der obige Zusammenhang zwischen der Anzahl der Kollisionen und dem Füllgrad gegeben ist, setzt hier folglich die Bildung von größeren Strukturen bereits bei kleinen Füllgraden ein. Diese größeren Strukturen entsprechen in dieser Modellvorstellung den lokalen Netzwerken.

Setzt man die eingangs erläuterte Migration der Partikel in der zweiten Phase des Einmischens einer Diffusion gleich, so können zur Beschreibung dieser Cluster-Bildung allgemein bekannte Aggregationsmodelle herangezogen werden [51-57]. Hierbei liegen der sogenannten diffusionskontrollierten Aggregation [52-55] Systeme mit hoher Klebewahrscheinlichkeit zugrunde. Nach diesem Modell sind die erzeugten Cluster stark verzweigte Gebilde, die einen großen Anteil an Leervolumen enthalten [54,55]. Diese Aussage stimmt also mit dem Ergebnis obiger Abschätzung einer relativ geringen Leitfähigkeit innerhalb der lokalen Netzwerke (siehe Kapitel 7.2.2) überein.

Systeme mit kleiner Klebewahrscheinlichkeit hingegen werden durch die reaktionskontrollierte Aggregation beschrieben. In diesem Fall sind die entstehenden Gebilde deutlich dichter, enthalten also weniger Leervolumen [56,57].

Die bisherigen Erläuterungen hinsichtlich der lokalen Netzwerke lassen sich nun wie folgt zusammenfassen: Diese Klasse von Clustern bildet sich bei um so kleineren Füllgraden, je stärker die Ruß-Ruß-Affinität bei den im System enthaltenen Wechselwirkungen in den Vor-

dergrund tritt. Nach den Aggregationsmodellen steigt gleichzeitig damit der Anteil des darin enthaltenen Leervolumens, der durch Kautschuk ausgefüllt wird.

Um die Auswirkungen der lokalen Netzwerke auf die Position der Perkolationsschwelle zu verdeutlichen, wird ein System betrachtet, bei dem die Ruß-Ruß-Affinität dominiert. Die darin enthaltenen lokalen Netzwerke werden als effektive Cluster betrachtet (siehe Abb.7.5). In einem solchen effektiven Cluster ist der Volumenanteil an Ruß nach den obigen Ausführungen relativ gering. Dies bewirkt gleichsam eine Erhöhung des Volumenanteils der an der Perkolation beteiligten effektiven Cluster, wodurch sich die Abstände zwischen den effektiven Clustern schneller reduzieren. Folglich ist hier die Perkolationsschwelle schon erreicht, während bei einer Rußsorte mit weniger dominierender Ruß-Ruß-Affinität die Cluster noch räumlich separiert vorliegen. Anhand dieser Argumentation wird deutlich, daß die Perkolationsschwelle bei um so kleineren Füllgraden erwartet wird, je stärker die Ruß-Ruß-Affinität in den Vordergrund tritt.

Zur Bekräftigung dessen ist noch anzumerken, daß das Senken der Perkolationsschwelle durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Partikeln anhand von eigenen Monte-Carlo-Simulationen geprüft wurde [58]. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse stimmen exakt mit dem obigem überein. Außerdem sind in der Literatur einige Beiträge vorhanden, in denen dieser Effekt im gleichen Rahmen diskutiert wird [23,61,67,74,75].

7.3.2. Modell zur Beschreibung der Kontaktbereiche

Durch den Vorgang des Einmischens werden die Oberflächen der Aggregate oder Agglomerate mit Kautschuk bedeckt. Lagern sich diese Partikel zu Netzwerken zusammen, so muß der Kautschuk zwischen diesen Partikeln verdrängt werden. Für Rußsorten, bei denen die Ruß-Ruß-Wechselwirkung gegenüber der Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung sehr stark in den Vordergrund tritt, ist davon auszugehen, daß der Kautschuk nahezu vollständig aus den Kontaktbereichen beseitigt wird. Im umgekehrten Fall, bei einer dominierenden Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung, werden die Partikel ohne einen äußeren Zwang kaum Netzwerke bilden. Bei ausreichend hohen Füllgraden erwächst dieser Zwang aus geometrischen Gründen, so daß dann Netzwerke entstehen müssen. Trotzdem ist anzunehmen, daß in den Kontaktbereichen gebundene Kautschukschichten [64] an den Partikeloberflächen haften bleiben.

Wie aus diesen Ausführungen hervorgeht, ist die mittlere Dicke der Kautschukschichten zwischen den perkolierenden Partikeln mit dem Verhältnis der Wechselwirkungen im System korreliert. Im folgenden wird ein einfaches Modell vorgestellt, anhand dessen diese Dicke abgeschätzt werden kann. Dies ist ein weiteres Modell zur Beschreibung der Cluster-Relaxation. Die Abschätzung geschieht hier über die Diskussion des statischen Grenzfalls ε_{sM} (siehe Abb. 2.6).

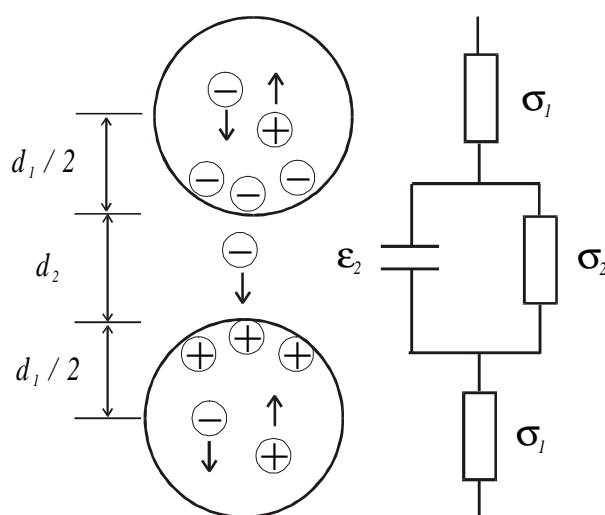


Abb. 7.6: Illustration zur Speicherung von Ladungen an den Kontaktstellen zwischen den Füllpartikeln und Ersatzschaltbild dazu

Dieses Modell basiert auf einem geeigneten Ersatzschaltbild (siehe Abb. 7.6). Da Ruß im Vergleich zu seiner großen ohmschen Leitfähigkeit kaum Ladungen speichert (siehe Kapitel

6.2), werden darin die Rußpartikel als ohmsche Widerstände dargestellt. Zwischen den Partikeln befindet sich Kautschuk, so daß die Leitfähigkeit σ_2 in den Kontaktbereichen unter derjenigen der Füllpartikel σ_1 liegt. Dadurch wird an den Grenzflächen zwischen Ruß und Kautschuk der Abfluß von Ladungen blockiert, was im statischen Grenzfall zur Bildung von Polarisationsladungen führt. Im Ersatzschaltbild wird dies berücksichtigt, indem jeder Kontaktstelle eine Parallelschaltung eines Kondensators mit einem ohmschen Widerstand entspricht. Legt man diesem System die Geometrie eines geschichteten Dielektrikums zugrunde, so kann dessen dielektrische Funktion analog zu den Ausführungen in Kapitel 2.4 berechnet werden [1,62]. Für den statischen Grenzfall ε_s ergibt sich:

$$\varepsilon_s = \frac{(d_1 + d_2) \cdot (\varepsilon_2 d_2 \sigma_1^2)}{(\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1)^2} \quad (7.1)$$

Hierbei bezeichnet d_1 den Durchmesser eines Partikels. ε_2 steht für die Dielektrizitätskonstante des Kautschuks.

In zahlreichen Veröffentlichungen [59-62] wurde festgestellt, daß bei der vorliegenden Art von Leiter-Isolator-Mischungen Tunnelströme zwischen den Füllpartikeln existieren. Für diesen Fall wird die Stromdichte im Kontaktbereich durch den Ausdruck

$$j_2 = U \cdot E \cdot \exp(-F \varphi^{1/2} d_2) \quad (7.2)$$

beschrieben [62,63], wobei U die angelegte Spannung, φ die Höhe der Potentialbarriere und d_2 der Abstand zwischen den Oberflächen der Ruß-Cluster ist. E und F sind Konstanten, deren Bedeutung hier keine Rolle spielt. Wie Gl. (7.2) zu entnehmen ist, wächst der Tunnelstrom exponentiell, je näher die Ruß-Cluster aneinander liegen.

In obiger Modellvorstellung bedeutet dies, daß die Leitfähigkeit der Kontaktstellen σ_2 mit sich verringerndem Abstand d_2 wächst und im Grenzfall $d_2 \rightarrow 0$ derjenigen von reinem Ruß entspricht. Sie kann daher dargestellt werden als [60]:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \cdot \exp(-d_2 / d_0) \quad (7.3)$$

Durch Einsetzen von Gl. (7.3) in Gl. (7.1) läßt sich nun der Verlauf des statischen Grenzfalls als Funktion des Partikelabstands d_2 berechnen. Abb. 7.7 zeigt eine solche Auftragung. Bei dieser Simulation wurde die Reichweite d_0 so gewählt, daß die maximalen Werte von ε_s den größten im Experiment beobachteten ε_{sM} entsprechen. Der Wert für den Partikeldurchmesser

d_1 liegt im Bereich üblicher Aggregatgrößen. ϵ_2 stimmt mit der Dielektrizitätskonstanten von SBR überein (vgl. Kapitel 6.2).

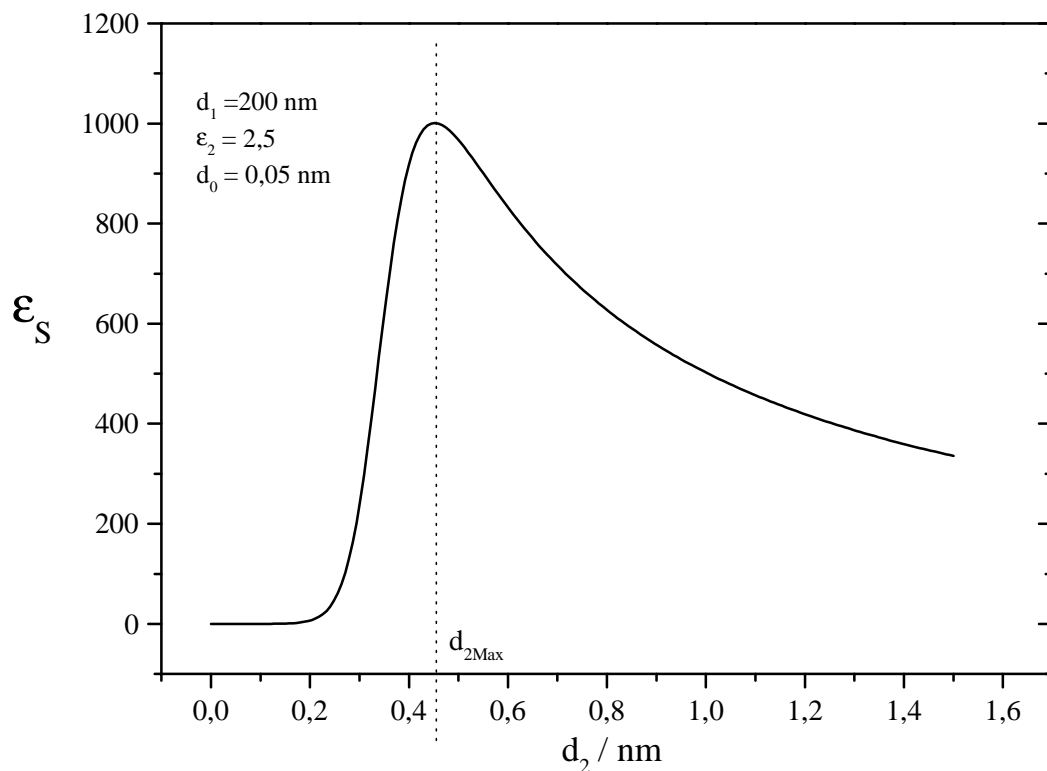


Abb. 7.7: Statischer Grenzfall ϵ_s als Funktion des Partikelabstands d_2 berechnet nach Gl. (7.1) und (7.3)

Nähern sich in einer Mischung die Partikel einander an, so steigt zunächst der statische Grenzfall ϵ_s (siehe Abb. 7.7). In diesem Bereich ist die Distanz zwischen den Partikeln noch so groß, daß kaum Oberflächenladungen durch Tunnelströme abfließen. Das Ersatzschaltbild in Abb. 7.7 beschreibt also hier ein geschichtetes Dielektrikum, das aus einer isolierenden und zwei leitenden Schichten besteht. Bis auf die Reihenfolge der Schichten, die in diesem Rahmen nicht von Bedeutung ist [1], entspricht dieses System (siehe Abb. 7.7) demjenigen in Kapitel 2.4. Dementsprechend wird auch hier im statischen Grenzfall das elektrische Feld innerhalb der leitenden Schichten kompensiert (siehe Abb. 2.8). Außerdem steigt der Wert des Grenzfalles ϵ_s mit dem Kehrwert der Isolierschichtdicke (siehe Gl. 2.21), also mit $1/d_2$.

Jenseits eines Maximums fällt ϵ_s anschließend monoton mit abnehmender Distanz d_2 . Aufgrund des anwachsenden Tunnelstroms werden an den Grenzflächen immer weniger Ladungen blockiert, was sich in einem Angleichen der Leitfähigkeiten in den Partikeln und Kon-

taktstellen äußert. Im Ersatzschaltbild bedeutet dies, daß bei niedrigen Frequenzen die Admittanz des ohmschen Elements diejenige des kapazitiven zunehmend übersteigt. Wegen der Addition dieser Admittanzen bei einer Parallelschaltung (siehe Abb. 7.7) tritt daher das kapazitive Element in den Hintergrund, wodurch ε_s im Grenzfall $d_2 \rightarrow 0$ gegen null geht.

Im folgenden wird nun erläutert, wie sich anhand dieses Modells Aussagen über die innere Struktur von perkolierten Ruß-Kautschuk-Mischungen treffen lassen.

Längs eines Perkolationspfads ist eine Vielzahl von in Abb. 7.7 dargestellten Systemen in Serie geschaltet. Anhand des Reihenschaltungsgesetzes für Admittanzen läßt sich zeigen [1], daß die dielektrische Funktion der gesamten periodischen Abfolge von in Abb. 7.7 skizzierten Elementen derjenigen eines einzelnen entspricht. Somit ist es sinnvoll, die dielektrischen Eigenschaften von perkolierten Mischungen anhand einer einzigen repräsentativen Kontaktstelle zu diskutieren.

Erhöht man bei realen Mischungen den Füllgrad, so bedeutet das in obiger Modellvorstellung, daß sich der mittlere Partikelabstand d_2 bei einer repräsentativen Kontaktstelle verringert. Im Grenzfall hoher Füllgrade konvergiert d_2 gegen einen bestimmten Wert, der von der Packungsdichte der Aggregate oder Agglomerate sowie der Dicke von etwaigen Kautschuk-schichten zwischen diesen Partikeln abhängt. Dies wird nun genauer betrachtet.

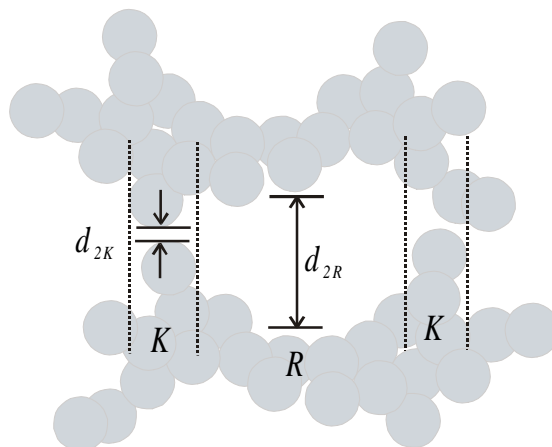


Abb. 7.8: Illustration zur Verteilung der Abstände d_2 bei realen Aggregaten
(K: Kontaktbereich, R: übrige Bereiche)

Die schematische Darstellung in Abb. 7.8 soll die lokal unterschiedlichen Abstände d_2 zwischen zwei realen Aggregaten verdeutlichen. In den Kontaktbereichen K , wo sich die Partikel aufgrund ihrer Form berühren, wird der Abstand d_{2K} im Grenzfall hoher Füllgrade durch die

mittlere Dicke gebundener Kautschukschichten bestimmt. Diese Dicke liegt typischerweise im Bereich von etwa $d_{2K} \approx 1 \text{ nm}$ [64]. In den übrigen Bereichen R hängt der Mittelwert d_{2R} von der Form der Partikel ab und ist deshalb bei verzweigten Strukturen deutlich gegenüber den Kontaktbereichen erhöht.

Sei nun c der Grenzwert des statischen Grenzfalls ε_s bei hohen Füllgraden, der durch eine Mittelung über den gesamten Bereich zwischen den Aggregaten berechnet wird. Dieser Mittelwert besteht aus der Summe der Beiträge c_K der Kontaktbereiche und c_R der übrigen Bereiche. Es gilt folglich:

$$c = c_K + c_R \quad (7.4)$$

Dies kann anhand eines geeigneten Ersatzschaltbildes, in dem die Bereiche K und R parallel geschaltet sind, gezeigt werden.

Wie aus Abb. 7.8 hervorgeht, reduziert sich der mittlere Abstand d_{2R} im Bereich R , wenn die Dicke der gebundenen Kautschukschichten d_{2K} abnimmt. Da der Abstand d_{2R} die Dicke d_{2K} jedoch bei weitem übertrifft, ist in erster Näherung anzunehmen, daß der Beitrag c_R nicht von der Dicke der Kautschukschichten d_{2K} abhängt (siehe Abb. 7.8). Bei der Diskussion des Grenzwerts c als Funktion der Schichtdicke d_{2K} kann c_R daher als konstanter Term betrachtet werden. Hierbei besitzt die Abhängigkeit des Beitrags c_R vom Abstand d_{2R} keinerlei Bedeutung, so daß der Parameter d_{2R} im folgenden nicht mehr benötigt wird. Die Bezeichnung d_{2K} wird daher durch d_2 ersetzt.

Zum Term c_R addieren sich die Beiträge des Kontaktbereichs K , deren Abhängigkeit von der mittleren Dicke der Kautschukschichten d_2 in Abb. 7.7 dargestellt ist. Im Grenzfall hoher Füllgrade ist anzunehmen, daß diese Dicke im Bereich $d_2 < d_{2Max}$ (siehe Abb. 7.7) liegt, wo ε_s eine monoton steigende Funktion ist. Dies wird später noch genauer erläutert (siehe Kapitel 9.1). Somit steigt der Mittelwert c über den gesamten Bereich monoton mit wachsender Dicke d_2 der gebundenen Kautschukschichten.

Für reale Ruß-Kautschuk-Mischungen läßt sich nach den Modellvorstellungen in diesem Kapitel folgendes über den Grenzwert c des statischen Grenzfalls der Cluster-Relaxation bei hohen Füllgraden vorhersagen: Je stärker die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung bei einer bestimmten Rußsorte dominiert, desto größer ist die mittlere Dicke d_2 der gebundenen Kaut-

schuhschichten in den Kontaktbereichen. Gleichzeitig damit wächst der Grenzwert c des statischen Grenzfalls. Bei etwaigen Vergleichen zwischen unterschiedlichen Rußsorten sind jedoch im Umkehrschluß die strukturellen Beiträge (Bereiche R , siehe Abb. 7.8) zu berücksichtigen.

8. Bestimmung der Probenparameter

Dieses Kapitel zeigt, wie die Parameter $\alpha_M, \tau_M, \Delta\epsilon_M, \epsilon_{\infty M}, \alpha_S, \sigma_M$ der Modellfunktion aus den experimentellen Ergebnissen zu gewinnen sind. Da diese Parameter die dielektrischen Eigenschaften der Mischungen charakterisieren, werden sie zukünftig als Probenparameter bezeichnet. Anschließend wird die Genauigkeit der Werte für die Probenparameter anhand von Reproduzierbarkeitsmessungen abgeschätzt.

8.1. Auswertung von Meßergebnissen

Zur Auswertung von Meßkurven werden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Dabei wird zwischen niedrig und hoch gefüllten Ruß-Kautschuk-Mischungen unterschieden. Die Auswahl des geeigneten Verfahrens erfolgt unter dem Aspekt, ob die Schicht-Relaxation der betreffenden Mischung im Meßbereich erfaßt ist.

8.1.1. Niedrig gefüllte Ruß-Kautschuk-Mischungen

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dem statischen Grenzfall der Cluster-Relaxation ϵ_{sM} große Bedeutung zukommen, da anhand dessen wichtige Eigenschaften der Mischungen, wie der mittlere Abstand der Ruß-Cluster, diskutiert werden können. Daher wird zunächst ein einfaches Verfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe der Wert des statischen Grenzfalls bei nicht perkolierten Mischungen aus den Meßkurven zu gewinnen ist.

In Abb. 3.2 ist schematisch dargestellt, daß im Fall separierter Relaxationen der Realteil der Modellfunktion zwischen Schicht- und Cluster-Relaxation ein Plateau aufweist. Aus der Höhe $\epsilon_{\infty 1} = \epsilon_{s2}$ dieses Plateaus kann unter Verwendung von Gl. (2.22), worin der Einfluß der Isolierschichten berücksichtigt ist, der Wert von ϵ_{sM} ermittelt werden.

Zur Bestimmung von $\epsilon_{\infty 1} = \epsilon_{s2}$ aus gemessenen Speicheranteilen ist im Frequenzspektrum eine geeignete Position festzulegen. Die Wahl dieser Position wird nun am Beispiel der Meßergebnisse für die $\phi = 7,50\%$ Mischung des Rußes N115g genauer erläutert (siehe dazu Abb. 7.1). Wie aus Abb. 7.1 hervorgeht, liegen im Bereich $f \leq 100 \text{ Hz}$ die Verlustwerte unter

0,05. Somit kann in guter Näherung angenommen werden, daß hier die Cluster-Relaxation C(II) noch nicht eingesetzt hat. Außerdem ist durch Verlustanteile für unterschiedliche Isolierschichtdicken zu prüfen, ob in diesem Bereich etwaige Beiträge einer Schicht-Relaxation vorhanden sind. Wenn, wie hier, kein Ausläufer einer Relaxation zu beobachten ist, dessen Werte mit wachsender Isolierschichtdicke deutlicher abnehmen als die der Cluster-Relaxationen (siehe dazu Kapitel 5.2), können aus den Speicheranteilen in diesem Bereich die Werte für $\varepsilon_{\infty 1} = \varepsilon_{s2}$ entnommen werden.

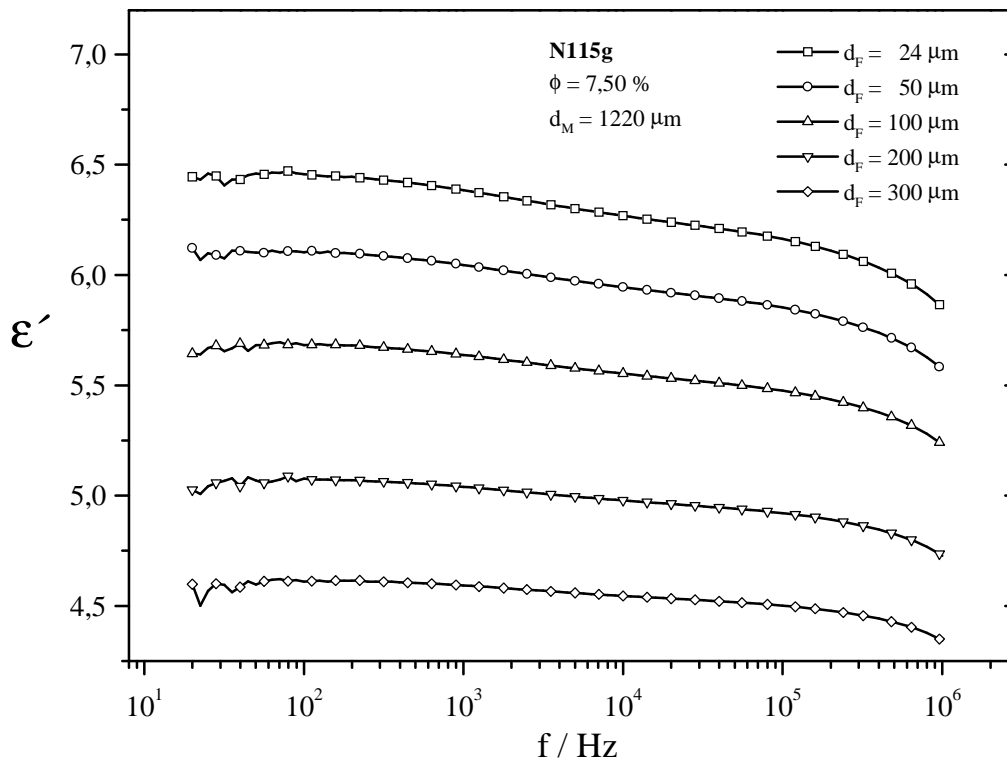


Abb. 8.1: Speicheranteil $\varepsilon'(f)$ einer Mischung mit $\phi = 7,50 \%$ für den Ruß N115g unter Variation der Isolierschichtdicke d_F

In Abb. 8.1 sind die Speicheranteile dieser Mischung für fünf unterschiedliche Isolierschichtdicken graphisch dargestellt. Aufgrund geringfügiger meßtechnischer Ungenauigkeiten an der unteren Grenze des Meßbereichs werden hier die Werte für $\varepsilon_{\infty 1} = \varepsilon_{s2}$ bei einer Frequenz von $f = 100 \text{ Hz}$ an den Meßkurven abgelesen. Diese sind in Abb. 8.2 gegen die Dicke der verwendeten Folien aufgetragen.

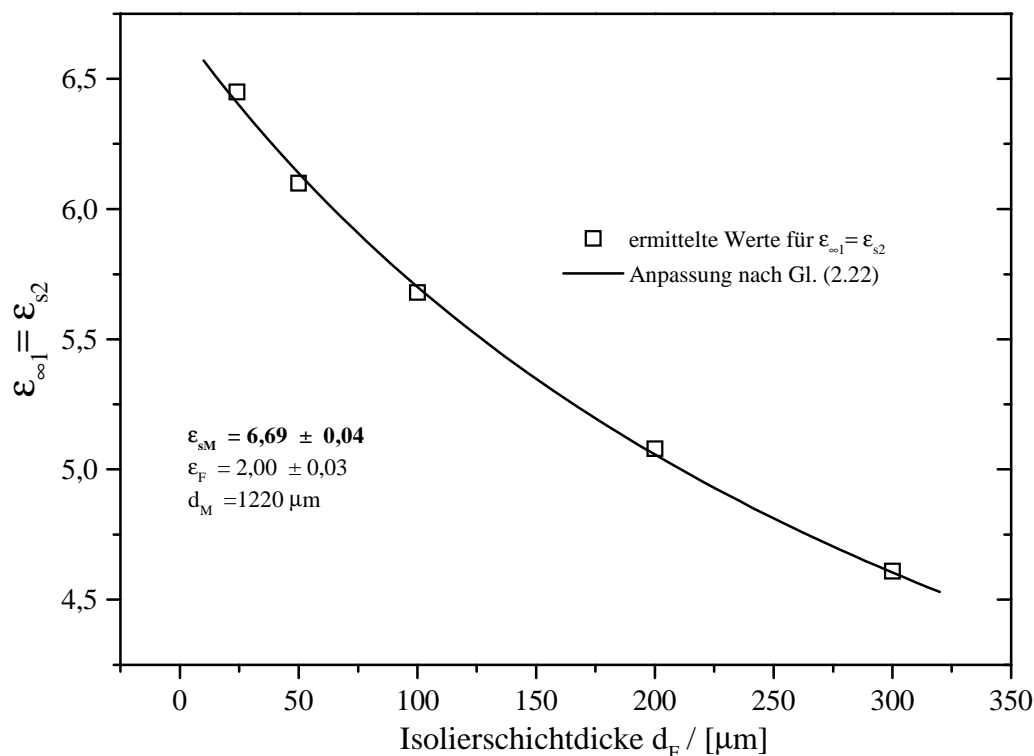


Abb. 8.2: Ermittelte Werte $\epsilon_{\infty 1} = \epsilon_{s2}$ für das Plateau in Abhängigkeit von der Isolierschichtdicke d_F

Die durchgezogene Linie (siehe Abb. 8.2) stellt die Anpassung nach Gl. (2.22) dar. Es wird deutlich, daß diese Gleichung den Verlauf der Meßwerte sehr gut wiedergibt. Deshalb ist der angegebene Fehler für den statischen Grenzfall ϵ_{sM} , der aus der Streuung der Meßwerte resultiert [65], äußerst gering. Im übrigen wurde die Probendicke d_M vorher gemessen und daher bei der Anpassung vorgegeben. Die Dielektrizitätskonstante der Folien hingegen stellt bei der Anpassung einen weiteren freien Parameter dar. Der ermittelte Wert von $\epsilon_F = 2,0$ liegt dabei im Bereich der Herstellerangabe von $\epsilon_F \approx 2,1$.

8.1.2. Hoch gefüllte Ruß-Kautschuk-Mischungen

Ab einem bestimmten Füllgrad werden Schicht- und Cluster-Relaxation von unseren beiden Meßgeräten nahezu vollständig erfaßt. Durch Anpassung unserer Modellfunktion an die Meßkurven ist es dann möglich, alle darin enthaltenen Parameter zu bestimmen. Im folgenden wird die Vorgehensweise bei der Anpassung am Beispiel überlagerter Relaxationen genauer erläutert.

Wie Kapitel 4.2 zu entnehmen ist, besitzt die Modellfunktion sechs Parameter zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften der jeweiligen Mischung (α_M , τ_M , $\Delta\epsilon_M$, $\epsilon_{\infty M}$, α_S , σ_M). Da ein einziger asymmetrischer Verlustpeak durch diese Anzahl von Parametern überbestimmt ist, wird jede Mischung, wie bereits erwähnt, mit einem Satz von unterschiedlich dicken Isolierschichten vermessen. An die Verlustkurven für die Foliendicken $d_F = 24, 50, 100 \mu\text{m}$ ist jeweils die Modellfunktion in der Weise anzupassen, daß mit einem gemeinsamen Satz von Proben-Parametern die Verläufe der drei gemessenen Verlustanteile wiedergegeben werden. Durch diese gleichzeitige Anpassung an die drei o.g. Verlustanteile sind durch den Einfluß der Foliendicke auf die dielektrische Funktion des geschichteten Systems (siehe Kapitel 5.2) Informationen zu gewinnen. Im einzelnen werden dadurch sowohl die unterschiedliche Gewichtung von Schicht- und Cluster-Relaxation als auch deren Verschiebungen entlang der Frequenzachse in die Auswertung mit einbezogen (siehe Kapitel 5.2).

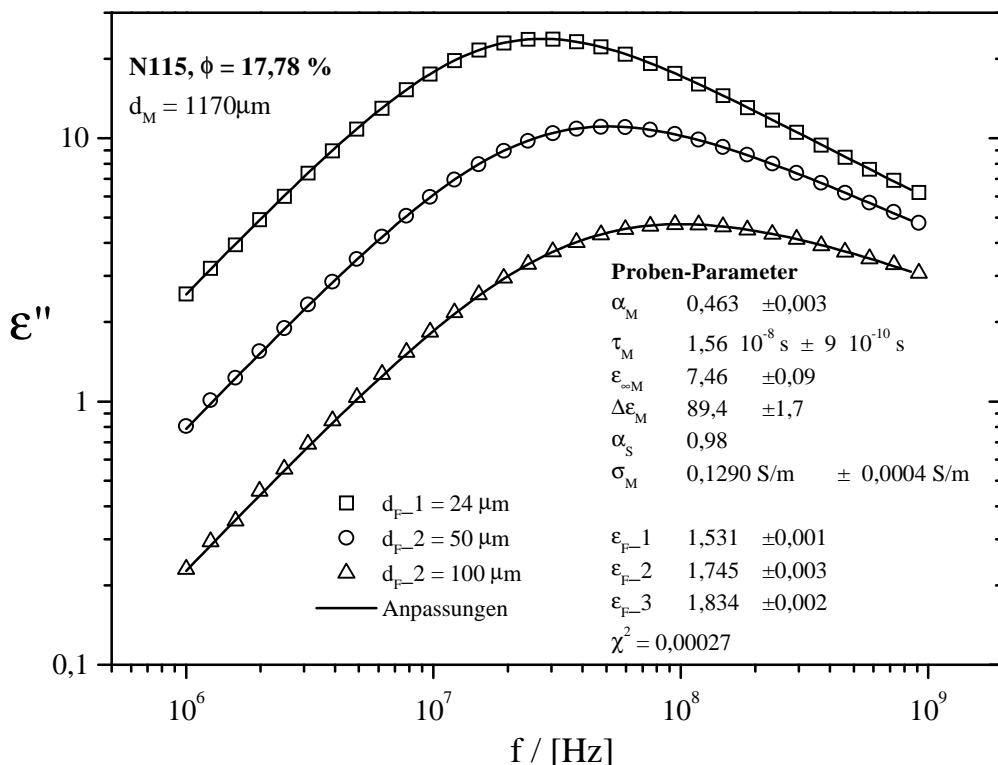


Abb. 8.3: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ für eine Mischung mit dem Ruß N115 ($\phi = 17,78 \%$) bei unterschiedlichen Isolierschichtdicken (durchgezogene Linien: Anpassung nach der Modellfunktion)

Als Beispiel sind in Abb. 8.3 die Verlustkurven für eine $\phi = 17,78\%$ Mischung des Rußes N115 doppeltlogarithmisch aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist darin nur jeder dritte Meßpunkt enthalten. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungen nach der Modellfunktion dar. Diese beschreibt die drei gemessenen Verlustanteile in idealer Weise. Deutlich sichtbar ist dies an den sehr geringen Fehlergrenzen für die Probenparameter, die aus etwaigen Abweichungen der Meßpunkte von der Anpassung errechnet werden [65].

Wie aus Abb.8.3 ebenfalls hervorgeht, wird bei dieser Anpassung die Dielektrizitätskonstante der Isolierschichten für jeden Verlustanteil separat ermittelt. Der jeweilige Wert weicht um so stärker von der Herstellerangabe von $\epsilon_F \approx 2,1$ ab, je kleiner die Dicke der Folien ist. Dies resultiert aus Lufteinschlüssen im Schicht-System und wird in der Diplomarbeit von J. Ludwig [66] genauer betrachtet.

Die Anpassung erfolgte mit Hilfe des Programms „Microcal Origin, Version 5.0“. Dieses Programm variiert die zu ermittelnden Parameter nach einem bestimmten Algorithmus [65] so lange, bis die mittlere quadratische Abweichung χ^2 der Anpassung von den jeweiligen Messpunkten minimiert ist. Um sicherzustellen, daß das gefundene Minimum der Abweichung χ^2 nicht durch Meßungenauigkeiten zufällig erzeugt ist, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Abb. 8.3 ist zu entnehmen, daß bei dieser Art der Auftragung die linken Flanken der Verlustpeaks in parallele Geraden einmünden. Nach den Ausführungen in Kapitel 5.3 entspricht deren Steigung dem Parameter α_s . Durch Anpassen einer Potenzfunktion läßt sich dieser Parameter bereits im voraus näherungsweise ermitteln. Anschließend ist die Modellfunktion anzupassen, worin der Parameter α_s auf diesen eben ermittelten Wert festgesetzt wird. Indem man α_s innerhalb eines hier sinnvollen Bereichs variiert, kann die mittlere quadratische Abweichung als Funktion dieses Parameters dargestellt werden. Abb. 8.4 zeigt eine solche Auftragung, der die Verlustanteile in Abb. 8.3 zugrunde liegen. Es ist offensichtlich, daß die mittlere quadratische Abweichung bei $\alpha_s = 0,98$ ein Minimum aufweist. Die Position des Minimums ist mit einer Genauigkeit von $\pm 0,005$ zu ermitteln. Für diesen Wert des Parameters α_s kann nun durch genaue Betrachtung der Verlustanteile geprüft werden, ob in den jeweiligen linken Flanken die Steigungen der Meßergebnisse mit denen der Anpassung auch am

besten übereinstimmen. Ist dies der Fall, so wird der Satz von Parametern für dieses α_s zur Charakterisierung der Mischung genutzt.

Um diese Vorgehensweise bei der Anpassung zu testen, wurde die Modellfunktion an numerisch erzeugte Verlustanteile angepaßt. Indem man den Simulationen den Parametersatz aus obigem Beispiel (siehe Abb. 8.3) zugrunde legt und die Modellfunktion für unterschiedliche α_s anpaßt, kann die erhaltene quadratische Abweichung mit derjenigen der Meßergebnisse verglichen werden (siehe Abb. 8.4). Es ist zu beobachten, daß die beiden Verläufe in etwa die gleiche Form besitzen, jedoch in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben sind. Diese Verschiebung läßt sich durch einen zufälligen Fehler, erzeugt von Meßungenauigkeiten, erklären. Der daraus resultierende Beitrag zur mittleren Abweichung addiert sich zu demjenigen, der durch die Variation von α_s entsteht.

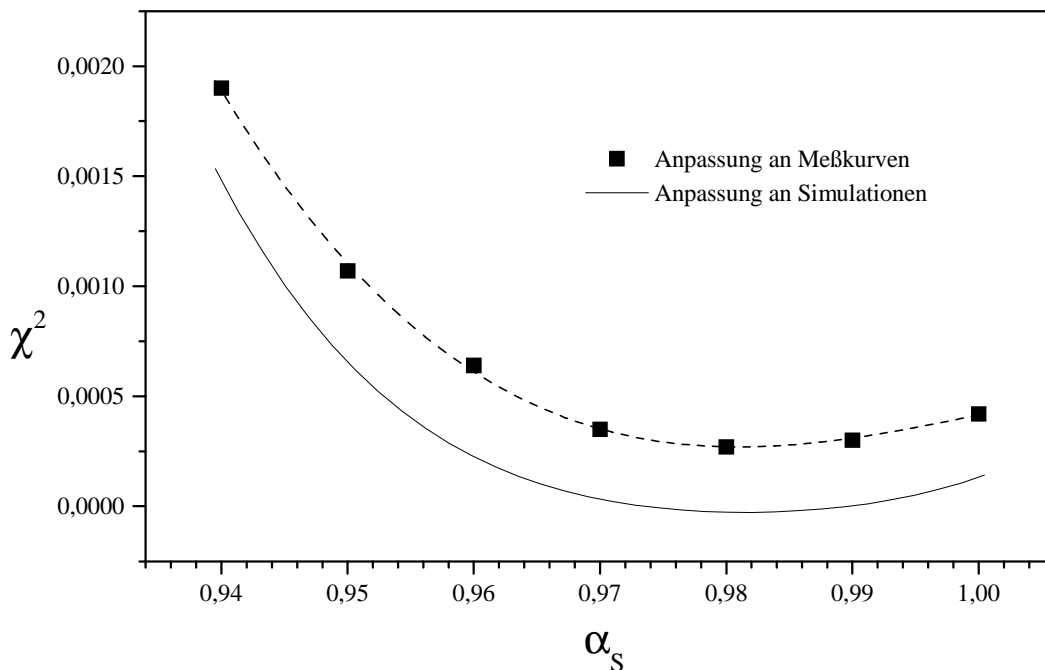


Abb. 8.4: Mittlere quadratische Abweichung χ^2 gegen den Parameter α_s ermittelt anhand der Verlustanteile in Abb. 8.3 und an Simulationen (Die Vorgaben für die Simulationen entsprechen den Werten in Abb. 8.3)

Aus der Existenz eines Minimums im Verlauf von χ^2 , ermittelt an Simulationen, läßt sich folgern, daß diese Methode der gleichzeitigen Anpassung an drei Verlustkurven nicht überbestimmt ist. Da bei der Anpassung an gemessene Verlustanteile ein ähnlicher Verlauf von χ^2 gefunden wurde, reicht die Genauigkeit unserer Messungen aus, um dieses Minimum zu detektieren.

8.2. Reproduzierbarkeit der Messungen

Ein Vorteil dieser modifizierten Meßanordnung gegenüber der üblichen Methode besteht darin, daß die Proben bei den Messungen nicht zerstört werden. Diese Tatsache kann dazu genutzt werden, die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu testen. Dies geschah anhand von Referenzproben, die mehrmals unter unterschiedlichen Voraussetzungen vermessen wurden.

8.2.1. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse mit dem Gerät HP 4291B

Um die Meßergebnisse mit dem Meßgerät HP 4291B auf ihre Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurde eine Probe gewählt, bei der Schicht- und Cluster- Relaxation zentral im Frequenzbereich $1\text{ MHz} \leq f \leq 1\text{ GHz}$ liegen. Diese Eigenschaft ist bei der $\phi = 13,95\%$ Mischung des Rußes N115g gegeben (siehe Abb. 8.5).

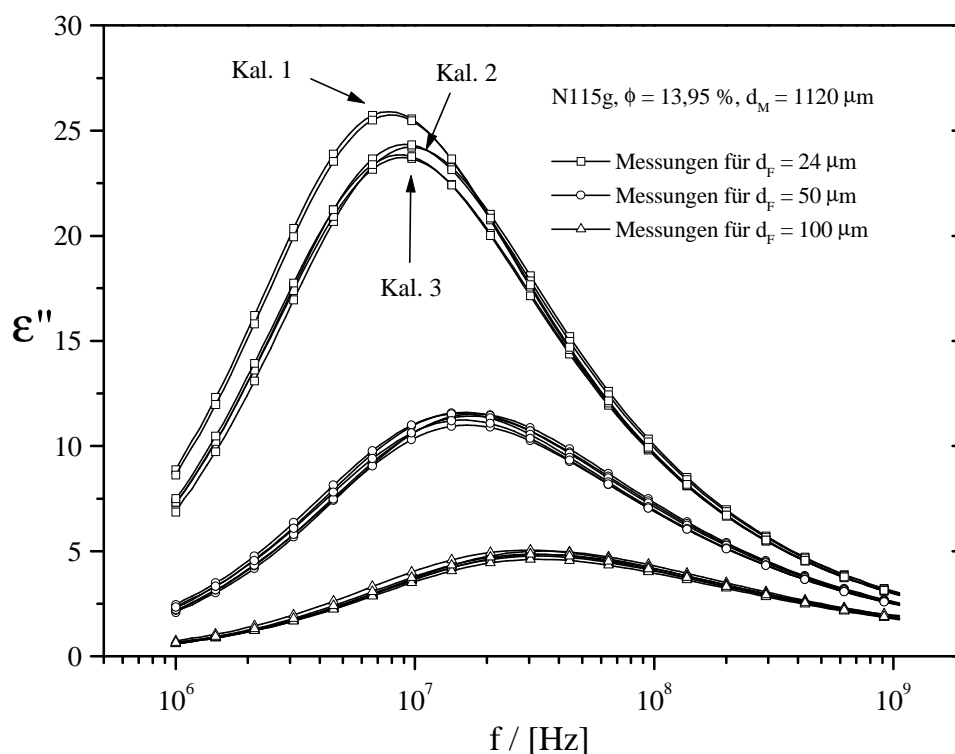


Abb. 8.5: Verlustmodul einer N115g-SBR-Mischung mit $\phi = 13,95\%$ unter verschiedenen Versuchsbedingungen, jeweils für die Isolierschichtdicken $d_F = 24, 50$ und $100\ \mu\text{m}$

Während der Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit aufgeführt sind, mußte das HP 4291B jeweils für jede Probenserie neu kalibriert werden. Somit war sicherzustellen, daß diese unterschiedlichen Kalibrierungen die aus der Anpassung gewonnenen Parameter nicht verfälschen. Außerdem mußte geprüft werden, ob sich die jeweilige Kalibrierung während der Messungen nicht verändert. Dementsprechend wurde vor und nach den eigentlichen Messungen an einer Probenserie die Referenzprobe für drei unterschiedlich dicke Isolierschichten vermessen. In Abb. 8.5 sind die Meßergebnisse an dieser Probe für drei Kalibrierungen graphisch dargestellt.

Bei sämtlichen Isolierschichtdicken sind die Verlustanteile innerhalb einer Kalibrierung nahezu deckungsgleich. Unterschiede zwischen den einzelnen Kalibrierungen zeigen sich lediglich bei den Meßergebnissen für $d_F = 24 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 8.5).

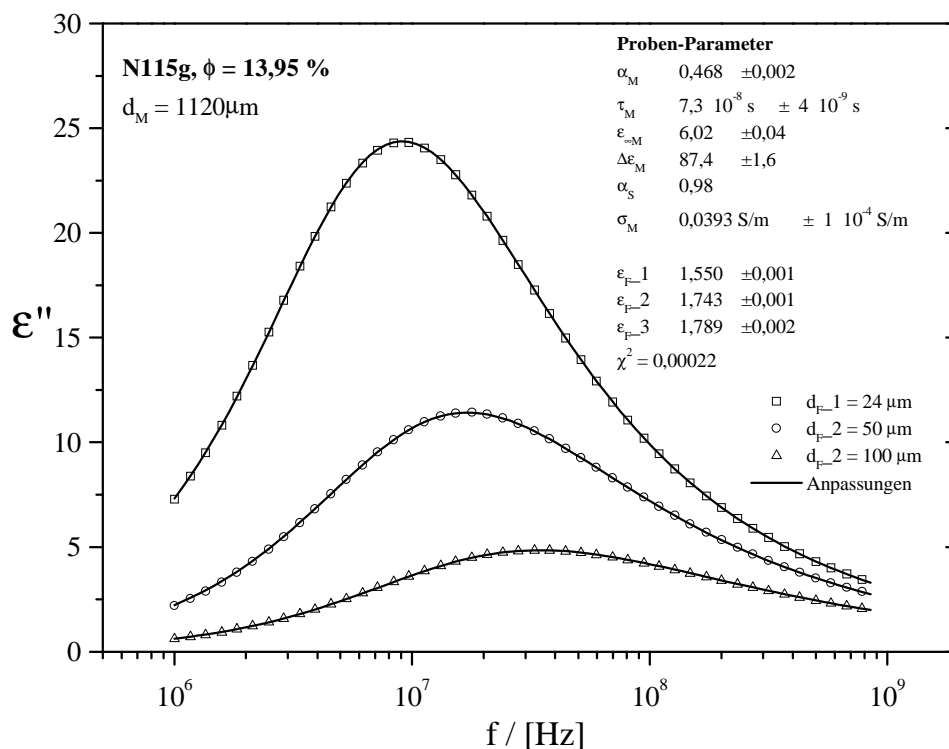


Abb. 8.6: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ für eine Mischung mit dem Ruß N115g ($\phi = 13,95 \%$) bei unterschiedlichen Isolierschichtdicken (durchgezogene Linien: Anpassung nach der Modellfunktion)

Indem an jeden Satz von Meßkurven ($d_F = 24, 50, 100 \mu\text{m}$) die Modellfunktion angepaßt wird, kann der Einfluß dieser Unterschiede auf die Probenparameter abgeschätzt werden. Abb. 8.6 zeigt eine solche Anpassung nach dem im vorausgehenden Kapitel vorgestellten Verfahren. Auch bei dieser Art der Auftragung, mit einer linearen Ordinate, ist zu beobachten,

daß die Modellfunktion die gemessenen Verluste sehr gut beschreibt. Da die mittlere quadratische Abweichung derjenigen in Abb. 8.3 in etwa entspricht, liegen die angegebenen Fehler für die Probenparameter in der gleichen Größenordnung.

	Kalibrierung 1		Kalibrierung 2		Kalibrierung 3		Statistik	
	Messung		Messung		Messung		ϕ_{absolut}	$\phi_{\text{rel.Feh./ \%}}$
	1	2	3	4	5	6		
α_M	0,453	0,458	0,463	0,468	0,464	0,468	0,463	0,97
$\tau_M/10^{-7}\text{s}$	1,2	1,0	0,8	0,7	0,8	0,8	0,9	16,53
$\varepsilon_{\infty M}$	5,61	5,82	5,98	6,02	6,59	5,63	5,94	4,30
$\Delta\varepsilon_M$	99,9	95,6	90,1	87,4	92,9	86,1	92,0	4,49
α_S	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	/	/
$\sigma_M/S\cdot\text{m}^{-1}$	3,5E-02	3,6E-02	4,1E-02	3,9E-02	3,8E-02	3,7E-02	3,8E-02	4,85
χ^2	3,6E-04	1,1E-04	3,1E-04	2,2E-04	1,9E-04	1,1E-04		

Tab. 8.1: Übersicht der Probenparameter für die Messungen in Abb. 8.5 inklusive der statistischen Auswertung

Sämtliche Probenparameter für die Meßergebnisse in Abb. 8.5 sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die Werte für den Parameter α_S zeigen, daß bei allen Messungen das Minimum für die quadratische Abweichung an der gleichen Stelle gefunden wurde (siehe dazu Abb. 8.4). Der minimale Wert von χ^2 liegt dabei immer in der gleichen Größenordnung.

Aus den jeweiligen Ergebnissen für die Probenparameter wurde der Mittelwert berechnet (siehe Spalte 8), und daraus wiederum die mittlere Abweichung $|\overline{x - \bar{x}}|$ ermittelt (siehe Spalte 9). Diese liegt bei allen Parametern im Bereich von etwa 5%. Lediglich bei τ_M sind größere Schwankungen festzustellen. Somit ist der Einfluß der unterschiedlichen Kalibrierungen auf die Probenparameter abgeschätzt.

Die Abweichungen bei den gemessenen Verlustanteilen (siehe Abb. 8.5) lassen sich im übrigen dadurch erklären, daß bei diesen Meßreihen jeweils neue Sätze von Isolierschichten verwendet wurden. Diese Foliensätze zeigen Schwankungen in bestimmten Eigenschaften. Wie sich diese Schwankungen auf die gemessenen Verlustanteile auswirken, wird in der Diplomarbeit von J. Ludwig [66] genauer beschrieben.

8.2.2. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse mit dem Gerät HP 4284A

Zum Test der Reproduzierbarkeit für das Gerät HP 4284A wurde eine Probe verwendet, bei der Schicht- und Cluster-Relaxation im niederfrequenten Meßbereich $20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$ zu finden sind (N115g, $\phi = 9,76 \%$, siehe Abb. 8.7).

Messungen an einer Teflonprobe zeigten, daß dieses Meßgerät über Monate hinweg ausreichend stabil arbeitet. Auf diese Weise kann hier auf eine Kalibrierprozedur vor den Meßreihen verzichtet werden. In Abb. 8.7 sind daher lediglich Meßergebnisse für drei unterschiedliche Sätze von Isolierschichten ($d_F = 24, 50, 100 \mu\text{m}$) enthalten. Die Abweichungen zwischen den gemessenen Verlustanteilen entsprechen etwa denen in Abb. 8.5.

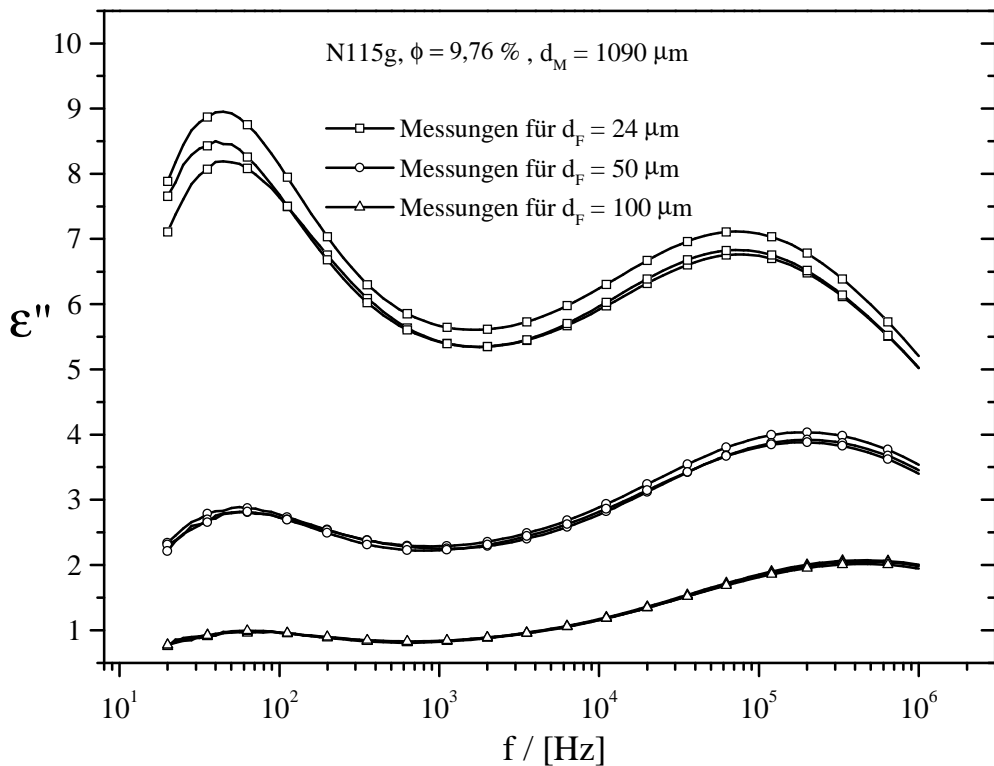


Abb. 8.7: Verlustmodul einer N115g-SBR-Mischung mit $\phi = 9,76 \%$ unter verschiedenen Versuchsbedingungen; jeweils für die Isolierschichtdicken $d_F = 24, 50$ und $100 \mu\text{m}$

Analog zum vorausgehenden wurde auch hier an jeden dieser Verlustanteile die Modellfunktion angepaßt. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 8.8 graphisch dargestellt. Auch für den Fall separierter Relaxationen werden die gemessenen Verlustanteile sehr gut von der Modellfunktion beschrieben. Hervorzuheben ist, daß auch die Meßergebnisse die unterschiedliche Gewichtung der beiden Relaxationen bei variabler Isolierschichtdicke zeigen.

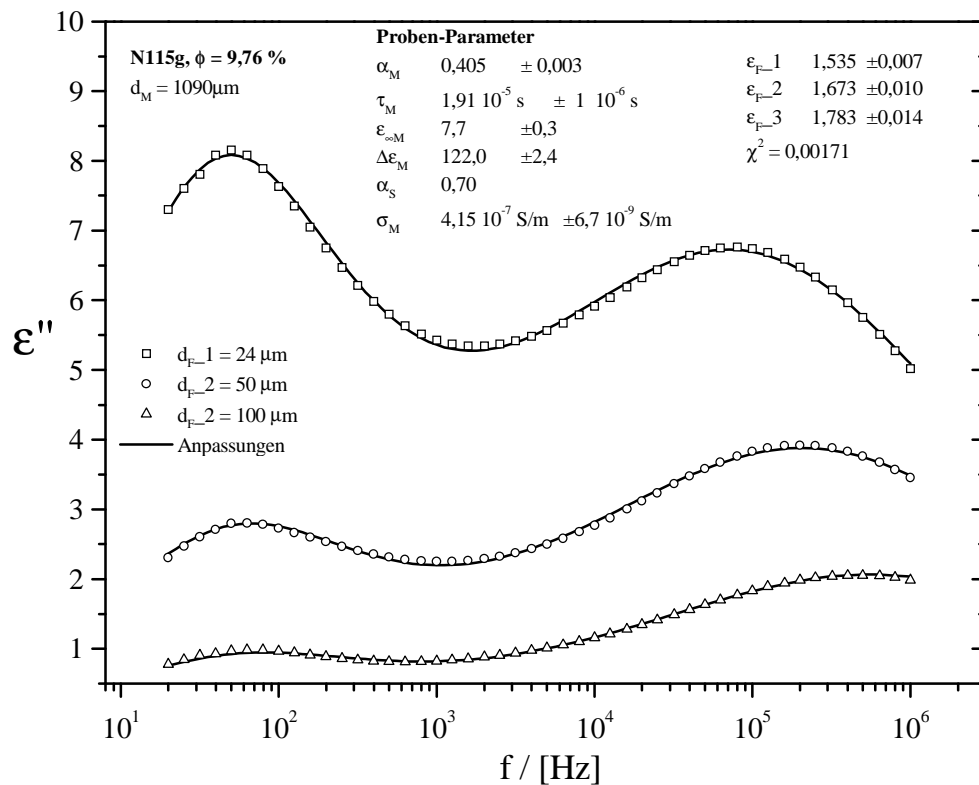


Abb. 8.8: Dielektrischer Verlust $\epsilon''(f)$ für eine Mischung mit dem Ruß N115g ($\phi = 9,76\%$) bei unterschiedlichen Isolierschichtdicken (durchgezogene Linien: Anpassung nach der Modellfunktion)

	Statistik	
	ϕ_{absolut}	$\phi_{\text{rel.Feh.}} / \%$
α_M	0,401	0,63
$\tau_M / 10^{-7} \text{s}$	2,1E-05	8,33
$\epsilon_{\infty M}$	7,82	4,10
$\Delta\epsilon_M$	128,1	3,07
α_S	0,70	0,00
$\sigma_M / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	4,0E-07	4,19

Tab. 8.2: Übersicht der ermittelten Probenparameter beim Meßgerät HP 4284A

In Tabelle 8.2 sind die Mittelwerte für die Probenparameter aufgeführt. Auch hier wurde die mittlere Abweichung linear ermittelt. Spalte 3 ist zu entnehmen, daß diese Schwankungen mit Ausnahme von τ_M unter 5 % liegen.

Hervorzuheben ist, daß die Leitfähigkeit einer Mischung mit dieser Methode bis auf etwa 4 % genau ermittelt werden kann. Gleichstrommessungen des Probenherstellers an denselben Mischungen hingegen ergaben, daß dadurch die Leitfähigkeit bei hochgefüllten Proben lediglich bis auf die Dekade genau bestimmt werden kann.

9. Diskussion der Probenparameter

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, die dielektrische Meßmethode so zu modifizieren, daß charakteristische Unterschiede zwischen unterschiedlichen Rußsorten sichtbar werden. Aus diesem Grund wurde bei den Meßreihen eine Palette von Rußen gewählt, die in den üblichen Kenngrößen sowie in der Rauzigkeit der Primärteilchenoberflächen sehr stark variieren (siehe Kapitel 6.1). Diese Meßergebnisse wurden anhand der Modellfunktion ausgewertet, so daß für jede Probe ein Satz von Parametern zur Verfügung steht. Somit können die Probenparameter für jede Rußsorte in Abhängigkeit des Füllgrads dargestellt und diskutiert werden.

9.1. Der statische Grenzfall der Cluster-Relaxation

9.1.1. Einführung

In Kapitel 2.3 wurde ein Modell vorgestellt, anhand dessen die dielektrische Funktion einer Leiter-Isolator-Mischung berechnet werden kann. Die damit beschriebene Relaxation entspricht in unseren Modellvorstellungen der Cluster-Relaxation. Daher sollte der Verlauf des statischen Grenzfalls $\epsilon_{sM} = \Delta\epsilon_M + \epsilon_{\infty M}$ als Funktion des Füllgrads nach dem Modell von Böttcher (siehe Abb. 2.6) mit dem experimentell ermittelten zumindest in charakteristischen Eigenschaften übereinstimmen. Um dies zu zeigen, sind in Abb. 9.1 die experimentellen Werte für den Ruß N115g graphisch dargestellt.

Analog zum theoretischen Modell deutet sich eine Polstelle an, ehe die Werte dann bei großen Füllgraden von oben in ein Plateau einmünden. Wie das folgende Kapitel mit der Diskussion der Leitfähigkeiten noch zeigen wird, entspricht diese Polstelle der Perkolationschwelle. Im Widerspruch zum Böttcher-Modell für Kugeln ($\phi_c = 33\%$) ist diese jedoch bereits bei einem Füllgrad von $\phi_c = 9,77\%$ erreicht.

Um den Verlauf des statischen Grenzfalls zu beschreiben, wurden aus dem Böttcher-Modell analytische Ausdrücke abgeleitet. Für Füllgrade unterhalb der Polstelle erwies sich die Funktion

$$\phi < \phi_c: \quad \epsilon_{sM} = \frac{a}{(\phi_c - \phi)^s} \quad (9.1)$$

als geeignet. Deren Verwendung läßt sich insofern begründen, als der theoretische Verlauf in diesem Bereich dem einer Polstelle erster Ordnung folgt, und Gl. (9.1) eine Polstelle s -ter Ordnung beschreibt. Jenseits der Polstelle lassen sich sowohl theoretische als auch experimentell ermittelte Werte durch die Funktion

$$\phi > \phi_c: \quad \varepsilon_{sM} = \frac{a}{(\phi - \phi_c)^s} + c \quad (9.2)$$

darstellen, wie sich durch Anpassungen zeigte. Hierbei gibt der Parameter c den Wert vor, in den der Verlauf bei hohen Füllgraden einmündet.

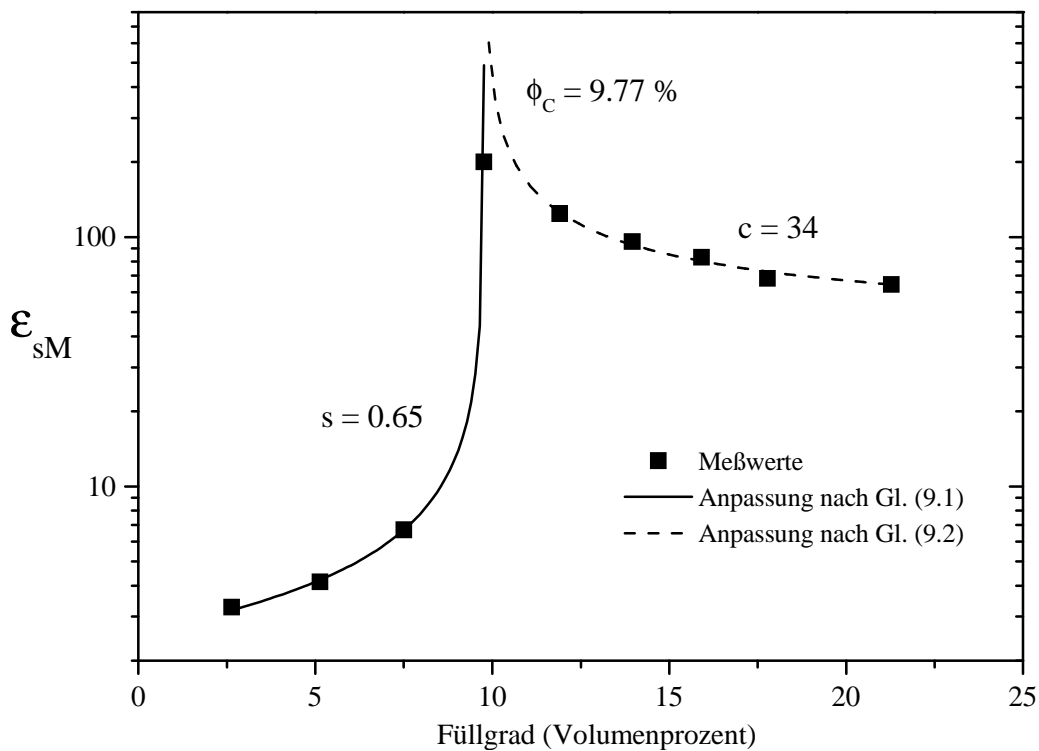


Abb. 9.1: Statischer Grenzfall ε_{sM} als Funktion des Füllgrads für den Ruß N115g

Um durch die Anpassung von Gl. (9.1) und (9.2) sinnvolle Werte für die darin enthaltenen Parameter zu erhalten, war im voraus die Position der Polstelle abzuschätzen. Dabei wurde der Ausgangswert in Übereinstimmung mit den Ausführungen in Kapitel 7.2.3 so gewählt, daß sich sämtliche Mischungen, bei denen Schicht- und Cluster-Relaxation miteinander verschmolzen sind (siehe Abb. 7.2), im monoton fallenden Bereich rechts der Polstelle befinden. Anschließend wurde Gl. (9.1) an die gemessenen ε_{sM} für Füllgrade unterhalb der Polstelle angepaßt, und daraus die Parameter s und ϕ_c gewonnen. Unter Verwendung dieser Werte

läßt sich danach anhand von Gl. (9.2) der Parameter c ermitteln. Im folgenden wird nun die physikalische Bedeutung des Parameters c bei Ruß-Kautschuk-Mischungen genauer erläutert.

Nach den Ausführungen in Kapitel 2.3 entspricht die Höhe des Plateaus, also der Parameter c , der Dielektrizitätskonstanten der Füllpartikel. Im Grenzfall $\phi \rightarrow 100\%$ geht die Anzahl der Fehlstellen im Perkulationsnetzwerk gegen null, so daß nur innerhalb des Füllmaterials Ladungen gespeichert werden. Im Fall von Ruß müßte folglich die Plateauhöhe im Bereich von $c \approx 5$ liegen. Im Experiment wurden, je nach Rußsorte, jedoch wesentlich größere Werte ermittelt.

Zur Erklärung dessen wurde in Kapitel 7.3.2 das Modell zur Beschreibung der Kontaktstellen vorgestellt. Im Gegensatz zum Böttcher-Modell berücksichtigt dieses Modell, daß sich zwischen den perkolierenden Partikeln weniger leitende Kontaktbereiche befinden.

Der gemessene Verlauf in Abb. 9.1 läßt sich nach dem Modell der Kontaktstellen (siehe Abb. 7.7) folgendermaßen interpretieren: Mit steigendem Füllgrad nimmt bei einer repräsentativen Kontaktstelle der Partikelabstand d_2 ab. Im Abstand $d_2 = d_{2\max}$ wird ein Maximum im Verlauf von ϵ_s erreicht, das im experimentell ermittelten Verlauf der Polstelle entspricht. Jenseits des Maximums wird die weitere Annäherung der Partikel von der Dicke der gebundenen Kautschukschichten im Kontaktbereich begrenzt (siehe Kapitel 7.3.2). Daher mündet der gemessene Verlauf in ein Plateau ein. Die Höhe des Plateaus c wird durch die mittlere Dicke d_2 der gebundenen Schichten bestimmt.

Im folgenden wird kurz erläutert, welche Ergebnisse in diesem Rahmen der Literatur zu entnehmen sind:

Für Füllgrade unterhalb der Perkulationsschwelle wurde für sehr unterschiedliche Polymere als Trägermaterial ein ähnliches Verhalten des Speicheranteils wie in Abb. 9.1 festgestellt [23-25,28,37,67-69]. Zur theoretischen Beschreibung des statischen Grenzfalles als Funktion des Füllgrads läßt sich Gl. (9.1) aus der Perkulationstheorie ableiten [21,70,71]. Nach numerischen Simulationen müßte der darin enthaltene Exponent für Leiter-Isolator-Mischungen den Wert $s = 0,7$ besitzen [72]. Yi Song et al. bestätigten diesen Wert für Ruß-Teflon-Mischungen [21]. Bei Ruß-Epoxidharz-Mischungen wurden kleinere Werte im Bereich von $s = 0,55$ gefunden [22,25].

An und jenseits der Perkolationschwelle wurden bei kleinen Frequenzen ($f \leq 1 \text{ kHz}$) sehr große Werte für den Speicheranteil ermittelt ($\epsilon' \approx 1000 - 10000$) [22-24,28,67,68]. Auftragungen gegen den Füllgrad zeigen hier entweder ein weiteres leichtes Ansteigen [23,24,67] oder ein geringfügiges Abfallen des Speicheranteils [28,68]. Für diese Erscheinungen sind jedoch keine einheitlichen und plausiblen Erklärungen zu finden. Außerdem können anhand dieser Meßergebnisse keine Aussagen über die Eigenschaften bestimmter Rußsorten getroffen werden.

Das Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Kontaktstellen zwischen den Füllerpartikeln (siehe Abb. 7.6) ist zwar in Beiträgen aufgeführt [62,73], wurde jedoch bisher nicht in Verbindung mit der Höhe c eines Plateaus diskutiert.

9.1.2. Vergleich zwischen Standardruß und graphitiertem Ruß

Beim Vorgang der Graphitierung wird die Oberfläche von Primärteilchen geglättet [42] (siehe Kapitel 6.1). Ein Vergleich der Kenngrößen des graphitierten Rußes mit denen des dazugehörigen Standardrußes (siehe Tabelle 6.1) ergibt, daß ansonsten die Morphologie unverändert bleibt.

Durch das Glätten der Oberflächen reduziert sich sowohl die Ruß-Ruß-Wechselwirkung als auch die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung [76,77]. Jedoch wird die letztgenannte deutlich stärker herabgesetzt [76,77]. Auf diese Weise dominiert bei den graphitierten Rußen die Ruß-Ruß-Wechselwirkung.

Um die Auswirkungen der Graphitierung zu verdeutlichen, werden die Ergebnisse für zwei Standardruße denen der jeweiligen graphitierten Ruße gegenübergestellt. Hierbei unterscheiden sich die Standardruße signifikant hinsichtlich der Größe der Primärteilchen.

Abb. 9.2 zeigt diesen Vergleich für den Fall kleiner Primärteilchen (N115/N115g, $D = 16 \text{ nm}$). Zunächst ist festzustellen, daß Gl. (9.1) und Gl. (9.2) die gemessenen Werte für beide Ruße sehr gut wiedergeben. Die aus der Anpassung gewonnenen Parameter sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Wie daraus zu entnehmen ist, liegt die Polstelle beim Ruß N115g um etwa vier Volumenprozent tiefer als beim Standardruß. Außerdem unterscheiden sich die jeweiligen Werte für den Parameter s deutlich. Die Höhen der Plateaus c hingegen differieren nur unwesentlich.

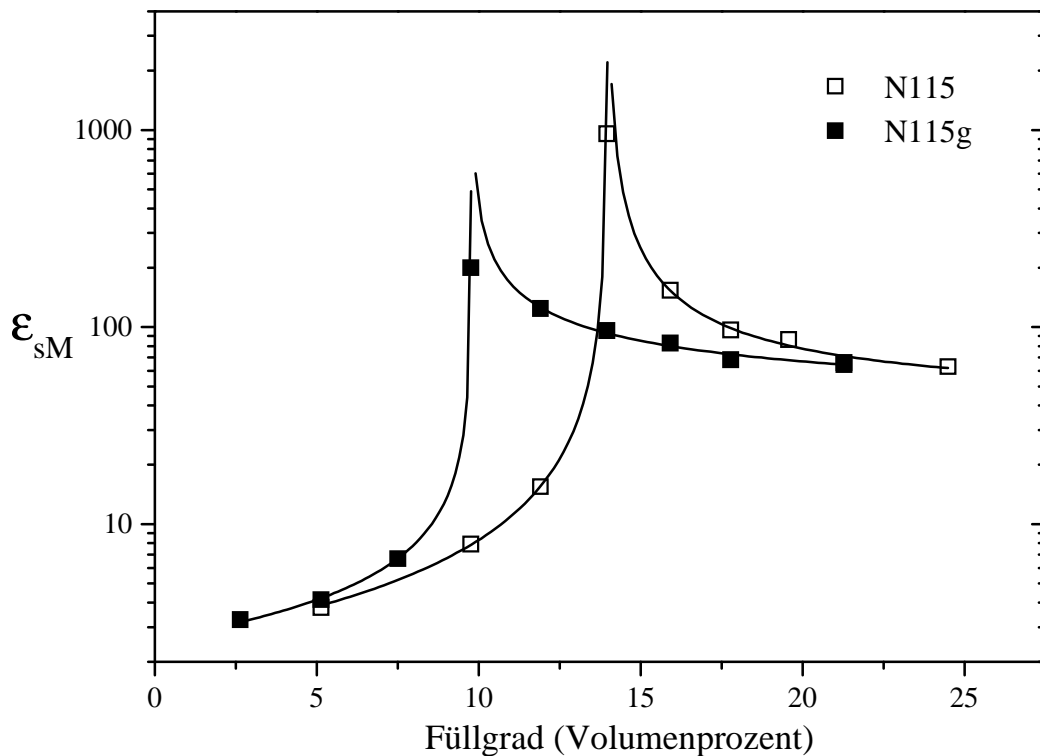


Abb. 9.2: Statischer Grenzfall ϵ_{sM} als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115 und N115g

	s	ϕ_c [%]	c
N115	0,96	14,0	40
N115g	0,65	9,8	34
N660	0,87	23,2	-
N660g	0,63	14,0	$c < 60$

Tab. 9.1: Übersicht der aus der Anpassung von Gl. (9.1) und (9.2) ermittelten Parameter

Zur Diskussion des zu beobachtenden Unterschieds in den Positionen der Polstellen (siehe Tabelle 9.1) werden die Überlegungen in Kapitel 7.3.1 herangezogen. Danach setzt die Bildung von lokalen Netzwerken bei um so kleineren Füllgraden ein, je stärker die Ruß-Ruß-Wechselwirkung dominiert. Gleichzeitig damit verschiebt sich die Position der Polstelle zu kleineren Füllgraden. Obige Ausführungen beschreiben diese Dominanz der Ruß-Ruß-Wechselwirkung beim graphitierten Ruß, so daß die unterschiedlichen Polstellen in Abb. 9.2 damit zu erklären sind.

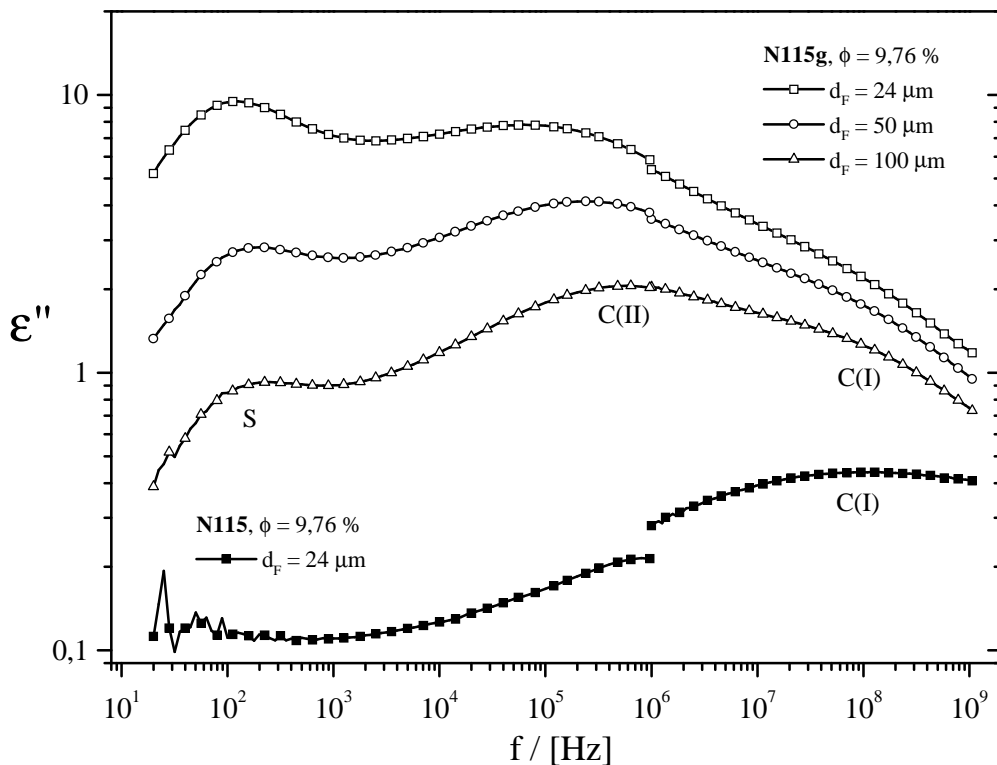


Abb. 9.3: Dielektrischer Verlust $\varepsilon''(f)$ gegen den Logarithmus der Frequenz für Mischungen mit den Rußen N115g und N115

Nach diesen Überlegungen müßte also den Verlustspektren zu entnehmen sein, daß beim Ruß N115g die Bildung von lokalen Netzwerken bei kleineren Füllgraden einsetzt als beim Standardruß. Zur experimentellen Bestätigung werden in Abb. 9.3 die Verlustspektren von Mischungen mit den Rußen N115 und N115g, jeweils mit einem Füllgrad von $\phi = 9,76\%$, miteinander verglichen. Wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben wurde, sind im Verlustanteil dieser Mischung mit dem Ruß N115g drei Relaxationen zu finden: Relaxation C(I) wird erzeugt durch kompakte Einheiten (Aggregate oder Agglomerate), Relaxation C(II) durch lose Gebilde (lokale Netzwerke) und Relaxation S durch Ladungstransport durch die gesamte Probe. Die gleichzeitige Existenz dieser drei Relaxationen soll hier durch Messungen mit unterschiedlich dicken Isolierschichten nochmals verdeutlicht werden. Beim Standardruß N115 hingegen ist nur eine Relaxation bei $f = 100\text{ MHz}$ zu beobachten. Aus ihrer Position im Spektrum ist zu schließen, daß sie aus kompakten Einheiten (Relaxation C(I)) resultiert. Somit werden die Überlegungen in Kapitel 7.3.1 durch diese experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Beim Ruß N115g wurde der niedrigste Wert für die Plateauhöhe c aller zur Verfügung stehenden Rußsorten festgestellt (siehe Tabelle 9.1). Daraus läßt sich ableiten, daß hier die mittlere Dicke der Kautschukschichten zwischen den perkolierenden Partikeln minimal ist (siehe Kapitel 7.3.2). Dies ist wiederum ein Indiz für die oben festgestellte Dominanz der Ruß-Ruß-Wechselwirkung.

Da sich die Plateauhöhe c beim Standardruß N115 kaum von der des graphitierten unterscheidet, befindet sich auch hier nur sehr wenig Kautschuk in den Kontaktbereichen. Folglich ist anzunehmen, daß hier die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung nicht in den Vordergrund tritt. Dies deckt sich im übrigen auch mit den Aussagen des Probenherstellers. Danach lassen sich beim Ruß N115 die Oberflächen der Partikel im Fall hoher Füllgrade nicht vollständig mit Kautschuk bedecken.

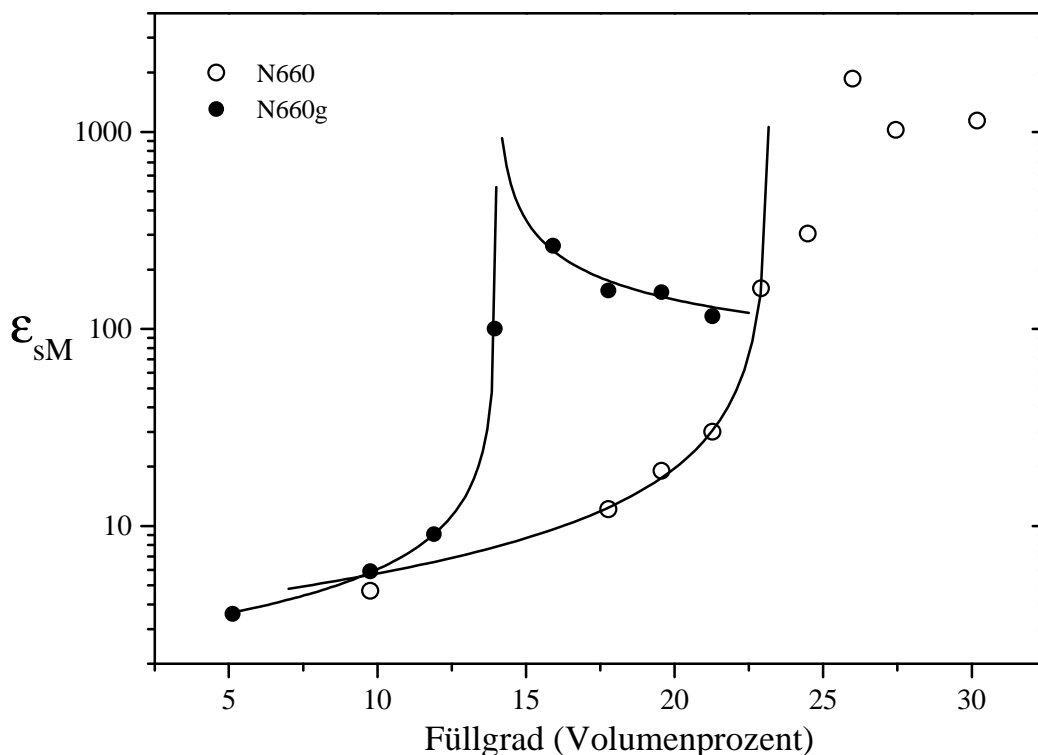


Abb. 9.4: Statischer Grenzfall ϵ_{sM} als Funktion des Füllgrads für die Ruße N660 und N660g

Bei größeren Primärteilchen (N660/N660g, $D = 67 \text{ nm}$) ist ein noch deutlicherer Unterschied zwischen Standardruß und graphitiertem Ruß festzustellen (siehe Abb. 9.4). Im Gegensatz zum graphitierten weicht hier der Standardruß etwas vom erwarteten Verlauf nach dem Böttcher-Modell ab. Daher wurde lediglich Gl. (9.1) an die Meßwerte unterhalb der Perkolations-

schwelle angepaßt. Der Argumentation in Kapitel 7.2.3 entsprechend, sind dies diejenigen Mischungen, bei denen sich Schicht- und Cluster-Relaxation noch nicht überlagern. In diesem Bereich gibt die Anpassung den gemessenen Verlauf relativ gut wieder. Der so ermittelte Wert für die Perkolationschwelle unterscheidet sich um etwa neun Volumenprozent von der des graphitierten.

Diese weit größere Differenz muß nach der vorherigen Argumentation ihre Ursache im noch unterschiedlicheren Verhältnis der beiden Wechselwirkungen haben. Dies ließe sich dadurch erklären, daß beim Ruß N660 im Gegensatz zum Ruß N115 die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung in den Vordergrund tritt.

Geht man von dieser Dominanz der Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung beim Ruß N660 aus, so kann der ermittelte Verlauf (siehe Abb. 9.4) oberhalb der Perkolationschwelle ($\phi \geq 24,49\%$) anhand des Modells der Kontaktstellen (siehe Abb. 7.7) erklärt werden. Dies geschieht folgendermaßen: Aufgrund der großen Affinität zum Kautschuk befinden sich im Kontaktbereich relativ dicke Kautschukschichten zwischen den Partikeln. Dadurch wird der Abstand d_{2Max} des Maximums (siehe Abb. 7.7) erst beim Füllgrad $\phi = 26,00\%$ erreicht. Später fällt hier der Verlauf nur geringfügig ab, da die weitere Annäherung der perkolierenden Partikel durch die dicken gebundenen Schichten begrenzt ist. Im Rahmen dieses Modells und der begrenzten Anzahl von Meßpunkten wird also die obige Behauptung bestätigt.

Beim Ruß N660g ergab eine Anpassung von Gl. (9.2) zunächst eine Plateauhöhe von $c = 40$. Diese Anpassung ist in Abb. 9.4 eingezeichnet. Anschließende Simulationen anhand von Gl. (9.2) ergaben jedoch, daß dieser Wert aufgrund der begrenzten Anzahl von zur Verfügung stehenden Mischungen mit einem großen Fehler behaftet ist. Dabei konnte die untere Grenze des Fehlerbereichs kaum festgelegt werden. Unter Berücksichtigung der oberen Grenze des Fehlerbereichs ist daher in Tabelle 9.1 eine obere Schranke für den Wert der Plateauhöhe c angegeben. Die Ergebnisse für den Ruß N660g deuten also an, daß hier c im gleichen Bereich wie bei den Rußen in Abb. 9.2 liegt (siehe Tabelle 9.1). Analog zur Argumentation beim Ruß N115g resultiert dies aus der Dominanz der Ruß-Ruß-Wechselwirkung.

Wie beim Ruß N115g kann diese Dominanz auch beim Ruß N660g durch die entsprechenden dielektrischen Spektren gezeigt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für den Ruß N115g in Abb. 7.1 sind auch hier deutlich unterhalb der Polstelle bereits Beiträge der lokalen Netzwerke (Relaxation C(II)) zu finden. Die Ursache dafür, daß der Wert für die Pol-

stelle des Rußes N660g signifikant über demjenigen des Rußes N115g liegt (siehe Tabelle 9.1), wird im nächsten Kapitel erläutert.

Im folgenden wird der maximale Einfluß der strukturellen Beiträge c_R (Bereiche R, siehe Abb. 7.8) auf die Plateauhöhe c abgeschätzt. Nach den Ausführungen in Kapitel 7.3.2 hängen diese Beiträge von der Gestalt der Aggregate oder Agglomerate ab und addieren sich zu denen der Kontaktbereiche (siehe Gl. (7.4)). Diese Gestalt variiert innerhalb den zur Verfügung stehenden Rußsorten. Hierbei stellen die Ruße N115g und N660g sowie die dazugehörigen Standardruße die beiden Extremfälle dar, wie aus den Kenngrößen in Tabelle 6.1 hervorgeht. Bei der Graphitierung bleibt die Gestalt der Aggregate unverändert, so daß Standardruß und zugehöriger graphitierter Ruß sich in ihren Beiträgen c_R gleichen. Folglich liegen diese Beiträge c_R bei den Standardrußen stets unter den Plateauhöhen c der jeweiligen graphitieren Ruße, d.h. $c_R < 34$ für den Ruß N115 und $c_R < 60$ beim Ruß N660. Für Standardruße, die hinsichtlich ihrer Gestalt der Aggregate zwischen diesen Grenzfällen liegen, läßt sich daraus ableiten, daß $c_R < 60$ gilt. Dies wird für die weitere Argumentation von Bedeutung sein.

Zum Abschluß ist der Parameter s zu diskutieren, der aus den ε_{sM} unterhalb der Polstelle gewonnen wird. Bei diesen logarithmischen Auftragungen (siehe Abb.9.2 und 9.4) beschreibt er die Krümmung des Verlaufs in diesem Bereich. Anhand von Tabelle 9.1 wird deutlich, daß die beiden graphitierten Ruße mit $s = 0,65$ und $s = 0,63$ nahezu identische Werte aufweisen. Beide Standardruße hingegen liegen in ihren Werten signifikant höher. Hierbei hat ein kleiner Exponent s eine stärkere Krümmung des Verlaufs von ε_{sM} zur Folge. In Abb. 9.2 ist zu erkennen, daß der graphitierte Ruß bei kleinen Füllgraden zunächst ähnliche ε_{sM} wie der Standardruß aufweist, ehe der Verlauf dann rasch zu großen Werten hin abknickt. Beim graphitierten Ruß reduzieren sich folglich die Abstände zwischen den Rußpartikeln ab einem bestimmten Füllgrad schneller als beim Standardruß. Ein Ansatzpunkt zur Erklärung der stärkeren Krümmung ist der Einfluß der lokalen Netzwerke. Eine exakte Modellvorstellung zur Beschreibung dieses Exponenten ist jedoch erst zu entwickeln.

9.1.3. Vergleich der Standardruße

Als nächstes wird der Einfluß von Primärteilchengröße und Aggregatstruktur genauer betrachtet. Um die Bedeutung dieser Größen nochmals klarzulegen, sind in Abb. 9.5 zwei Extremfälle nach den üblichen Vorstellungen schematisch skizziert [41,45]. Bei unseren Probenreihen tendiert der Ruß N660 zu Extremfall a), dem Ruß mit großen Primärteilchen und niedriger Struktur. Der Ruß N115 hingegen besitzt kleine Primärteilchen und eine hohe Struktur und entspricht daher eher Extremfall b). Der Ruß N330 liegt in seinen Eigenschaften dazwischen. Die Ergebnisse für ϵ_{sM} dieser drei Ruße sind in Abb. 9.6 dargestellt.

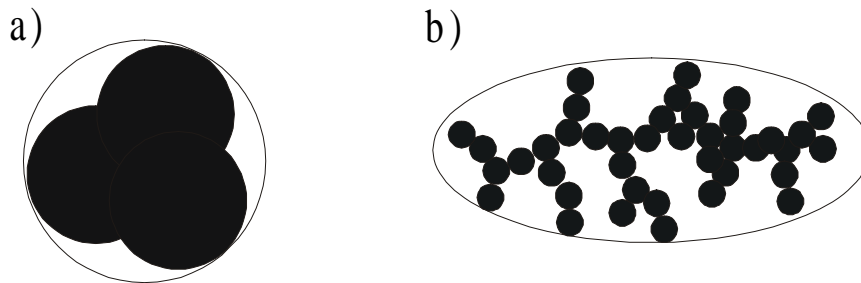


Abb. 9.5: Schematische Darstellung von Ruß-Aggregaten: a) große Primärteilchen und niedrige Struktur, b) kleine Primärteilchen und hohe Struktur (Die einhüllende Ellipsen deuten die effektiven Cluster an.)

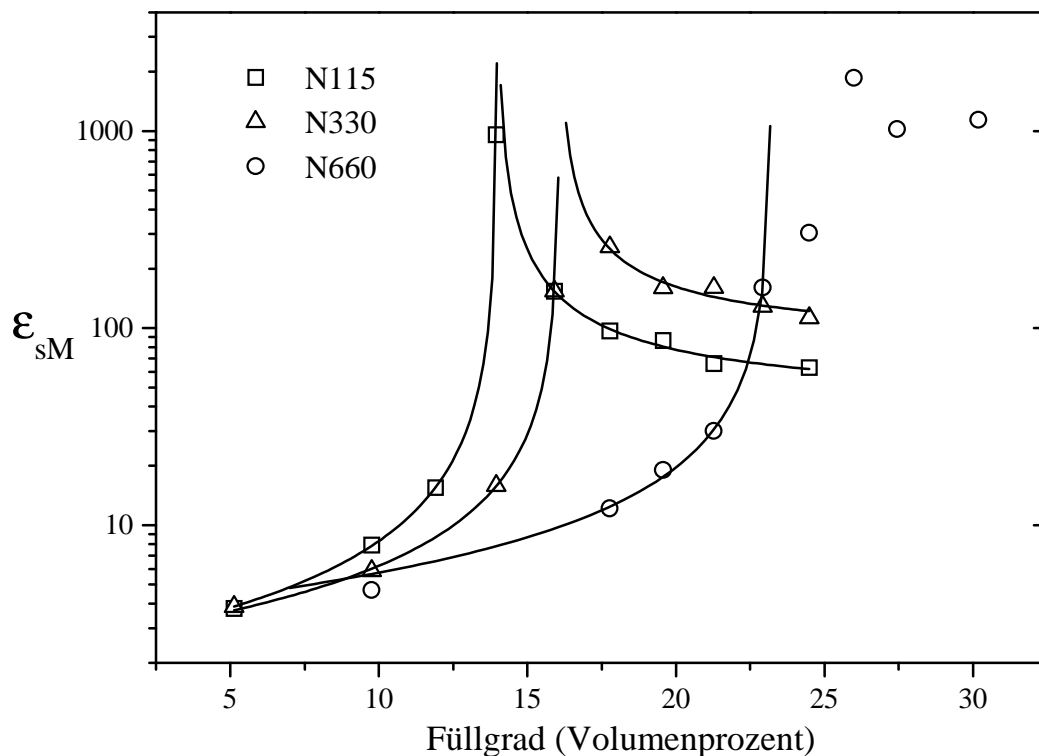


Abb. 9.6: Statischer Grenzfall ϵ_{sM} als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115, N330 und N660

	s	ϕ_c [%]	c
N115	0,96	14,0	40
N330	0,89	16,1	80
N660	0,87	23,2	-
N234	0,96	14,1	92

Tab. 9.2: Übersicht der aus der Anpassung von Gl. (9.1) und (9.2) ermittelten Parameter

Tabelle 9.2 beinhaltet die Ergebnisse der Anpassung anhand von Gl. (9.1) und Gl. (9.2). Daraus ist zu entnehmen, daß der Wert der Plateauhöhe c beim Ruß N330 deutlich höher liegt als beim Ruß N115. Nach der Diskussion der strukturellen Beiträge im vorausgehenden Kapitel folgt aus diesen Werten für c , daß die mittlere Dicke der Kautschukschichten in den Kontaktbereichen beim Ruß N330 signifikant größer ist. Der Verlauf des statischen Grenzfalls beim Ruß N660 wurde durch das Modell der Kontaktstellen erklärt (siehe Kapitel 9.1.2). Demnach weicht er deshalb vom Verlauf nach dem Böttcher-Modell ab, weil hier die Dicke der Kautschukschichten extrem hohe Werte annimmt.

Folgt man beim Ruß N660 der Interpretation anhand dieses Modells, so nimmt die mittlere Dicke der Kautschukschichten in den Kontaktbereichen in der Reihenfolge N115/N330/N660 systematisch zu. Nach den Ausführungen in Kapitel 9.1.2 resultiert dies daraus, daß die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung zunehmend an Einfluß gewinnt.

Wie der Vergleich der Standardruße mit den graphitierten Rußen ergab, wird die Position der Polstelle stark vom Verhältnis der Wechselwirkungen beeinflusst. Dies ist ein Beitrag dafür, daß sich die Polstellen in der Reihenfolge N115/N330/N660 systematisch zu größeren Füllgraden verschieben. Daneben existieren noch weitere Einflußfaktoren, die im folgenden beschrieben werden.

Um zunächst den Einfluß der Struktur zu diskutieren, werden die Aggregate als effektive Cluster betrachtet. Dies ist durch die einhüllenden Ellipsen in Abb. 9.5 schematisch dargestellt. Wie man aufgrund der kettenförmigen und verzweigten Strukturen erkennen kann, besitzt ein effektiver Cluster im Fall b) von Abb. 9.5 einen deutlich geringeren Volumenanteil an Ruß als im Fall a). Bei einem Vergleich zweier solcher Mischungen, die den gleichen Massenanteil an Ruß enthalten, liegt daher der Volumenanteil an effektiven Clustern im Fall b) höher. Folglich reduzieren sich die Abstände zwischen den effektiven Clustern bei einer hohen Aggregats-

struktur mit wachsendem Füllgrad schneller als bei kompakten Aggregaten. Nach der Argumentation in Kapitel 7.3.1 setzt deshalb die Bildung von lokalen Netzwerken eher ein. Auf diese Weise wird die Polstelle schon bei geringeren Füllgraden erreicht.

Zusätzlich wird dies noch dadurch verstärkt, daß Ruße mit höherer Struktur im Mittel langgestrecktere, eher nadelförmige Aggregate bilden [37,61]. Nach dem Modell von Böttcher und Hsu liegt bei solchen Gebilden die Perkolationschwelle tiefer als bei sphärischen Partikeln. Experimentelle Ergebnisse an Systemen mit definierter Geometrie der Cluster bestätigen diesen Effekt [61].

Neben der unterschiedlichen Struktur steigt in der Reihenfolge N115/N330/N660 auch die Größe der Primärteilchen (siehe Tabelle 6.1). Gleichzeitig damit nimmt die Größe der Aggregate oder Agglomerate zu [45]. Nach den klassischen Modellen zur Beschreibung inhomogener Dielektrika besitzt die Größe der Inhomogenitäten jedoch keinerlei Einfluß auf die Position der Polstelle. In Übereinstimmung damit wurde auch im Rahmen numerischer Simulationen von Leiter-Isolator-Systemen [78] die Partikelgröße nicht als Einflußfaktor auf die Perkolationschwelle diskutiert.

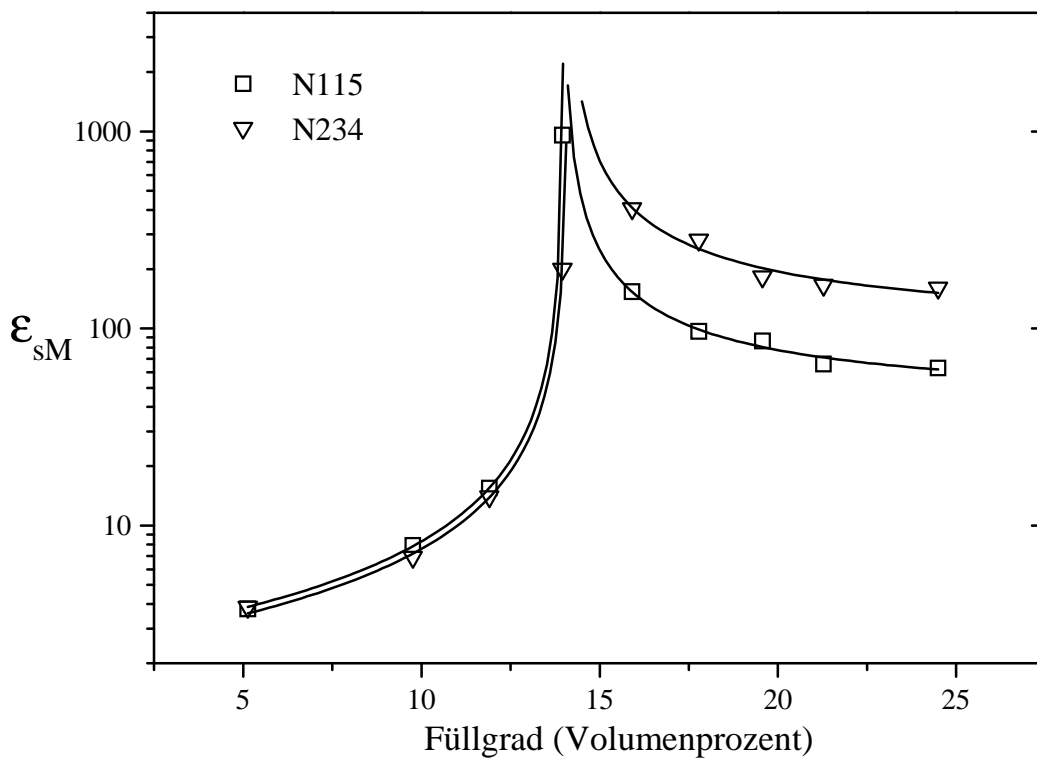


Abb. 9.7: Statischer Grenzfall ϵ_{sM} als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115 und N234

Bei den eben diskutierten Rußsorten nimmt gleichzeitig mit der Reduzierung der Struktur die Primärteilchengröße zu. In Abb. 9.7 werden die Ergebnisse zweier Ruße im umgekehrten Fall miteinander verglichen. Hierbei ist der N234 der Ruß mit den größeren Primärteilchen und der höheren Struktur.

Beide Rußsorten entsprechen sich hinsichtlich der Position der Polstelle und des Verlaufs von ε_{sM} im Bereich darunter (siehe dazu auch Tabelle 9.2). Die Höhe des Plateaus c hingegen liegt beim Ruß N234 signifikant höher.

Analog zu oben läßt sich aus der größeren Plateauhöhe beim Ruß N234 schließen, daß hier die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung stärker in den Vordergrund tritt. Dies ist ein Beitrag dafür, daß die Polstelle des Rußes N234 bei kleineren Füllgraden zu erwarten ist. Nach der obigen Argumentation wirkt jedoch die höhere Struktur beim Ruß N234 diesem Beitrag entgegen. In diesem Fall scheinen sich diese Beiträge zu kompensieren, so daß die beiden Ruße in ihren Polstellen übereinstimmen.

Zur Bekräftigung des gerade erwähnten Unterschieds in den Wechselwirkungen läßt sich anmerken, daß der Ruß N234 nach Angaben des Probenherstellers ein sogenannter optimierter Standardruß ist. Diese Weiterentwicklung erfolgte unter dem Aspekt, einen möglichst großen Anteil der Partikeloberflächen mit Kautschuk zu belegen.

9.2. Diskussion der ohmschen Leitfähigkeit

9.2.1. Einführung

Die klassische Methode zur Bestimmung der ohmschen Leitfähigkeit von Ruß-Kautschuk-Mischungen basiert auf einer Widerstandsmessung, wobei an die Probe eine Gleichspannung angelegt wird [90]. Um eine möglichst niederohmige Kontaktierung zwischen Probe und Elektroden zu gewährleisten, werden die Probenoberflächen bearbeitet und darauf leitende Substanzen (meist Silber oder Leitsilber [24,81]) aufgetragen. Damit soll erreicht werden, sämtliche in der Mischung enthaltene Perkolationenpfade zu kontaktieren.

Bei der von uns entwickelten Meßmethode spielt die Kontaktierung keine Rolle. Die Leitfähigkeit der Mischungen ergibt sich aus der Position der Schicht-Relaxation im Frequenzspektrum.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, entstehen in einer Leiter-Isolator-Mischung ab der Perkolationsschwelle leitende Pfade, die sich über die gesamte Probe erstrecken. Daher wächst die ohmsche Leitfähigkeit bei Mischungen in diesem Bereich sprunghaft mit dem Füllgrad. Dieses Ansteigen oberhalb der Perkolationsschwelle ϕ_c wird nach den Ergebnissen der Perkolationstheorie beschrieben durch [17,78]:

$$\phi > \phi_c: \quad \sigma_M = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t \quad (9.3)$$

Hierbei bezeichnet t den kritischen Exponenten für die Leitfähigkeit; σ_0 ist eine Proportionalitätskonstante.

Für den Exponenten t sagt die Perkolationstheorie voraus, daß er lediglich von der Dimension des Systems abhängt und daher bei dreidimensionalen Systemen den universellen Wert von $t = 2,0$ besitzt [17]. Detailliertere Modelle bestätigen diesen Wert oder finden einen etwas größeren Exponenten von $t = 2,5$ [60,79,80]. Nach einem „mean field“ Modell wird ein kritischer Exponent von $t = 3,0$ erwartet [26,81]. Numerische Simulationen an drei-dimensionalen Gittern ergaben Werte im Bereich von $t = 1,6$ [78].

Der theoretische Wert für die Perkolationsschwelle liegt bei etwa $\phi_c = 16\%$ [23,26,61,82,83]. Dieser Wert gilt für Modellsysteme, in denen harte, nicht wechselwirkende Kugeln in einer isolierenden Matrix zufällig verteilt sind [23].

Abb. 9.8 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit σ_M als Funktion des Füllgrads nach Gl. (9.3). Bei den Berechnungen wurde ein Wert von $\phi_c = 16\%$ für die Perkolationschwelle sowie die Ergebnisse der oben erwähnten Theorien für den kritischen Exponenten t verwendet.

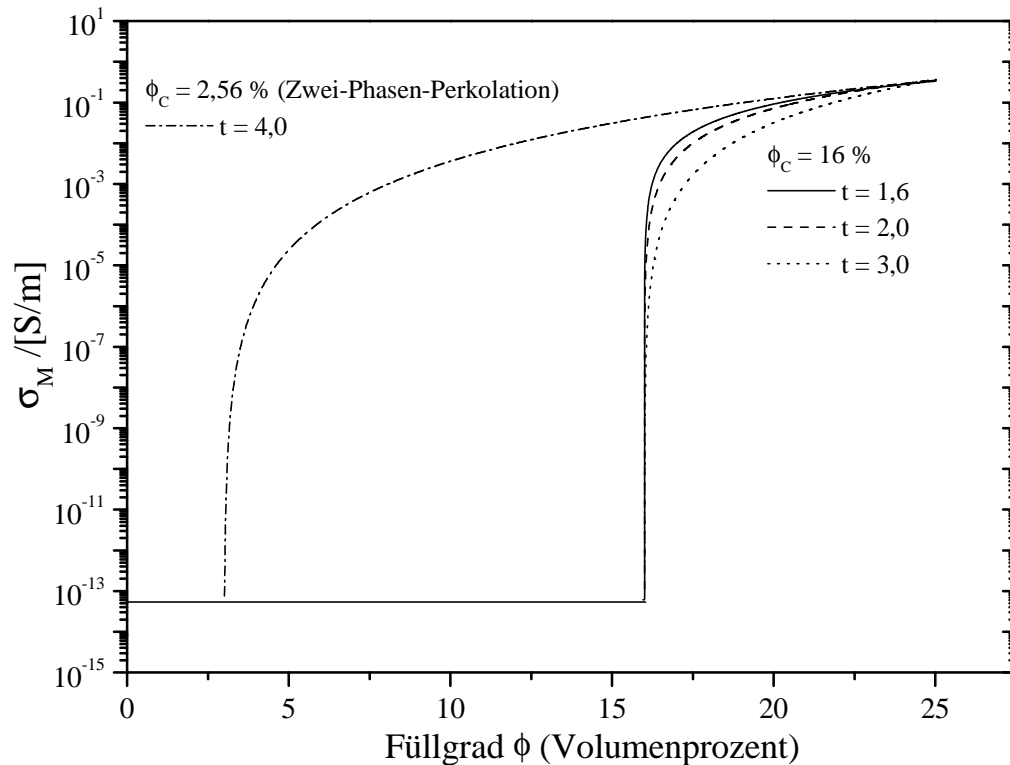


Abb. 9.8: Ohmsche Leitfähigkeit σ_M der Mischung als Funktion des Füllgrads

Die Leitfähigkeit σ_M steigt im Bereich der Perkolationschwelle sprunghaft an, ehe sie nach einer Krümmung des Verlaufs bei hohen Füllgraden in einen geringeren Anstieg einmündet. Ein Vergleich der drei Verläufe (für $\phi_c = 16\%$) macht deutlich, daß hier die Krümmung um so kleiner ist, je größer der kritische Exponent t gewählt wird. In Übereinstimmung mit der Perkolationsstheorie entspricht die Leitfähigkeit σ_M unterhalb der Perkolationschwelle derjenigen von reinem Kautschuk.

In der Literatur existieren zahlreiche Beiträge, in denen Ergebnisse für Leitfähigkeitsmessungen an Ruß-Kautschuk-Mischungen vorgestellt werden. Die ermittelten Werte für den kritischen Exponenten t differieren dabei sehr stark. So wurden einerseits Werte im Bereich des Ergebnisses der Perkolationsstheorie gefunden [26,28,84-86]. Andere Messungen wiederum ergaben Exponenten im Bereich von $t = 3,0$ [81,86,87]. In vielen Fällen wurden jedoch auch wesentlich größere Exponenten von $t \geq 6$ ermittelt, die anhand klassischer Modelle

nicht zu erklären sind [24,88-91]. Auch bei unseren Messungen ergaben sich teilweise derartig große Werte für t . Aus diesem Grund werden im folgenden zwei Modelle vorgestellt, anhand derer diese Erhöhung der Exponenten zu diskutieren ist.

Zunächst wird das Phänomen der Zwei-Phasen-Perkolation genauer betrachtet (siehe Abb. 9.9) [92-94].

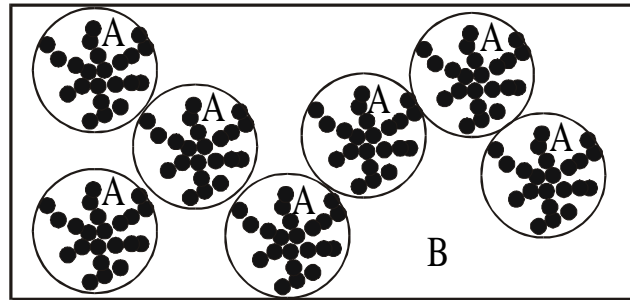


Abb. 9.9: Illustration zur Zwei-Phasen-Perkolation (A: Leiter-Isolator-Mischung, B: Isolator, gefüllte Kreise: leitende Partikel)

Diese läßt sich folgendermaßen beschreiben: Phase A besteht aus einer Leiter-Isolator-Mischung. Diese Mischung wiederum ist zufällig in Phase B, einem Isolator, verteilt. Die beiden Phasen können sich nicht vermischen, sondern Phase A bildet Inhomogenitäten in Phase B.

Sei nun ϕ_A die Perkolationsschwelle der leitenden Partikel in Phase A und ϕ_B diejenige der Inhomogenitäten A in Phase B, so ergibt sich für die Perkolationsschwelle ϕ_c des gesamten Systems [92,93]:

$$\phi_c = \phi_A \cdot \phi_B \quad (9.4)$$

Indem man beiden Phasen den theoretischen Wert von $\phi_A = \phi_B = 16\%$ zugrunde legt, wird die Perkolationsschwelle hier bereits bei $\phi_c = 2,56\%$ erwartet (siehe Abb. 9.8). Der kritische Exponent t_{eff} dieses Systems läßt sich darstellen als

$$t_{eff} = 2 \cdot t, \quad (9.5)$$

wobei t der Exponent für einen gewöhnlichen Perkulationsvorgang ist und daher durch die oben erwähnten Modelle beschrieben wird. Ausgehend von dem Ergebnis der Perkolationstheorie ergibt sich hier ein erhöhter Wert von $t_{eff} = 4,0$ (siehe Abb. 9.8).

Es ist noch anzumerken, daß sowohl dieser sehr niedrige Wert für die Perkolationsschwelle als auch die Erhöhung des kritischen Exponenten im Experiment bestätigt wurden [92].

Rubin et al. entwickelten ein Modell, anhand dessen noch größere kritische Exponenten als $t_{eff} = 4,0$ zu erklären sind [60]. Hierbei wird angenommen, daß die Elemente eines Perkolationsnetzwerks nicht in ohmschem Kontakt sind, sondern in Übereinstimmung mit der bisherigen Notation einen mittleren Abstand d_2 zwischen den Partikeloberflächen aufweisen (siehe Abb. 7.6). Die Verteilung dieser Abstände wird dabei durch die sogenannte Hertz-Verteilungsfunktion angenähert [95]. Der Ladungstransport entlang der Perkolationspfade erfolgt auf der Basis von Tunnelströmen, so daß die Leitfähigkeit des Mediums zwischen den Partikeloberflächen analog zu Gl. (7.3) angesetzt wird. Darauf basierende Berechnungen ergeben für den kritischen Exponenten t_{eff} :

$$t_{eff} = t + t_{Tunnel}(d_2/d_0), \quad (9.6)$$

Zum gewöhnlichen Exponenten t addiert sich hier der Term t_{Tunnel} hinzu. Dieser wächst mit dem Quotienten d_2/d_0 , also mit dem Verhältnis von Oberflächenabstand zur Reichweite der Tunnelströme.

Abschließend wird kurz das Vorgehen erläutert, wie durch Anpassung von Gl. (9.3) an die Meßergebnisse der jeweilige kritische Exponent t zu ermitteln war. Die Gleichung enthält drei zu bestimmende Parameter. Erste Versuche der Anpassung zeigten, daß diese drei Parameter nur relativ ungenau aus den gemessenen Verläufen von σ_M zu bestimmen sind. Dies resultiert aus der begrenzten Anzahl von Meßpunkten. Insbesondere läßt sich die Perkolationschwelle ϕ_c nur grob abschätzen, wenn im Bereich des sprunghaften Anstiegs $\phi \approx \phi_c$ (siehe Abb. 9.8) aufgrund der Staffelung der Füllgrade oder des begrenzten Frequenzbereichs des Geräts HP 4284A (siehe Kapitel 6.4.1) zufällig kein Meßpunkt vorhanden ist. Aus diesem Grund erwies es sich als sinnvoll, die Werte für ϕ_c aus der Auswertung des statischen Grenzfalles zu übernehmen (siehe Kapitel 9.1). Insbesondere wegen der dort sehr geringen Streuung der Meßpunkte lassen sich die Polstellen sehr exakt bestimmen. Die Rechtfertigung dieses Vorgehens liegt darin, daß nach dem Modell von Böttcher und Hsu die Polstelle mit der Perkolationschwelle übereinstimmt. Auf diese Weise ließen sich die Fehlergrenzen für die ermittelten kritischen Exponenten t stark reduzieren.

9.2.2. Vergleich der Standardruße

Anhand der Diskussion des statischen Grenzfalles in Kapitel 9.1.3 zeigten sich bereits charakteristische Unterschiede zwischen den Standardrußen. Die dort gefundenen Zusammenhänge werden nun durch die Diskussion der ohmschen Leitfähigkeit σ_M untermauert.

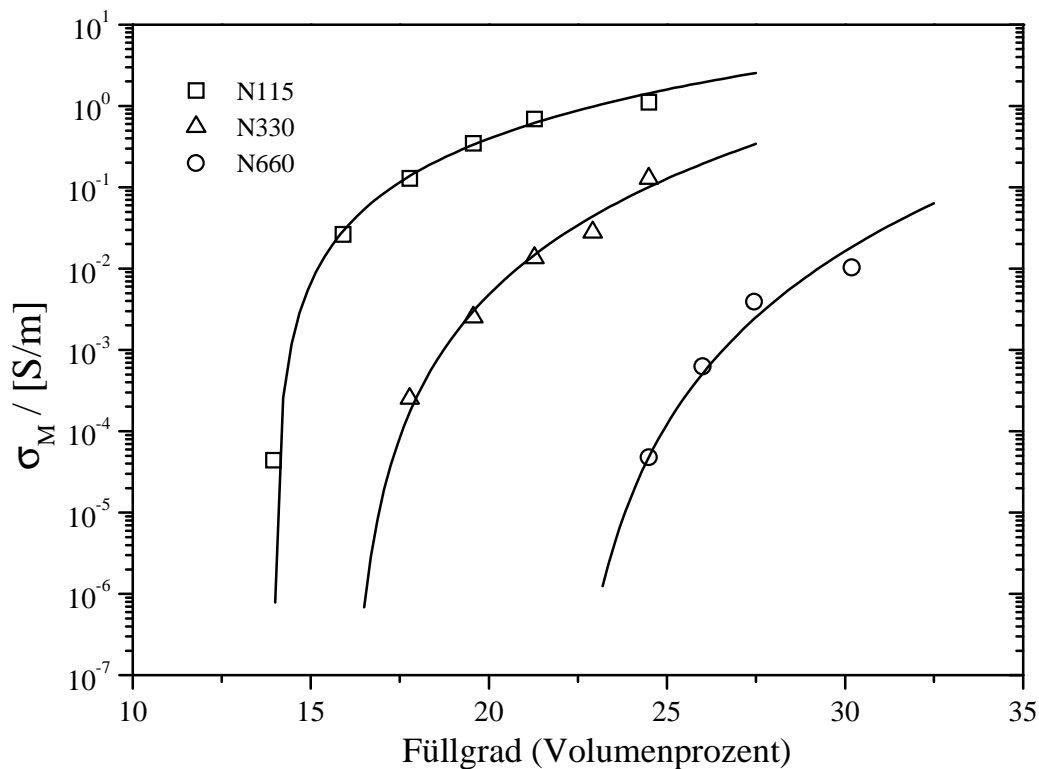


Abb. 9.10: Ohmsche Leitfähigkeit σ_M als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115, N330 und N660 (durchgezogene Linien: Anpassung nach Gl. (9.3))

	t	ϕ_c [%]
N115	2,3	14,0
N330	4,0	16,1
N660	5,0	23,2
N234	3,2	14,1

Tab. 9.3: Übersicht der aus Anpassung von Gl. (9.3) ermittelten Werte für den Exponenten t einschließlich der Perkolationschwellen aus Tabelle 9.2

Abb. 9.10 enthält die Ergebnisse für die Gruppe von Rußen, bei denen mit steigender Primärteilchengröße die Struktur der Aggregate abnimmt (vgl. Abb. 9.6). Es wird deutlich, daß Gl. (9.3) die gemessenen Verläufe sehr gut beschreibt. Da die Leitfähigkeit mit unserer Methode sehr exakt zu bestimmen ist, resultieren etwaige Abweichungen der Meßpunkte aus Ungenauigkeiten bei der Probenherstellung. In Tabelle 9.3 sind die Ergebnisse für den Exponenten t aufgeführt. Die dort ebenfalls enthaltenen Werte für die Perkolationsschwellen ϕ_c entsprechen denjenigen in Tabelle 9.2.

Zur Genauigkeit der ermittelten Exponenten ist zu bemerken, daß t im Fall des Rußes N660 nur näherungsweise bestimmt werden kann. Der Verlauf des statischen Grenzfalls (siehe Abb. 9.6) weicht hier von demjenigen des Böttcher-Modells ab, wodurch die Perkolationsschwelle lediglich anhand des angegebenen Kriteriums abgeschätzt werden konnte (siehe Kapitel 9.1.2). Der dennoch ermittelte Wert für den Exponenten t stimmt jedoch sehr gut mit Daten aus der Literatur für ähnliche Systeme überein [24,60]. Bei den übrigen Rußen hängt die Exaktheit der Ergebnisse von der Lage der Meßpunkte ab; die Fehlergrenzen liegen jedoch stets unter $\Delta t = 0,2$.

Wie aus Tabelle 9.3 hervorgeht, steigt t in der Reihenfolge N115/N330/N660 signifikant an. Der kleinste Wert, der des Rußes N115, liegt dabei sehr nahe am Ergebnis der Perkolationstheorie ($t = 2,0$, siehe Kapitel 9.2.1).

Demgegenüber ergab die Diskussion der Plateauhöhe c in Kapitel 9.1.3, daß in der gleichen Reihenfolge die mittlere Dicke der Kautschukschichten in den Kontaktbereichen zunimmt. Nach dem Modell von Rubin et al. [60] wächst mit dieser Vergrößerung des Oberflächenabstands d_2 der Einfluß der Tunnelströme und damit der Wert des Exponenten t (siehe Gl. 9.6), wodurch die beobachtete systematische Erhöhung von t gegenüber dem Ergebnis der Perkolationstheorie erklärt wird.

Die Behauptung, daß beim Ruß N660 die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung dominiert und daher die Dicke der Schichten in den Kontaktbereichen relativ groß ist, wird durch die Position der Perkolationsschwelle noch untermauert. Diese übersteigt nämlich den theoretischen Wert von $\phi_c = 16\%$ bei der Perkolation von harten, nicht wechselwirkenden Kugeln. Aufgrund der Überlegungen anhand der effektiven Cluster (siehe Abb. 9.5) müßte die Perkolationsschwelle ohne den Einfluß von Wechselwirkungen aus geometrischen Gründen darunter liegen.

Analog zu Abb. 9.7 wird in Abb. 9.11 dem Ruß N115 ein Ruß mit größeren Primärteilchen und nun auch höherer Struktur (N234) gegenübergestellt. Die beiden Ruße besitzen in etwa die gleiche Perkolationsschwelle (siehe Tabelle 9.3). Der kritische Exponent t hingegen ist beim N234 deutlich größer.

Aus dem Vergleich der Plateauhöhen wurde in Kapitel 9.1.3 gefolgert, daß die Kautschukschichten in den Kontaktbereichen beim Ruß N234 dicker sind. Somit kann der höhere kritische Exponent beim N234 wiederum durch das Modell von Rubin erklärt werden.

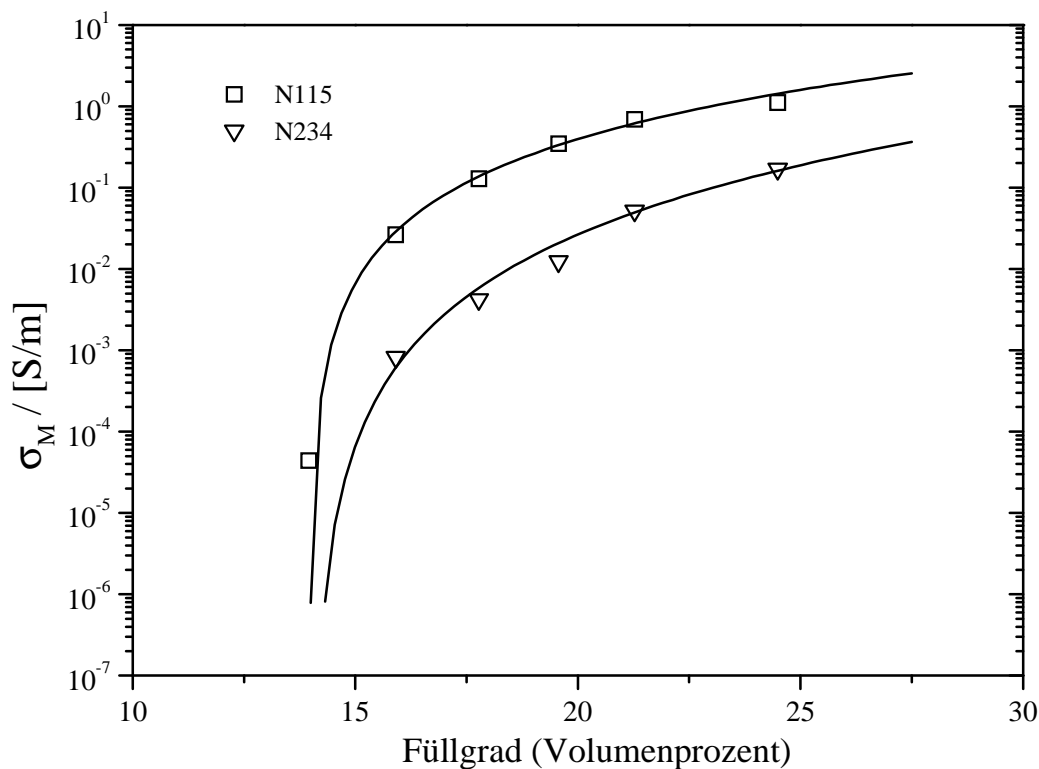


Abb. 9.11: Ohmsche Leitfähigkeit σ_M als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115 und N234 (durchgezogene Linien: Anpassung nach Gl. (9.3))

Neben den eben besprochenen unterschiedlichen Krümmungen ist bei den Verläufen in Abb. 9.11 auch ein Versatz entlang der Ordinate deutlich zu erkennen. Ein Vergleich der einzelnen Meßpunkte zeigt, daß die Werte beim N234 stets um mehr als eine Dekade tiefer liegen. Dieser Versatz läßt sich durch die unterschiedlich dicken Kautschukschichten plausibel erklären. Dickere Schichten bedingen geringere Tunnelströme (siehe Gl. (7.2)), wodurch wiederum die Leitfähigkeit entlang der Perkulationspfade sinkt. Dadurch werden die obigen Aussagen bekräftigt. Im übrigen deutet sich die gleiche Tendenz dieser Verschiebungen sowohl bei den Ergebnissen in Abb. 9.10 als auch bei den noch folgenden an. Wegen der begrenzten Anzahl

von Meßpunkten, d.h. zur Verfügung stehenden Mischungen, kann dies jedoch nur anhand des Vergleichs in Abb. 9.11 eindeutig belegt werden.

9.2.3. Vergleich zwischen Standardruß und graphitiertem Ruß

Analog zu Kapitel 9.1.2 werden im folgenden Rußsorten miteinander verglichen, die sich lediglich hinsichtlich der Rauigkeit der Primärteilchenoberflächen voneinander unterscheiden. Abb. 9.12 zeigt diese Gegenüberstellung für den Fall kleiner Primärteilchen, also die Ergebnisse für die Paarung N115/N115g. Die nach Gl. (9.3) ermittelten Werte für den Exponenten t sind in Tabelle 9.4 enthalten.

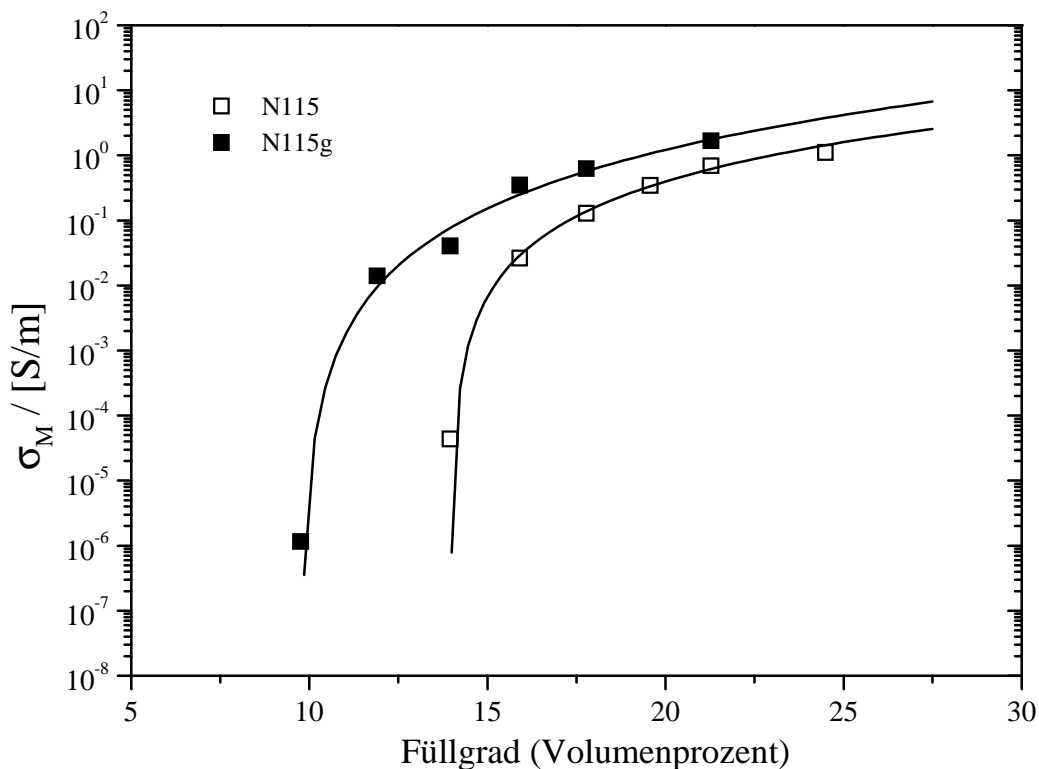


Abb. 9.12: Ohmsche Leitfähigkeit σ_M als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115 und N115g (durchgezogene Linien: Anpassung nach Gl. (9.3))

Zunächst ist nochmals darauf hinzuweisen, daß bei der Anpassung von Gl. (9.3) für die Perkolationschwelle ϕ_c der Wert der Polstelle beim statischen Grenzfall ε_{sM} verwendet wurde. Wie Abb. 9.12 zu entnehmen ist, liegt hier bei beiden Rußsorten zufälligerweise ein Meßpunkt im Bereich des steilen Anstiegs an der Perkolationschwelle. Diese beiden Meßpunkte stimmen sehr gut mit der jeweiligen Anpassung überein. Folglich entspricht hier die Perkola-

tionsschwelle in guter Näherung der Polstelle des statischen Grenzfalls, was wiederum das in Kapitel 9.2.1 beschriebene Vorgehen bei der Anpassung von Gl. (9.3) rechtfertigt.

	t	ϕ_c [%]
N115	2,3	14,0
N115g	3,1	9,8
N660	5,0	23,2
N660g	3,3	14,0

Tab. 9.4: Übersicht der aus Anpassung von Gl. (9.3) ermittelten Werte für den Exponenten t einschließlich der Perkolationsschwellen aus Tabelle 9.1

Der ermittelte Wert des kritischen Exponenten für den Ruß N115g liegt mit $t = 3,1$ zwischen dem Ergebnis der Perkolationstheorie ($t = 2,0$) und demjenigen der Zwei-Phasen-Perkolation ($t = 4,0$, siehe Kapitel 8.2.1). Beim Standardruß N115 hingegen liegt t nahe am Ergebnis der Perkolationstheorie.

Die Auswertung des statischen Grenzfalls in Kapitel 9.1.2 ergab bei diesen Rußen nahezu identische Werte für die Plateauhöhe c (siehe Tabelle 9.1). Daraus wurde gefolgert, daß bei beiden Rußen kaum Kautschuk in den Kontaktbereichen zu finden ist. Zur Erklärung des erhöhten Exponenten beim Ruß N115g kann deshalb nicht das Modell von Rubin verwendet werden.

Wie in Kapitel 9.1.2 beschrieben wurde, tritt beim Ruß N115g die Ruß-Ruß-Wechselwirkung stärker in den Vordergrund als beim Standardruß. Daher bilden sich bereits bei kleineren Füllgraden lokale Netzwerke. Hieraus resultiert die in Abb. 9.12 zu beobachtende Differenz in den Perkolationsschwellen.

Im Gegensatz zu den Rußen, bei denen die Kautschukschichten in den Kontaktbereichen den Verlauf der ohmschen Leitfähigkeit bestimmen (N330, N234, N660), besitzen also beim Ruß N115g die lokalen Netzwerke maßgeblichen Einfluß auf den Vorgang der Perkolation. Diese Netzwerke sind Bereiche der Probe, in denen der Volumenanteil an Ruß lokal erhöht ist. Die Aggregate sind also nicht ideal dispergiert, sondern die Verteilung gleicht eher derjenigen der Zwei-Phasen-Perkolation (siehe Abb. 9.9). Hierbei entsprechen die lokalen Netzwerke den Inhomogenitäten A in Abb. 9.9. Folglich liegt es beim Ruß N115g nahe, die Erhöhung des

kritischen Exponenten t (siehe Tabelle 9.4) gegenüber demjenigen des N115 durch das Modell der Zwei-Phasen-Perkolation zu erklären (siehe Gl. (9.5)). Die Herabsetzung der Perkolationsschwelle wird durch Gl. (9.4) zumindest qualitativ beschrieben.

Im folgenden wird dies nochmals genauer erläutert: In einem Perkulationsnetzwerk ist anzunehmen, daß die Größe der Bereiche, in denen sich nur Kautschuk befindet (Fehlstellen), mit der Größenordnung der perkolierenden Partikel korreliert ist. Wie in Abb. 9.9 angedeutet wird, existieren bei der Zwei-Phasen-Perkolation im Perkulationsnetzwerk des gesamten Systems zwei Arten von Fehlstellen, die sich in ihrer Größe deutlich unterscheiden. Dies sind zum einen die Fehlstellen zwischen den leitenden Partikeln innerhalb der Inhomogenitäten A und zum anderen die Fehlstellen zwischen den Inhomogenitäten A . Der geringe Füllgrad für die Perkolationsschwelle ($\phi_c = 2,56\%$) resultiert hierbei aus der Existenz dieser großen Fehlstellen zwischen den Inhomogenitäten, wie man sich anhand von Abb. 9.9 anschaulich erklären kann. Gleichen sich die Dimensionen dieser Arten von Fehlstellen einander an, so ergibt sich ein kontinuierlicher Übergang von der Zwei-Phasen-Perkolation hin zur klassischen Perkolation. Für die Werte der Perkolationsschwelle ϕ_c und des Exponenten t ist anzunehmen, daß sie sich in der gleichen Weise, ausgehend von den Werten der Zwei-Phasen-Perkolation, denjenigen der Perkolationstheorie annähern. Hiernach liegt die Struktur des Perkulationsnetzwerks beim Ruß N115g in diesem Übergangsbereich.

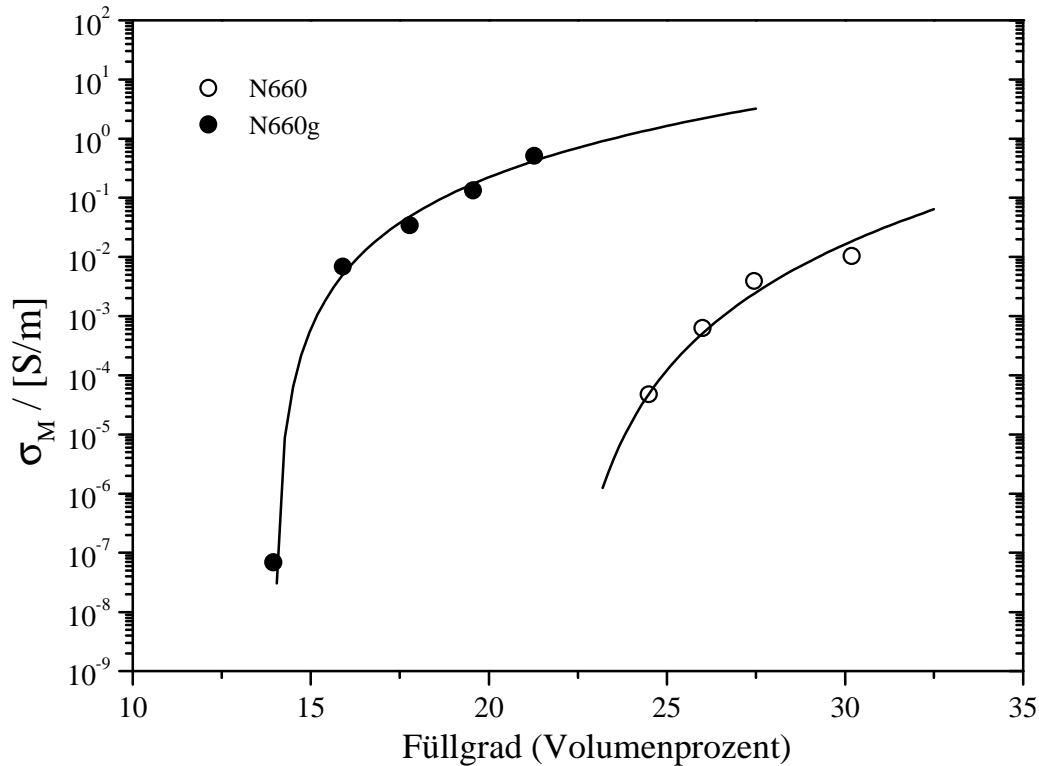


Abb. 9.13: Ohmsche Leitfähigkeit σ_M als Funktion des Füllgrads für die Ruße N660 und N660g (durchgezogene Linien: Anpassung nach Gl. (9.3))

Abb. 9.13 enthält die Gegenüberstellung für den Fall größerer Primärteilchen (N660/N660g). Die Ergebnisse der Anpassung nach Gl. (9.3) sind ebenfalls in Tabelle 9.4 aufgeführt.

Der Wert des kritischen Exponenten t für den Ruß N660g stimmt nahezu mit dem des Rußes N115g überein. Weitere Übereinstimmungen zum Verhalten des Rußes N115g ergaben sich in der Plateauhöhe c sowie in der Existenz von lokalen Netzwerken, deutlich unterhalb der Perkolationsschwelle (siehe Kapitel 9.1.2). Daraus läßt sich ableiten, daß der erhöhte Wert von $t = 3,3$ ebenfalls mit dem Modell der Zwei-Phasen-Perkolation zu erklären ist (siehe Gl. (9.5)).

Das Verhalten des Rußes N660 wurde bereits im vorausgehenden Kapitel erläutert. Danach resultiert dessen erhöhter kritischer Exponent aus dicken Kautschukschichten in den Kontaktbereichen.

9.3. Überblick über die übrigen Probenparameter

Bei der Diskussion der übrigen Probenparameter werden nicht sämtliche Rußsorten herangezogen, sondern lediglich einige repräsentative Beispiele betrachtet. Anhand deren wird gezeigt, daß die erhaltenen Ergebnisse durch bereits vorgestellte Modelle zumindest qualitativ zu beschreiben sind.

9.3.1. Position der Cluster-Relaxation

Zunächst wird die Position des maximalen Verlusts f_{Max} der Cluster-Relaxation im Frequenzspektrum diskutiert, die mit der Relaxationszeit τ_M durch $f_{Max} = 1/(2\pi \tau_M)$ korreliert ist. Um diese in Abhängigkeit vom Füllgrad zu beschreiben, wäre nach den Ausführungen in Kapitel 2.3 das Modell von Böttcher und Hsu heranzuziehen. Nach den bisherigen Ergebnissen müßte darin jedoch die Existenz von Tunnelströmen mit einbezogen werden, was bisher nicht gelang. Zur Darstellung von f_{Max} wird daher das Modell in Kapitel 7.3.2 (siehe Abb. 7.6) verwendet, dem als Vereinfachung die Geometrie eines geschichteten Dielektrikums zugrunde liegt. Einfache Berechnungen [1] am Ersatzschaltbild in Abb. 7.6 liefern für f_{Max} folgenden Ausdruck:

$$f_{Max} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\epsilon_0 \epsilon_2 d_1} \quad (9.7)$$

Hierbei ist d_2 der Abstand zwischen den perkolierenden Partikeln und d_1 der Partikeldurchmesser. Analog zu Kapitel 7.3.2 werden die Tunnelströme durch den exponentiellen Abfall der Leitfähigkeit σ_2 in den Kontaktstellen dargestellt (siehe Gl. (7.3)).

In Abb. 9.14 ist der nach Gl. (9.7) und (7.3) berechnete Verlauf von f_{Max} als Funktion des Abstands d_2 graphisch dargestellt. Die Vorgaben der Simulation gleichen den Werten in Abb. 7.7. Die zusätzlich enthaltene Leitfähigkeit σ_1 der perkolierenden Partikel liegt im Bereich derjenigen von reinem Ruß (vgl. Kapitel 6.2).

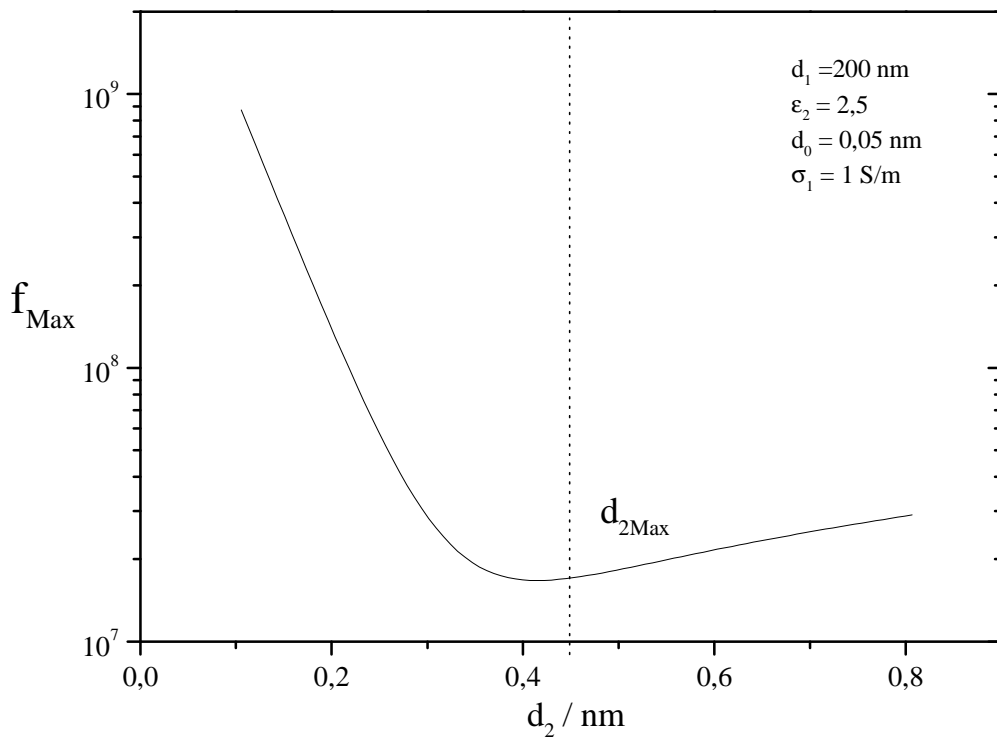


Abb. 9.14: Frequenz f_{Max} des maximalen Verlusts gegen den Partikelabstand d_2 nach Gl. (9.7)

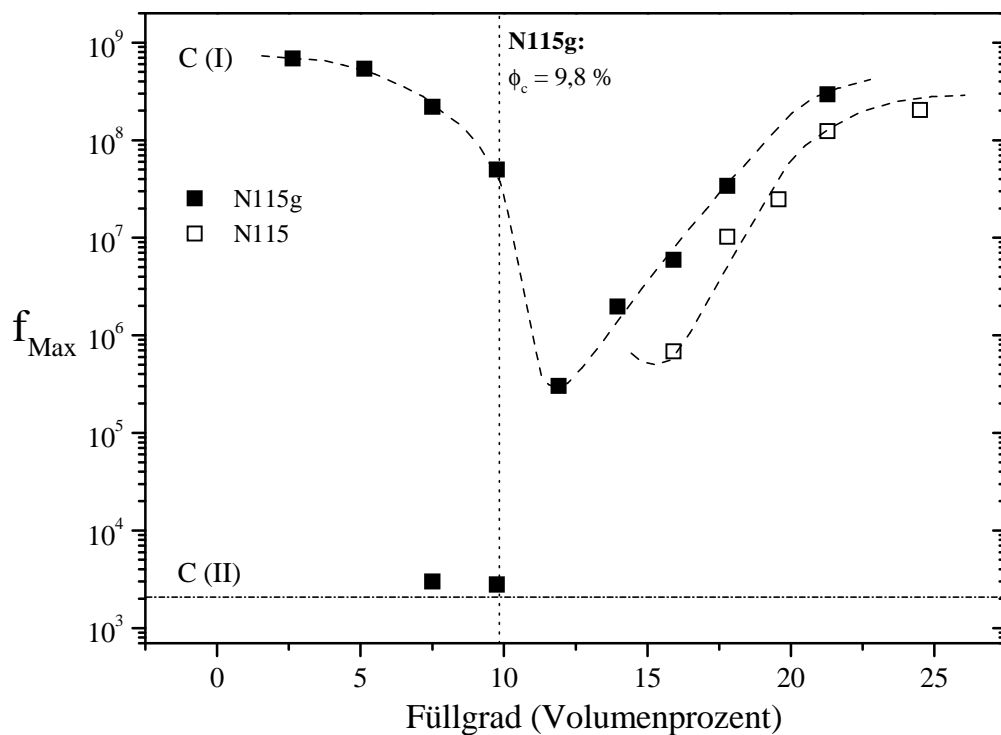


Abb. 9.15: Frequenz f_{Max} des maximalen Verlusts als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115 und N115g (gestrichelte Linien: interpolierter Verlauf, C(I): Relaxation der Aggregate, C(II): Relaxation der lokalen Netzwerke)

Betrachtet man Rußpartikel, die sich einander annähern, so nimmt die Frequenz des maximalen Verlusts zunächst ab (siehe Abb. 9.14). Die Ursache für diese Abnahme läßt sich folgendermaßen erklären:

Wie in den Kapiteln 2.4 und 7.3.2 beschrieben wurde, entspricht im statischen Grenzfall die Kapazität des Ersatzschaltbildes derjenigen der hier noch nicht leitenden Kontaktstellen, welche mit abnehmender Dicke d_2 ansteigt. Eine größere Kapazität bedeutet eine höhere Konzentration von Ladungsträgern an den Oberflächen der Rußpartikel. Da die Anzahl von Ladungsträgern in einem Partikel begrenzt ist, müssen folglich mit abnehmendem Abstand d_2 die beiden Ladungsschwerpunkte weiter gegeneinander verschoben werden. Wie daraus leicht abzuleiten ist, wird dieser Polarisationsmechanismus um so träger, je weiter die Schwerpunkte voneinander entfernt sind. Die größere Trägheit bewirkt eine Verschiebung der Relaxation zu kleineren Frequenzen.

Im Anschluß daran wird der Verlauf von f_{Max} zunehmend von Tunnelströmen beeinflusst (siehe Abb. 9.14). Betrachtet man weiter abnehmende Abstände d_2 , so ändert sich ab d_{2Max} (vgl. Abb. 7.7) das Krümmungsverhalten, ehe f_{Max} bei dieser Art der Auftragung in ein lineares Ansteigen übergeht. Dieses Verhalten entsteht dadurch, daß immer weniger Ladungen durch die Kontaktstellen blockiert werden. Daher nimmt im statischen Grenzfall die Ladungsträgerdichte an den Grenzflächen ab. Aufgrund ähnlicher Überlegungen hinsichtlich der Entfernung der Ladungsschwerpunkte wie oben steigt folglich in diesem Bereich die Frequenz des maximalen Verlusts mit abnehmender Dicke d_2 .

Exemplarisch sind in Abb. 9.15 die ermittelten Positionen f_{Max} für die beiden Rußsorten N115 und N115g gegen den Füllgrad aufgetragen. Um die Verläufe in Abb. 9.14 und Abb. 9.15 miteinander vergleichen zu können, ist zu berücksichtigen, daß der Abstand d_2 mit wachsendem Füllgrad ϕ abnimmt. Nach den Erläuterungen in Kapitel 9.1.1 entspricht die Polstelle ϕ_c dem Maximum d_{2Max} des statischen Grenzfalls (siehe Abb. 7.7). Durch Interpolation (gestrichelte Linien in Abb. 9.15) ergibt sich für den Ruß N115g ein Verlauf, der qualitativ mit dem nach obigem Modell erwarteten (siehe Abb. 9.14) übereinstimmt.

Bei den Füllgraden $\phi = 7,50\%$ und $\phi = 9,76\%$ wurde die Position von Relaxation C (I) in diesen Verlauf mit einbezogen (siehe Abb. 7.1 und 7.2), da die Existenz von lokalen Netzwerken (Relaxation C (II)) von obigem Modell nicht berücksichtigt wird. Aufgrund der

Überlegungen in Kapitel 7.2.2 liegt die Leitfähigkeit innerhalb der lokalen Netzwerke deutlich unter derjenigen der Aggregate (Relaxation C (I)), so daß die Frequenz des maximalen Verlusts (Relaxation C (II)) um mehr als vier Dekaden kleiner ist.

Oberhalb der Perkolationsschwelle ϕ_c zeigen die Meßwerte zunächst ein annähernd lineares Ansteigen, ehe sich eine Rechtskrümmung andeutet. Diese Tendenz wurde bei sämtlichen Rußsorten gefunden. Um diese Rechtskrümmung und das anschließende Einmünden in ein Plateau zu verdeutlichen, sind hier (siehe Abb. 9.15) die Ergebnisse für den Ruß N115 zusätzlich aufgeführt.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen beim statischen Grenzfall nehmen die Abstände zwischen den Aggregaten zunächst ab, ehe sie bei hohen Füllgraden gegen einen bestimmten Wert konvergieren. Nach den bisherigen Ergebnissen wird dieser durch die mittlere Dicke der gebundenen Kautschukschichten bestimmt.

9.3.2. Verbreiterung der Schicht-Relaxation

Nach den Ausführungen in Kapitel 4.1 ist der Exponent α_s in der Cole-Cole-Gleichung (siehe Gl. (4.6)) mit der Breite der Leitfähigkeitsverteilung $G(\ln(\sigma / \sigma_M))$ korreliert (siehe Abb. 4.3). Je weiter der Exponent unter dem Wert von $\alpha_s = 1$ einer einzelnen Debye-Relaxation liegt, desto breiter ist die Verteilung. Eine breitere Verteilung resultiert aus stärkeren lokalen Schwankungen (siehe Abb. 4.1) der ohmschen Leitfähigkeit σ_M in den Mischungen.

Die erhaltenen Ergebnisse für die Rußsorten N115, N330 und N660 sind in Abb. 9.16 graphisch dargestellt. Durch die gestrichelten Linien werden die interpolierten Verläufe angedeutet. Im Bereich der Perkolationsschwelle weichen die ermittelten α_s bei sämtlichen Rußen deutlich vom Wert $\alpha_s = 1$ ab. Die anschließende asymptotische Annäherung erfolgt beim N115 wesentlich schneller als beim N330. Der Verlauf des N660 mündet in ein Plateau ein, dessen Höhe im Bereich von $\alpha_s = 0,85$ liegt.

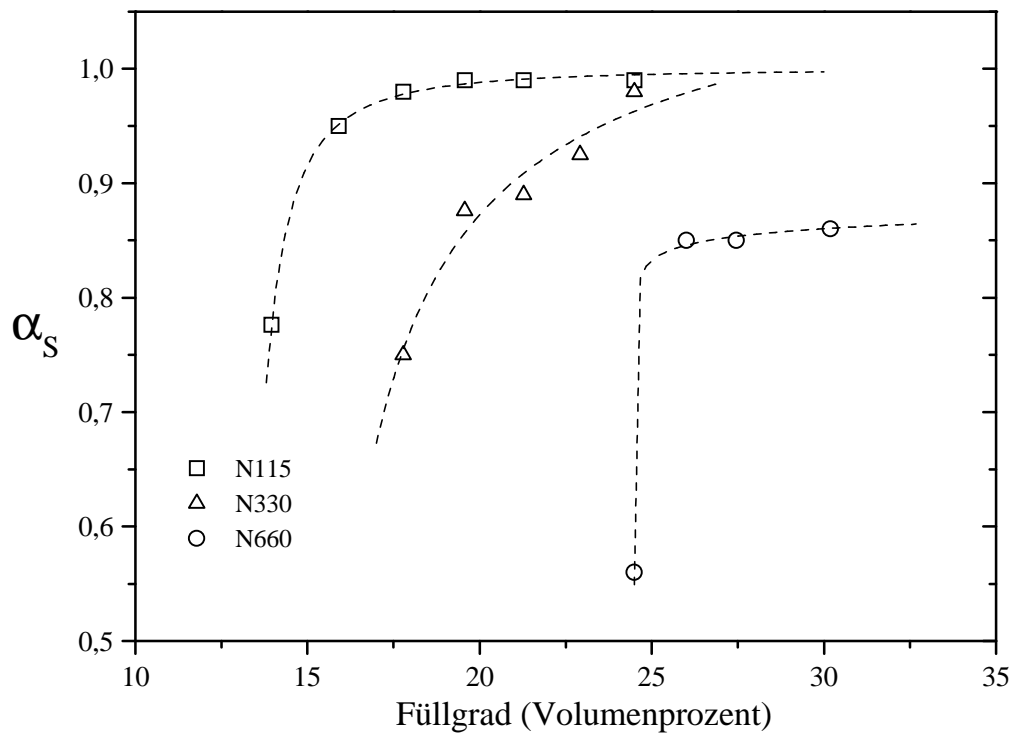


Abb. 9.16: Exponent α_S als Funktion des Füllgrads für die Ruße N115, N330 und N660 (gestrichelte Linien: interpolierter Verlauf)

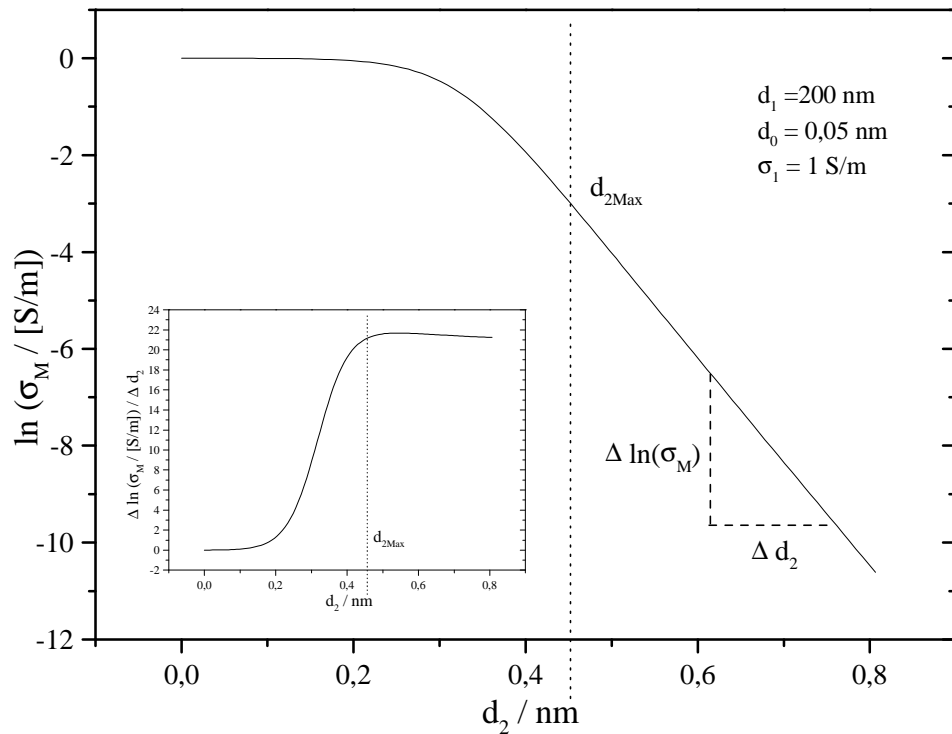


Abb. 9.17: Natürlicher Logarithmus von $\sigma_M [S/m]^{-1}$ gegen den Partikelabstand d_2 nach Gl. (9.8) (Insert: Betrag der Ableitung von $\ln(\sigma_M [S/m]^{-1})$ gegen den Partikelabstand d_2)

Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt wieder anhand des in Kapitel 7.3.2 vorgestellten Modells. Danach wird ein Perkolationspfad durch ein repräsentatives Schichtsystem (siehe Abb. 7.6) dargestellt. Berechnungen am dazugehörigen Ersatzschaltbild (siehe Abb. 7.6) [1] ergeben folgenden Ausdruck für die ohmsche Leitfähigkeit dieses Systems:

$$\sigma_M = \frac{(d_1 + d_2) \sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \quad (9.8)$$

Zur Berücksichtigung der Tunnelströme wird die Leitfähigkeit σ_2 der Kontaktstellen wiederum durch Gl. (7.3) beschrieben. Abb. 9.17 zeigt den damit berechneten Verlauf von σ_M als Funktion des Partikelabstands d_2 . Die Vorgaben stimmen mit den bisher verwendeten überein. Im Fall sich annähernder Partikel zeigt sich durch diese logarithmische Auftragung zunächst ein lineares Ansteigen der Leitfähigkeit. Anschließend mündet der Verlauf in ein Plateau der Höhe $\sigma_M = \sigma_1$ ein.

Dieses Verhalten resultiert aus der bekannten Eigenschaft des Additionsgesetzes von Widerständen bei Reihenschaltung, wonach der größere Widerstand den Gesamtwiderstand maßgeblich beeinflusst. Im Bereich des linearen Anstiegs ist der Widerstand der Kontaktstelle $R_2 = d_2 / (\sigma_2 A)$ so groß, daß die Leitfähigkeit σ_2 den Verlauf von σ_M bestimmt. Im Fall $d_2 \rightarrow 0$ geht auch R_2 gegen null, so daß hier die Leitfähigkeit σ_1 der Rußpartikel dominiert.

Der Ausgangspunkt zur Beschreibung von lokalen Schwankungen in der Leitfähigkeit in Kapitel 4.1 ist die Parallelschaltung von n -Teilkondensatoren (siehe Abb. 4.1). Die Mischung (mittlere Schicht) in jedem dieser Teilkondensatoren wird nun durch das in Abb. 7.6 gezeigte Ersatzschaltbild dargestellt. Daher ist der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ_i im Teilkondensator i mit der dortigen Dicke der Kontaktstellen durch Gl. (9.8) bestimmt. Lokale Schwankungen im Füllgrad lassen sich nun berücksichtigen, indem für die Dicke d_2 eine Verteilungsfunktion angesetzt wird. Diese besitze die Halbwertsbreite Δd_2 .

Näherungsweise sei Δd_2 auf großen Längenskalen ($\geq 1\text{mm}$) sowohl unabhängig vom Füllgrad als auch von der in der Mischung enthaltenen Rußsorte. Dies ist insofern sinnvoll, als der Vorgang des Einmischens vom Hersteller dahingehend optimiert wurde, daß sämtliche Mischungen eine ähnliche Dispergierung aufweisen.

Wie in Abb. 9.17 angedeutet werden soll, ist zwischen Δd_2 und der daraus resultierenden Halbwertsbreite $\Delta \ln(\sigma_M [S/m]^{-1})$ der Leitfähigkeitsverteilung $G(\ln(\sigma/\sigma_M))$ in erster Näherung folgender Zusammenhang gegeben:

$$\Delta \ln(\sigma_M [S/m]^{-1}) = \left| \frac{d(\ln(\sigma_M [S/m]^{-1}))}{d(d_2)} \right|_{d_2=\bar{d}_2} \cdot \Delta d_2 \quad (9.9)$$

Hierbei bezeichnet \bar{d}_2 den Mittelwert der Abstandsverteilung. Die Breite $\Delta \ln(\sigma_M [S/m]^{-1})$ nimmt folglich im Bereich des linearen Anstiegs von $\ln(\sigma_M [S/m]^{-1})$ maximale Werte an, ehe sie ab dem Abstand d_{2Max} (Maximum des statischen Grenzfalls, siehe Abb. 7.7) gegen null geht (siehe Insert in Abb. 9.17).

Bei der Interpretation gemessener Verläufe (siehe Abb. 9.16) ist wiederum zu beachten, daß der mittlere Partikelabstand d_2 mit wachsendem Füllgrad zunächst abnimmt. Dadurch reduziert sich die Breite der Leitfähigkeitsverteilung $\Delta \ln(\sigma_M [S/m]^{-1})$, was dann zu einem Ansteigen des Exponenten α_s im Anschluß an die Perkolationschwelle führt.

Da die mittlere Dicke der gebundenen Kautschukschichten beim Ruß N115 vergleichsweise gering ist, wird die Verringerung von d_2 dadurch kaum behindert (vgl. dazu Abb. 9.6). Auf diese Weise nähert sich der Verlauf von α_s sehr rasch dem Wert eins an. Im Fall des N330 ist die Plateauhöhe c deutlich größer (siehe Abb. 9.6), so daß der Verlauf des statischen Grenzfalls erst bei hohen Füllgraden einen bestimmten Wert unterschreitet, der für die Annäherung an $\alpha_s = 1$ notwendig ist. Aufgrund der im Mittel sehr dicken gebundenen Schichten beim N660 wird der Abstand d_{2Max} auch bei hochgefüllten Mischungen nur geringfügig unterschritten (siehe Kapitel 9.1.2). Dies äußert sich in der Bildung eines Plateaus bei $\alpha_s = 0,85$.

Abschließend ist anzumerken, daß die Ergebnisse für die Probenparameter ε_{sM} , σ_M , τ_M und α_s anhand der vorgestellten Modelle in einem einheitlichen Rahmen interpretiert werden können. Demgegenüber wurde zur Beschreibung der Ergebnisse für den Parameter α_M , der die Breite der Cluster-Relaxation bestimmt, bisher noch keine Modellvorstellung gefunden. Bei sämtlichen Mischungen liegen die erhaltenen Werte im Bereich von $\alpha_M \approx 0,5$.

10. Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand darin, den inneren Aufbau von Ruß-Kautschuk-Mischungen mittels dielektrischer Spektroskopie zu charakterisieren.

Der entscheidende Ansatzpunkt hierbei war eine Modifikation der üblichen dielektrischen Meßmethode. Bei unserem Verfahren wird die unbehandelte Probe zwischen zwei zusätzlichen verlustfreien Isolierschichten in den Meßkondensator eingebracht. Die Motivation für dieses Vorgehen ergab sich aus der Problematik bei der Kontaktierung, wenn die Mischungen nach der üblichen Methode vermessen werden. Insbesondere für den Fall hochgefüllter Mischungen war es auf dem herkömmlichen Weg kaum möglich, charakteristische Eigenschaften verschiedener Rußsorten in Kautschukmatrizen zu erfassen.

Um das dielektrische Verhalten von leitenden Inhomogenitäten in einer isolierenden Matrix, wie z.B. Ruß-Kautschuk-Mischungen, zu beschreiben, wurde zunächst das Modell von Böttcher und Hsu vorgestellt. Danach entspricht die dielektrische Funktion eines solchen Systems einer Debye-Relaxation. Außerdem berücksichtigt dieses Modell das Phänomen der Perkolation. Demnach entstehen bei einem bestimmten Volumenanteil der Inhomogenitäten (Perkolationsschwelle) in der Mischung leitende Pfade, so daß die effektive Leitfähigkeit der gesamten Probe sprunghaft ansteigt.

Befindet sich eine leitende Probe zwischen zwei Isolierschichten, so erhält man ein geschichtetes, inhomogenes Dielektrikum. Theoretische Modelle besagen, daß die dielektrische Funktion eines derartigen Schichtsystems ebenfalls durch eine Debye-Relaxation beschrieben wird.

Bringt man eine perkolierte Ruß-Kautschuk-Mischung mit zusätzlichen Isolierschichten in einen Meßkondensator ein, so sind beide Arten von Polarisationsmechanismen zu beobachten. Elektronen, die sich entlang von Perkulationspfaden durch die ganze Mischung bewegen können, bewirken den dielektrischen Übergang des Schichtsystems (Schicht-Relaxation). Ladungsverschiebungen innerhalb von leitenden Ruß-Clustern verursachen den zweiten dielektrischen Übergang (Cluster-Relaxation).

Um perkolierte Proben vollständig beschreiben zu können, ist es notwendig, beide Relaxationen auf eine geeignete Weise miteinander zu verknüpfen. Dadurch erhält man eine Modellfunktion, die das dielektrische Verhalten solcher Systeme beschreibt.

Für die experimentellen Untersuchungen an Ruß-Kautschuk-Mischungen wurden zwei Meßgeräte verwendet, die zusammen den Frequenzbereich von 20 *Hz* bis 1 *GHz* abdecken. Dabei wurde für den niederfrequenten Meßbereich in Eigenleistung eine Meßzelle angefertigt. Die Proben bestanden aus kommerziellen Ruß-SBR (styrene butadiene rubber)-Mischungen. Es wurden für sechs Rußsorten Probenserien untersucht, bei denen der Füllgrad schrittweise erhöht wurde.

Es wurde ein Auswerteverfahren vorgestellt, anhand dessen die charakteristischen Parameter der Mischungen zu gewinnen sind. Um diese Parameter genauer eingrenzen zu können, erwies es sich als sinnvoll, verschiedene Messungen einer einzigen Probe gleichzeitig zu berücksichtigen. Hierbei wurde lediglich die Isolierschichtdicke variiert.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden Messungen unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen an jeweils der gleichen Probe durchgeführt. Eine Auswertung dieser Messungen zeigte, daß alle Variablen der Modellfunktion innerhalb sehr geringer Fehlergrenzen ermittelt werden können. Insbesondere bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Mischungen konnte eine erhebliche Verbesserung gegenüber der herkömmlichen Meßmethode festgestellt werden.

Anhand der Probenserie für den Ruß N115g wurden exemplarisch die charakteristischen Eigenschaften der gemessenen dielektrischen Spektren erläutert. Die Diskussion dieser Spektren anhand des Modells von Böttcher und Hsu ergab, daß sich bereits deutlich unterhalb der Perkolationschwelle in voneinander separierten Bereichen der Mischungen Perkolationsnetzwerke ausbilden. An der Perkolationschwelle bestehen die perkolierenden Cluster aus diesen lokalen Netzwerken, so daß dadurch die Position der Perkolationschwelle beeinflusst wird. Die Entstehung dieser Klasse von Clustern ließ sich zu den im System enthaltenen Wechselwirkungen in Beziehung setzen.

Bei perkolierten Mischungen zeigten die Ergebnisse für den statischen Grenzfall der Cluster-Relaxation, daß diese Relaxation durch weniger leitende Kontaktbereiche zwischen den perkolierenden Rußaggregaten erzeugt wird. Die Dicke von etwaigen Kautschukschichten zwischen den Aggregaten hängt dabei ebenfalls vom Verhältnis der im System enthaltenen Wechselwirkungen ab. Anhand eines vorgestellten Modells, das im Gegensatz zum Modell von Böttcher und Hsu Tunnelströme berücksichtigt, läßt sich die mittlere Dicke dieser Kautschukschichten abschätzen.

Um die charakteristischen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Rußsorten zu verdeutlichen, wurden die aus der Auswertung gewonnenen Werte für den statischen Grenzfall der Cluster-Relaxation in Abhängigkeit vom Füllgrad diskutiert.

Zunächst wurden Rußsorten miteinander verglichen, die sich lediglich im Verhältnis von Ruß-Ruß-Wechselwirkung zu Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung voneinander unterscheiden. Demnach liegt die Perkolationschwelle bei um so kleineren Füllgraden, je stärker die Ruß-Ruß-Wechselwirkung in den Vordergrund tritt. Dies resultiert daraus, daß die Bildung von lokalen Netzwerken zunehmend an Einfluß gewinnt. Außerdem befindet sich im Fall einer dominierenden Ruß-Ruß-Wechselwirkung kaum Kautschuk zwischen den perkolierenden Aggregaten oder Agglomeraten, wie aus dem Modell der Kontaktbereiche hervorgeht. Tritt hingegen die Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung in den Vordergrund, so liegt die Dicke der Kautschukschichten in den Kontaktbereichen deutlich höher.

In einer weiteren Serie wurden Rußsorten miteinander verglichen, in der sowohl Primärteilchengröße als auch die Struktur der Aggregate variieren. Darin zeigten sich ebenfalls signifikante Unterschiede hinsichtlich der Dicke der Kautschukschichten in den Kontaktbereichen. Die Ursache hierfür liegt am Verhältnis von Ruß-Ruß- zu Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung, das sich je nach Rußsorte ändert. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen tragen zu den signifikant voneinander abweichenden Positionen der Perkolationschwellen bei. Weitere Einflußfaktoren resultieren aus der Struktur der Aggregate sowie deren Form.

Als nächstes wurden die Ergebnisse der ohmschen Leitfähigkeit für die unterschiedlichen Rußsorten miteinander verglichen. Dabei erfolgte die Diskussion der ohmschen Leitfähigkeit als Funktion des Füllgrads auf der Basis von aus der Literatur bekannten Modellen. Die Anwendung dieser Modelle zeigte, daß die aus der ohmschen Leitfähigkeit zu gewinnenden Erkenntnisse mit denen des statischen Grenzfalls übereinstimmen. Dadurch wurden die obigen Aussagen untermauert.

Sowohl die Ergebnisse für die Relaxationszeit der Cluster-Relaxation als auch diejenigen für den Exponenten α_s , der mit der Breite der Leitfähigkeitsverteilung in den Mischungen korreliert ist, ließen sich ebenfalls anhand des Modells zur Beschreibung der Kontaktstellen erklären. Somit konnten die erhaltenen Ergebnisse in einem einheitlichen Rahmen interpretiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] L. K. H. van Beek, in: Progress in Dielectrics, Vol. **7**, S.69, Heywood, London (1967)
- [2] A. Rost, *Messung Dielektrischer Stoffeigenschaften*, Vieweg, Braunschweig (1978)
- [3] G. Bánhegyi, Colloid and Polymer Science, **266**, 11 (1988)
- [4] G. Bánhegyi, Colloid and Polymer Science, **264**, 1030 (1986)
- [5] D. Polder, J. H. Van Santen, Physica, **12**, 257 (1946)
- [6] D. A. G. Bruggeman, Annalen der Physik, Leipzig, **24**, 636, (1935)
- [7] C. J. F. Böttcher, Rec. Trav. Chim., **64**, 47 (1945)
- [8] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, C. J. Molnar, Macromolecules, **16**, 1945 (1983)
- [9] C. G. Grandqvist, O. Hunderi, Physical Review B, **18** (4), 1554, (1978)
- [10] R. Landauer, Journal of Applied Physics, **23**, 779 (1952)
- [11] K. W. Wagner, Arch. Electrotechn., **2**, 371 (1914)
- [12] R. W. Sillars, J. Inst. Electr Engrs., **80**, 378 (1937)
- [13] H. Fricke, Journal of Physical Chemistry, **57**, 934 (1953)
- [14] S. S. Dukhin, in: E. Matijevic (ed) Surface and Colloid Science, Vol. 3, Interscience, New York, S. 83 (1971)
- [15] M. Clause, in: P. Becker (ed) Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol. 1, M. Dekker, New York, S. 481 (1983)
- [16] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarisation*, Vol. 2, Elsevier, New York, 1978
- [17] D. Stauffer, A. Aharoni, *Perkolationstheorie: eine Einführung*, VCH Verlags-

gesellschaft, Weinheim, 1995

- [18] C. C. Ku, R. Liepins, *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*, Carl Hanser Verlag, München, 1978
- [19] K. Dransfeld, P. Kienle, *Elektrodynamik*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1989
- [20] E. M. Trukhan, *Soviet Physics Solid State*, **4** (12), 2560 (1963)
- [21] Y. Song, T. W. Noh, S. Lee, J. R. Gaines, *Physical Review B*, **33** (2) 904 (1986)
- [22] M. El Mahli, M. E. Achour, F. Lahjomri, Y. Bensalah, *Journal of Materials Science Letters*, **18**, 613 (1999)
- [23] S. H. Foulger, *Journal of Applied Polymer Science*, **72**, 1573 (1999)
- [24] L. Karásek, B. Meissner, S. Asai, M. Sumita, *Polymer Journal*, **28** (2), 121 (1996)
- [25] M. E. Achour, L. Salome, K. Benaboud, F. Carmona, J. L. Miane, *Advanced Materials Research*, **1-2**, 461 (1994)
- [26] M. Hindermann-Bischoff, *Carbon*, **39**, 375 (2001)
- [27] K. Benaboud, M. E. Achour, F. Carmona, L. Salome, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **23**, 315 (1998)
- [28] L. Benguigui, J. Yakubowicz, M. Narkis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **25**, 127 (1987)
- [29] D. J. Bergmann, Y. Imry, *Physical Review Letters*, **39** (19), 1222 (1977)
- [30] D. Stroud, *Physical Review B*, **25**, 2061 (1982)
- [31] D. Wilkinson, *Physical Review B*, **28**, 1081 (1983)
- [32] Y. Geven, A. Aharony, S. Alexander, *Physical Review Letters*, **50** (1), 77 (1983)
- [33] C. Brosseau, F. Boulic, P. Queffelec, C. Bourbigot, Y. Le Mest, J. Loaec, A. Beroual, *Journal of Applied Physics*, **81** (2), 882 (1997)

-
- [34] F. Brouers, I. Royen, S. Blacher, R. Pirard, F. Gubbels, R. Jerome. A. Sarychev, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **411**, 339 (1996)
- [35] L. J. Adriaanse, J. A. Reedijk, P. A.A. Teunissen, H. B. Brom, *Physical Review Letters*, **78** (9), 1755 (1997)
- [36] M. T. Connor, S. Roy, T. A. Ezquerra, F. J. Baltá Calleja, *Physical Review B*, **57** (4), 2286 (1998)
- [37] K. T. Chung, A. Sabo, A. P. Pica, *Journal of Applied Physics*, **53** (10), 6867 (1982)
- [38] A. Bunde, S. Havlin, *Fractals and Disordered Systems*, Berlin, Springer (1996)
- [39] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, London, Chelsea Dielectrics (1983)
- [40] L. A. Dissado, R. M. Hill, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions II*, **80**, 291 (1984)
- [41] W. Niedermeier, *Rastersondenmikroskopie an gefüllten Elastomeren*, Dissertation, Regensburg (1995)
- [42] H. Raab, *Rastertunnelmikroskopie am Aktiven Füllstoff Ruß*, Dissertation, Regensburg (2000)
- [43] Angaben des Probenherstellers
- [44] E. M. Wannenberg, *Rubber Age*, 82 (1966)
- [45] R. H. Schuster, *Verstärkung von Elastomeren durch Ruß, Teil I*, Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie E. V. (1989)
- [46] M. S. Dresselhaus, R. Kalish, *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1992)
- [47] Datenblatt des Herstellers: Venus GmbH, Heidenheim
- [48] J. Böhm, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Füllstoffen und gefüllten Elastomeren*, Diplomarbeit, Regensburg (1997)

- [49] K. M. Jäger, D. H. McQueen, *Polymer*, **42**, 9575 (2001)
- [50] D. Göritz, Vortrag bei der Tagung der Materials Research Society, Boston (2000)
- [51] M. Knerr, *Analyse der Struktur von Kieselsäuren mit Hilfe von Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung*, Dissertation, Regensburg (2000)
- [52] T. A. Witten, L. M. Sander, *Physical Review Letters*, **47**, 1400 (1981)
- [53] P. Meakin, in : H. E. Stanley, N. Ostrowsky, *On Growth and Form*, Martinus Nijhoff, Boston (1986)
- [54] P. Meakin, Z. R. Wassermann, *Physical Letters*, **103**, 337 (1984)
- [55] R. Jullien, *Physical Review Letters*, **55**, 1697 (1985)
- [56] P. Meakin, *Physical Review Letters*, **51**, 1119 (1983)
- [57] W. D. Brown, R. C. Ball, *J. Phys. A*, **17**, 517 (1985)
- [58] M. Lang, Publikation in Vorbereitung
- [59] R. D. Sherman, L. M. Middleman, S. M. Jacobs, *Polymer Engineering and Science*, **23** (1), 36 (1983)
- [60] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, *Physical Review B*, **59** (19), 12196 (1999)
- [61] R. Strümpfer, J. Glatz-Reichenbach, *Journal of Electroceramics*, **3:4**, 329 (1999)
- [62] G. B. Ouyang, Fourth Fall Rubber Colloquium, German Institute of Rubber Technology, Hannover (2000)
- [63] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics*, **34**, 1793 (1963)
- [64] V. M. Litvinov, P. A. M. Steeman, *Macromolecules*, **32**, 8476 (1999)
- [65] Microcal Origin Version 5.0, User`s Manual
- [66] J. Ludwig, *Dielektrische Messungen an Rußgefüllten Kautschukmatrizen*, Diplomarbeit, Regensburg (2001)

-
- [67] J. Yakubowicz, M. Narkis, L. Benguigui, *Polymer Engineering and Science*, **30** (8), 459 (1990)
- [68] J. Yakubowicz, *Polymer Engineering and Science*, **28** (24), 1581 (1986)
- [69] J. W. Lee, S. K. See, *Journal of Korean Physical Society*, **26** (6), 683 (1993)
- [70] D. Stauffer, *Phys. Rep.*, **3**, 54 (1979)
- [71] W. Y. Hsu, W. G. Holtje, J. R. Barkley, *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 459 (1988)
- [72] J. P. Straley, *Physical Review B*, **15**, 5733 (1977)
- [73] G. J. Lee, K. D. Suh, *Polymer Engineering and Science*, **38** (3), 471 (1998)
- [74] G. Schwartz, S. Cervený, A. J. Marzocca, *Polymer*, **41**, 6589 (2000)
- [75] W. T. Doyle, *Journal of Applied Physics*, **78** (10), 6165 (1995)
- [76] D. Göritz, Persönliche Mitteilung
- [77] M. J. Wang, *Rubber Chemistry and Technology*, **73** (4), 666 (2000)
- [78] S. Kirkpatrick, *Reviews of Modern Physics*, **45** (4), 574 (1973)
- [79] B. I. Halperin, S. Feng, P. N. Sen, *Physical Review Letters*, **54** (22), 2391 (1985)
- [80] S. Feng, *Physical Review B*, **35**, 197 (1987)
- [81] M. B. Heaney, *Physical Review B*, **52** (17), 12477 (1995)
- [82] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley and Sons, New York (1983)
- [83] H. Scher, *Journal of Chemical Physics*, **53**, 3759 (1970)
- [84] D. van der Putten, J. T. Moonen, H. B. Brom, J. C. M. Broken-Zijp, M. A. J. Michels, *Physical Review Letters*, **69** (3), 494 (1992)
- [85] L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, **42**, 827 (2001)

- [86] L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 894 (2000)
- [87] M. B. Heaney, *Physica A*, **241**, 296 (1997)
- [88] M. H. Ali, A. Abo-Hashem, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **24**, 47 (1995)
- [89] S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa, K. Kitagawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, 5163 (1997)
- [90] M. H. Ali, A. Abo-Hashem, *Journal of Materials Processing Technology*, **68**, 168 (1997)
- [91] A. Abo-Hashem, H. M. Saad, A. H. Ashor, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **21**, 125 (1994)
- [92] S. H. Foulger, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **37**, 1899 (1999)
- [93] K. Levon, A. Margolina, *Macromolecules*, **26**, 4061 (1993)
- [94] G. Yu, M. Q. Zhang, *Polymer Engineering and Science*, **39** (8), 1678 (1999)
- [95] I. Shklovskii, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer, Berlin (1986)

Publikationen

Veröffentlichungen

T. H. Lanzl, J. Ludwig, S. Kreitmeier, D. Göritz, Kautschuk Gummi Kunststoffe, A modified method in dielectric research of carbon black rubber compounds, **53**, 638 (2000)

Vorträge auf Tagungen

T. H. Lanzl, D. Göritz, A modified method in dielectric research of carbon black rubber compounds, German Rubber Conference, September 2000, Nürnberg

Poster

T. H. Lanzl, J. Ludwig, S. Kreitmeier, D. Göritz, Dielektrische Untersuchungen an rußgefüllten Mischungen in modifizierter Form, Frühjahrstagung der Physikalischen Gesellschaft, Fachverband Polymerphysik, März 2000, Potsdam

Danke!!!

An erster Stelle danke ich meinem Scheef Herrn Prof. Dr. D. Göritz für die stets aufbauende Begleitung durch den Promotionsdschungel. Er hat es immer verstanden, bei Durchhängern die geschundene Seele des verzweifelten Doktoranden wieder aufzurichten.

Desweiteren möchte ich danken

unserem Privatdozenten Stiefn Kreitmeier, der immer bereitwillig für den wissenschaftlichen Gedankenaustausch zur Verfügung stand. Selbst an Sonntagen haben wir des öfteren physikalische Probleme gewälzt, auch wenn die Atmosphäre im Gasthaus Piendl schon etwas feucht war.

Herrn Jörg Ludwig für seine Unterstützung an der dielektrischen Front im Kampf gegen durchdrehende Meßgeräte, aberwitzige Meßergebnisse und versagende Computer. Außerdem danke ich ihm dafür, daß er sich in Nacht- und Wochenendschichten mit ins Zeug legte, wenn es darum ging, Fristen einzuhalten.

Herrn Jochen Fröhlich und Herrn Werner Niedermeier, die wesentlich mit dazu beitrugen, daß das Projekt meiner Doktorarbeit überhaupt zustande kam.

Herrn Willibald Hengl für das überaus präzise und zeitaufwendige Korrekturlesen meiner Doktorarbeit.

Herrn Horst Lindner für die jederzeitige und tatkräftige Unterstützung beim Zusammenzimmern diverser Apparaturen. Viel Spaß im Ruhestand!!!

den Simulanten Herrn Wolfgang Michalke und Herrn Michael Lang für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der hektischen Paukerei vor dem Rigorosum.

allen Lehrstuhlmitgliedern für die schönen Jahre und gemeinsamen Unternehmungen.

Viel Spaß bei außerphysikalischen Tätigkeiten hatte ich mit meinen Spezls Stiefn Kreitmeier, Michael Knerr, Harald Schnell, und Jochen Fröhlich.

Ein großer Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten.

Am meisten danke ich meiner Freundin Alex, die ein breites Spektrum von Zuständen eines Elektrikers für leitende Füllstoffe ertragen hat müssen. Selbst mit den physikalischen Kenntnissen einer Philologin schaffte sie es, die negativen Zustände in den positiven Bereich zu projizieren.

