

Versuch im Polymerpraktikum

Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Im Rahmen dieses Versuches sollen die Grundlagen der Meßmethode am Beispiel des Übergangs einer Schmelze in den Glaszustand sowie von Bewegungsprozessen im Glaszustand aufgezeigt werden.

1 Einleitung

In der dielektrischen Relaxationsspektroskopie werden für sehr unterschiedliche Materialien, darunter auch für Polymere, dielektrische und elektrische Eigenschaften wie Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur bestimmt. Die Kenntnis dieser Eigenschaften ist sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung (Materialwissenschaft: Zusammenhang zwischen Aufbau, Dynamik und Eigenschaften von Materialien, ...) als auch der Technik (Anwendungen: Kondensatoren, Isolation, ...) von großer Bedeutung. Durch die Weiterentwicklung der Messtechnik sind heute dielektrische Messungen in Frequenzbereichen von 10^{-4} bis 10^{10} Hz und Temperaturbereichen von üblicherweise 100 K (Stickstoffkühlung) bis 770 K zugänglich. Nicht zuletzt aufgrund der Breite des Frequenzbereiches von 14 Dekaden bietet die dielektrische Relaxationsspektroskopie in der Analytik dielektrischer Eigenschaften gegenüber anderen Methoden große Vorteile. Sie hat daher zunehmend an Bedeutung für die Charakterisierung von dielektrischen Materialien gewonnen.

Die Methode ist jedoch nicht nur auf die Analyse dielektrischer Eigenschaften beschränkt. Sie ist geeignet, mit elektrischen Dipolen verbundene molekulare Bewegungsprozesse in den Materialien zu erfassen und detailliert zu charakterisieren. Sehr oft können dann eindeutige Rückschlüsse auf das Phasenverhalten (z.B. Phasenübergänge, Entmischungsvorgänge, ...) sowie Struktur und Dynamik (z.B. Orientierung, Bewegungsmoden und dynamische Korrelation der Moleküle, Glasübergang, chemische Reaktionen, ...) und damit auch auf makroskopischen Eigenschaften des Stoffes gezogen werden. Im Rahmen dieses Versuches sollen die Grundlagen der Meßmethode am Beispiel des Übergangs einer Schmelze in den Glaszustand sowie von Bewegungsprozessen im Glaszustand aufgezeigt werden.

2 Grundlagen / Grundbegriffe

2.1 Dipol

Permanenter Dipol

Zwei elektrische Ladungen im Abstand \vec{R} bilden einen elektrischen Dipol. Zur Beschreibung dient mit q als Betrag der Ladungstrennung das vektorielle Dipolmoment:

$$\vec{\mu} = \vec{R} \cdot q \quad [\mu] = 1 \text{ Cm oder 1 D (1 Debye} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm)} \quad \text{Gl. 2.1.1}$$

Induzierter Dipol

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad \alpha \text{ Polarisierbarkeit} \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

Auf einen Dipol in einem homogenen elektrischen Feld \vec{E} wirken auf die getrennten Ladungen gleich große entgegengesetzte Kräfte. Es resultiert ein Drehmoment:

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{E} \quad [\text{T}] = 1 \text{ CV oder 1 Nm} \quad \text{Gl. 2.1.3}$$

2.2 Kapazität eines Plattenkondensators

Dielektrische Eigenschaften werden gern mit Hilfe eines Plattenkondensators untersucht. Die Feldstärke des homogenen elektrischen Feldes eines Plattenkondensators E_{\uparrow} ist gegeben durch die angelegte Spannung (U) und den Abstand der Platten (d).

$$E_{\uparrow} = \frac{U}{d} \quad [\text{E}] = 1 \text{ V/m} \quad \text{Gl. 2.2.1}$$

Für die Verschiebungsdichte \vec{D} (Ladungsdichte auf der Oberfläche) gilt im Vakuum:

$$\vec{D}_v = \frac{Q}{A} = \epsilon_0 \vec{E} \quad [\text{D}] = 1 \text{ C/m}^2 \quad \text{Gl. 2.2.2}$$

wobei Q die Gesamtladung und A die Fläche des Kondensators ist. Der Plattenkondensator besitzt die Leerkapazität

$$C_0 = \frac{Q}{U} = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad [C] = 1 \text{ C/V} = 1 \text{ F (Farad)} \quad \text{Gl. 2.2.3}$$

Befindet sich Materie zwischen den Platten (man bezeichnet sie dann auch als Dielektrikum), vergrößert sich die Verschiebungsdichte bzw. die Kapazität. Es gilt:

$$\boxed{\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}} \quad [D] = 1 \text{ C/m}^2 \quad \text{Gl. 2.2.4}$$

und

$$\boxed{C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d}} \quad [C] = 1 \text{ F} \quad \text{Gl. 2.2.5}$$

Die dimensionslose Materialgröße ε wird als Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass das äußere elektrische Feld im Dielektrikum aufgrund der freien Oberflächenladung auf dem Dielektrikum abgeschwächt wird, es können mehr Ladungen auf den Kondensatorplatten untergebracht werden.

Die Oberflächenladungen charakterisieren die makroskopische Größe Polarisation \vec{P} des Materials. Die Polarisation entspricht dem Dipolmoment pro Volumeneinheit. Für den Zusammenhang der Größen bei einem Plattenkondensator ergibt sich:

$$\boxed{\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}} \quad \text{Gl. 2.2.6}$$

2.3 Polarisation – molekulare Betrachtung

Die Polarisation d.h. die für das Material durch das Feld induzierte Oberflächenladung ergibt sich aus atomaren bzw. molekularen Effekten wie Elektronenverschiebung, Atomkernverschiebung und Orientierung von permanenten Dipolen. Bei ihrer Berechnung

muss berücksichtigt werden, dass das lokale Feld im Inneren des Materials nicht dem äußeren Feld entspricht, bedingt durch Abschirmungseffekte. Für homogene Systeme völlig wechselfreier Dipole benutzt man als Näherung für das lokale Feld den Lorentz Ansatz:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{1}{3} \left(\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \right) \quad \text{Gl. 2.4.1}$$

Dieser Ansatz führt zur Clausius-Mosotti-Gleichung:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3v\epsilon_0} \left(\alpha_{el} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad \text{v Kehrwert der Teilchendichte} \quad \text{Gl. 2.4.2}$$

Für sehr hohe Frequenzen (optische Frequenzen), bei denen die Dipole dem Feld nicht folgen können, wird die Polarisation allein durch elektronische Verschiebungen bestimmt. Die Clausius-Mosotti Gleichung geht dann über in die Lorenz-Lorentz-Gleichung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha_{el}}{3v\epsilon_0} \quad \text{n Brechungsindex} \quad \text{Gl. 2.4.3}$$

Die Debye-Gleichung erlaubt u.a. die Separation des Einflusses allein der permanenten Dipole auf die Dielektrizitätskonstante:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{3(\epsilon - n^2)}{(\epsilon + 2)(n^2 + 2)} = \frac{\mu^2}{9kT\epsilon_0v} \quad \text{Gl. 2.4.4}$$

Weiterführende Informationen (nur zur Vertiefung)

Tatsächlich ergeben Vergleiche von Vorhersagen der Theorie mit den experimentell ermittelten Daten für verdünnte Gase und hochverdünnte Lösungen, welche die Voraussetzungen erfüllen können, gute Übereinstimmung. Für Flüssigkeiten und Gläser, also kondensierte Materie, liefert der Ansatz von Onsager eine bessere Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften. Man geht hierbei davon aus, dass nur ein Teil des internen lokalen Feldes zur Ausrichtung der permanenten Dipole beiträgt. Es ergibt sich dann die Onsager-Gleichung:

$$\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)} = \frac{\mu^2}{9kT\epsilon_0 v} \quad \text{Gl. 2.4.5}$$

Eine sehr schlechte Beschreibung liefert die Onsager-Gleichung oft für Alkohole, Polymere oder allgemein für Systeme mit ausgeprägten nicht elektrostatischen Wechselwirkungen (z.B. H-Brücken). In der Kirkwood-Fröhlich-Gleichung ist daher noch der empirische Parameter g eingeführt, um Korrelationen der Orientierung der Dipole untereinander berücksichtigen zu können:

$$\boxed{g\mu^2 = 9kT\epsilon_0 v \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)}} \quad \text{Gl. 2.4.6}$$

3 Materie im Wechselfeld

3.1 Wechselfeld als Störung

In der dielektrischen Relaxationsspektroskopie arbeitet man in der Regel mit Wechselfeldern mit fester Amplitude (Index 0) und variabler Kreisfrequenz (ω). In der komplexen Schreibweise (* für komplexe Größen) wird für die Feldstärke geschrieben:

$$E^* = E_0 e^{i\omega t} \quad [E] = 1 \text{ V/m} \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

Diese Modulation der Stärke und des Vorzeichens des Feldes bewirkt eine Störung des elektrischen Zustands im Material. Die Folge ist zum einen eine stoffspezifische zeitlich verzögerte partielle Ausrichtung der Dipole. Die zeitliche Entwicklung wird durch die Dynamik der im Material vorhandenen molekularen Bewegungsprozesse kontrolliert.

Damit verbunden ändern sich die Größen \vec{P} und \vec{D} , Polarisation und Verschiebungsdichte, als Funktion der Zeit. Im sinusförmig schwingenden elektrischen Feld zeigen diese Größen daher eine Phasenverschiebung δ zum erregenden Feld:

$$D = D_0 e^{i\omega t + \delta} \quad \text{Gl. 3.1.2}$$

Man trägt diesem dynamischen Verhalten durch eine komplexe Dielektrizitätskonstante ε^* Rechnung:

$$\boxed{D^*(\omega, T) = \varepsilon^*(\omega, T) \varepsilon_0 E^*(\omega, T)} \quad \text{Gl. 3.1.3}$$

Die hat folglich folgende Form:

$$\varepsilon^* = D_0 / \varepsilon_0 E_0 (\cos \delta + i \sin \delta) \quad \text{Gl. 3.1.4}$$

Die Dielektrizitätskonstante lässt sich in einen Imaginärteil ε'' , der die (Verlust-)Antwort um $\pi/2$ phasenverschoben beschreibt, und einen Realteil ε' , welcher der elastischen (Speicher) Antwort in Phase entspricht, aufteilen:

$$\boxed{\varepsilon^* = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{-i\delta} = \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T)} \quad \text{Gl. 3.1.5}$$

Für die Phasenverschiebung δ gilt:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Gl. 3.1.6}$$

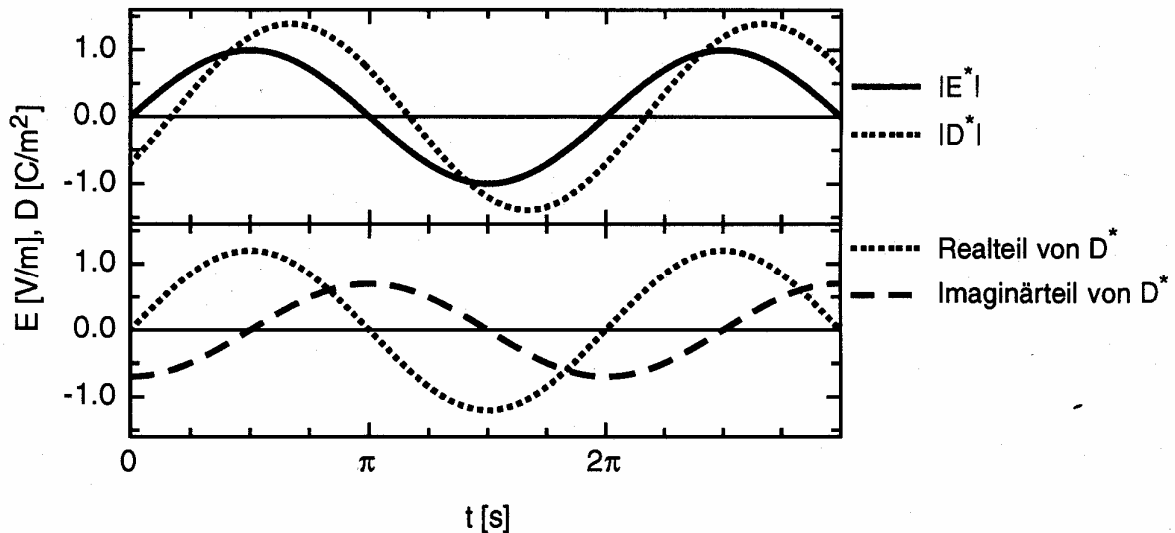


Abb. 3.1.1: Veranschaulichung der Phasenverschiebung zwischen dem E^* Feld als Störung und der Verschiebungsdichte D^* als phasenverschobene Antwort. Im unteren Bild ist die Aufspaltung von D^* in den Real- und Imaginärteil beschrieben. Durch Addition der Beträge ergibt sich wiederum D^* .

Die Größen ε' und ε'' sind jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern sind über die sogenannte Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft.

3.2 Debye-Dielektrika

Als Debye-Dielektrika werden solche Materialien bezeichnet, deren Polarisationsantwort in Abhängigkeit von der Zeit t allgemein durch eine einfache Relaxation mit einer einheitlichen Relaxationszeit τ :

$$P_{ori} \propto e^{-t/\tau}$$

Gl. 3.2.1

gegeben ist. Für die komplexe Dielektrizitätskonstante ergibt sich dann:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D}$$

Gl. 3.2.2

Die Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ wird als Relaxationsstärke bezeichnet. Sie ergibt sich aus der statischen Dielektrizitätskonstanten ε_s , sprich dem Wert für die Frequenz $\nu = 0$, d.h. für ein vollständig relaxiertes Dielektrikum, und der Dielektrizitätskonstanten ε_∞ für „unendlich“ hohe Frequenzen, sprich dem vollständig unrelaxierten Wert. Mit Gleichung 2.4.4 erhält man für die Relaxationsstärke:

$$\Delta\varepsilon = \frac{N\mu^2}{9kT\varepsilon_0}(\varepsilon_s + 2)(\varepsilon_\infty + 2) \quad \text{Gl. 3.2.3}$$

Die Annahme einer einzigen Relaxationszeit gilt, wie im folgenden noch deutlicher wird, nur für verdünnte Gase oder stark verdünnte Lösungen. Spaltet man die Dielektrizitätskonstante in Real- und Imaginärteil auf, so ergibt sich:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Gl. 3.2.4}$$

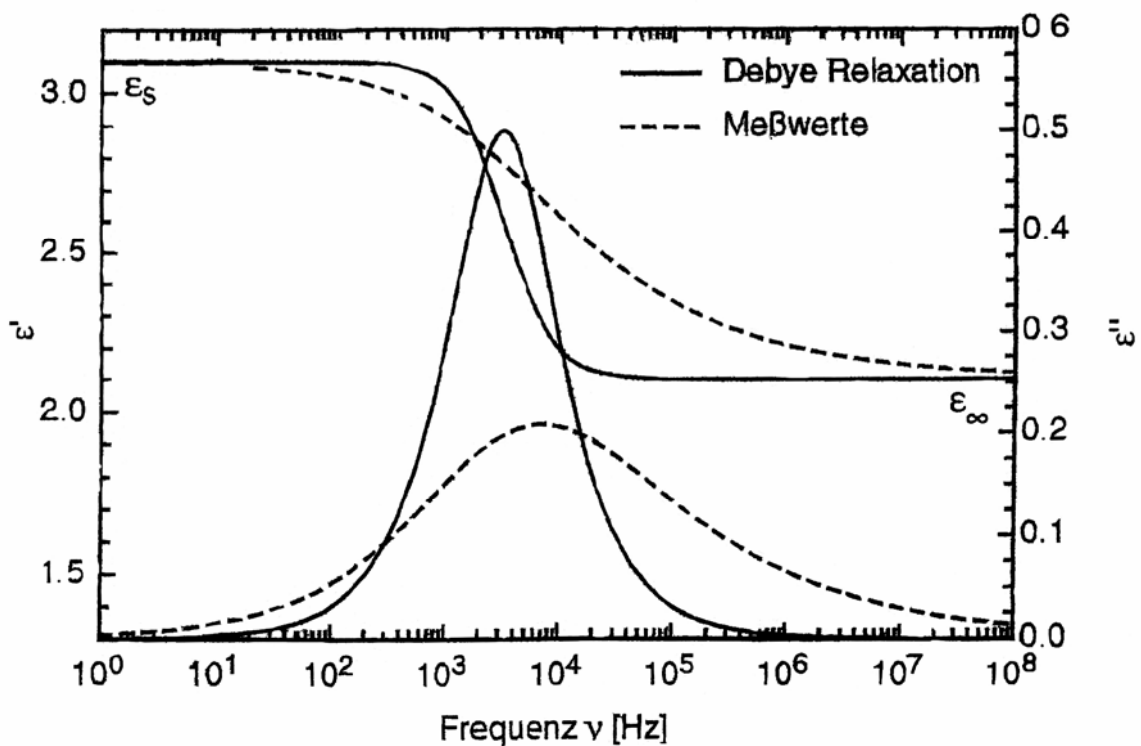


Abb. 3.2.1: Frequenzabhängigkeit für ε' und ε'' einer reinen Debye-Relaxation und einem typischen Verhalten eines kondensierten Materials.

Während der Verlauf von ε' über der Frequenz eine Stufe mit der Relaxationsstärke als Höhe zeigt, ist die Frequenzabhängigkeit des Verlustteils durch einen breiten Peak ausgezeichnet. Abb. 3.2.1 veranschaulicht, dass die Beschreibung mit einem Debye-Verhalten für kondensierte Materialien in der Regel nicht ausreicht. Die Annahme einer einzigen Relaxationszeit ist für diese Systeme nicht erfüllt.

Weiterführende Informationen (zur Vertiefung)

3.3 Relaxationszeitverteilungen

Für die permanenten Dipole in einem Dielektrikum kann aufgrund von lokalen und uneinheitlichen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen eine Relaxationszeitverteilung angenommen werden. Als Ansatz wird häufig eine kontinuierliche Verteilung auf logarithmischer Zeitskala $G(\ln \tau)$ mit der Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) d \ln \tau = 1 \quad \text{Gl. 3.3.1}$$

gewählt. Es gilt dann:

$$\boxed{\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{G(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} \right) d \ln \tau} \quad \text{Gl. 3.3.2}$$

Es zeigt sich, dass nahe liegende Ansätze wie die Verwendung einer Gaußfunktion nicht ausreichen. Im Bereich der dielektrischen Relaxationsspektroskopie hat sich in den letzten Jahren der empirische Ansatz von Havriliak-Negami weitgehend durchgesetzt.

3.4 Havriliak-Negami-Gleichung

Die Havriliak-Negami-Gleichung ist gegeben durch:

$$\boxed{\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha}\right]^\beta}} \quad \text{Gl. 3.4.1}$$

Diese Gleichung entsteht aus einer Kombination der empirischen Ansätze von Cole-Cole ($\beta = 1$) für rein symmetrische und von Cole-Davidson ($\alpha = 0$) für eine asymmetrische Verbreiterung der Relaxationszeitverteilung. Die fünf Parameter der Havriliak-Negami-Gleichung reichen aus, um dielektrische Relaxationen vollständig zu beschreiben.

In der Regel passt man die experimentellen Daten getrennt für den Imaginär- und für den Realteil an, um die Parameter zu bestimmen. Diese ergeben sich zu:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \beta\varphi}{\left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^{1-\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\pi\alpha\right) + (\omega\tau_{HN})^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \quad \text{Gl. 3.4.2}$$

sowie

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin \beta\varphi}{\left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^{1-\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\pi\alpha\right) + (\omega\tau_{HN})^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \quad \text{Gl. 3.4.3}$$

mit

$$\varphi = \arctg \left[\frac{(\omega\tau_{HN})^{1-\alpha} \cos\left(\frac{1}{2}\pi\alpha\right)}{1 + (\omega\tau_{HN})^{1-\alpha} \sin\left(\frac{1}{2}\pi\alpha\right)} \right]$$

Die Relaxationsstärke und die Relaxationszeit, jetzt mit Index HN, wurden schon in Kapitel 3.2 eingeführt. Für die Relaxationsstärke sei hier der resultierende Ausdruck nach Gleichung 2.4.6 angegeben:

$$\Delta\varepsilon = g \frac{N\mu^2}{9kT\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2}{(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}$$

Gl. 3.4.4

Die Parameter α und β , die jeweils zwischen den Werten 0 und 1 variieren können, bestimmen die Verbreiterung der Verteilung, die Relaxationszeit τ_{HN} die Frequenzlage.

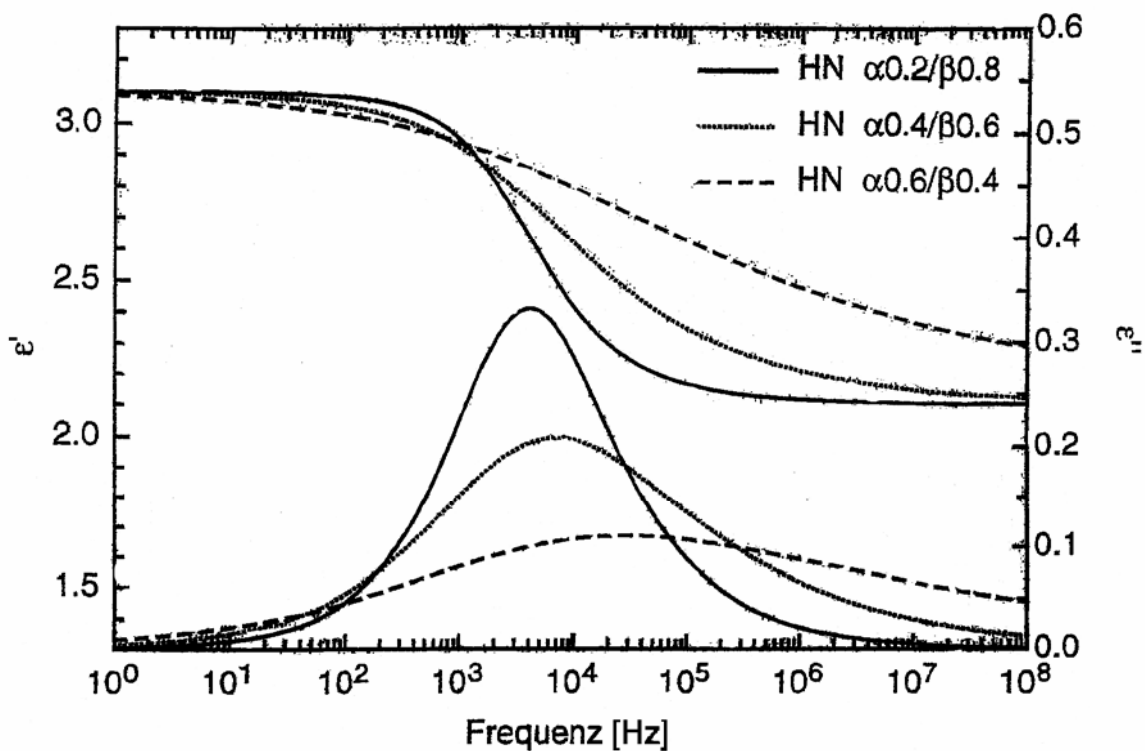


Abb. 3.4.1: Lineare Darstellung von ε' und ε'' über der Frequenz für eine Havriliak-Negami-Beschreibung. Unterschiedliche Verbreiterung der Stufe und des Maximums

3.5 Leitfähigkeitsbeitrag

Viele Materialien zeigen besonders mit dem Übergang zu viskosem Verhalten einen deutlich sichtbaren Anstieg der Leitfähigkeit. Er wird mit einem zusätzlichen additiven Term in der Gleichung 3.4.2 sehr gut beschrieben:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{HN}(\omega) + \frac{\delta_0}{\omega} \quad \text{Gl. 3.5.1}$$

Die Abbildung 3.5.1 macht deutlich, wie geeignet diese Kombination von einem Havriliak-Negami-Ansatz und einem additiven Leitfähigkeitsbeitrag zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit ist.

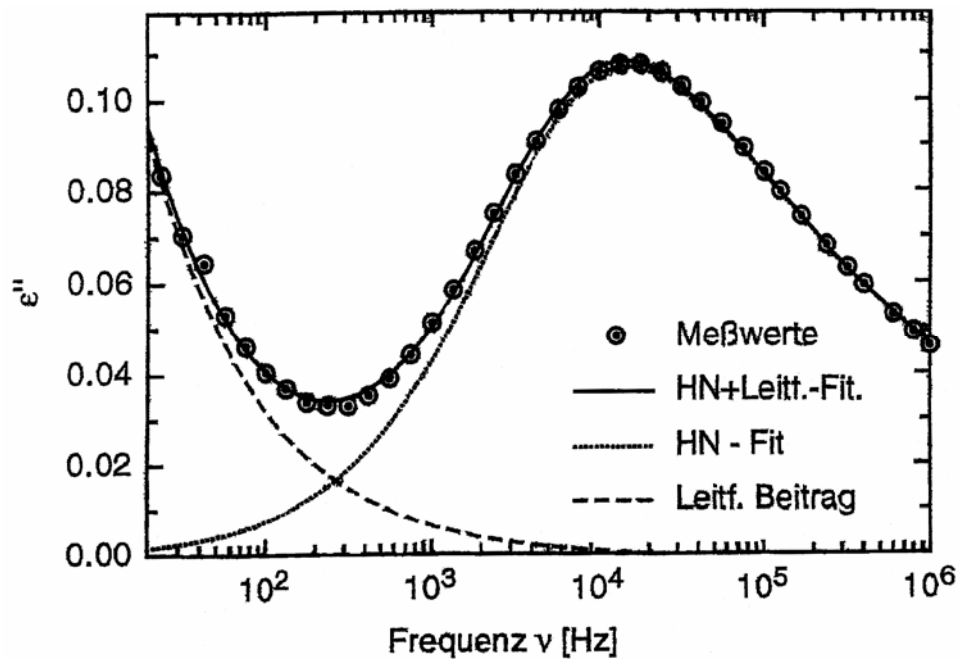


Abb. 3.5.1: Messwerte und Fits von ε'' über der Frequenz

4 Molekulare Bewegungsvorgänge

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln ein Zugang zu dem dielektrischen Relaxationsverhalten von Materialien erarbeitet wurde, soll nun die Zuordnung von Relaxationsvorgängen zu strukturellen Gegebenheiten und molekularen Bewegungsprozessen diskutiert werden.

4.1 Glaszustand

Molekulare Bewegungsprozesse innerhalb eines Materials werden stark durch dessen Struktur bestimmt. In einer kristallinen Probe werden z.B. alle Orientierungsprozesse der Dipole, die eine größere Konformationsänderung der Moleküle erforderlich machen, unterdrückt. In der Gasphase dagegen bewegen sich die Moleküle unabhängig voneinander und es treten keine kooperativen Reorientierungsprozesse der Dipole auf. Unkorrelierte und korrelierte Relaxationsprozesse sind in der Schmelze und insbesondere auch aus technischer Sicht im Glaszustand von Bedeutung. Es soll daher an dieser Stelle zuerst die Struktur und Dynamik des Glaszustands diskutiert werden.

Gläser sind zu amorphen Festkörpern erstarrte unterkühlte Flüssigkeiten. Hierbei tritt beim Abkühlen der Schmelze keine Kristallisation ein, sondern die jeweiligen Molekülkonfigurationen der Flüssigkeit werden eingefroren (Glasübergang). Dieses „Hängenbleiben“ in einer speziellen statistischen Verteilung von Molekülkonformationen der unterkühlten Flüssigkeit zeichnet den Glasübergang als Übergang in einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand des Glases aus: Die Viskosität der Moleküle ist beim Glasübergang so groß, dass die unterkühlte Flüssigkeit im betrachteten Zeitintervall nicht ihr thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann.

Damit ist die Glastemperatur von der thermodynamischen Vorgeschichte abhängig, wie zum Beispiel von der Abkühlgeschwindigkeit und bei dynamischen Experimenten von der Frequenz. Die Lage der Glastemperatur kann daher experimentell gesehen zunächst nicht eindeutig angegeben werden. Man definiert nun aber sehr oft die Glastemperatur als die Temperatur, bei der die Viskosität η den Wert 10^{12} Pas erreicht. Weiter verbreitet und experimentell leichter zugänglich ist eine Festlegung auf die Bestimmung einer „quasi-

statischen“ Glastemperatur, die mittels einer Messzeitskala von 100 s oder einer Messfrequenz von 1/100 Hz bestimmt wird. Die dielektrische Relaxationspektroskopie bei Verwendung einer Messfrequenz von 1/100 Hz oder kalorimetrische Untersuchungen bei den üblichen Heizraten (10 oder 20 K/min) liefern z.B. die quasi-statische Glastemperatur.

Heute glaubt man, dass im Prinzip jede Flüssigkeit durch genügend schnelles Abkühlen in den Glaszustand überführt werden kann. Eine Reihe von Stoffen, deren Molekülgestalt eine Kristallisation erschwert, zeigt selbst für beliebig langsame Abkühlgeschwindigkeiten Glasbildung. Polymere sind z.B. typische Glasbildner. Ihre Kristallisation muss mit der partiellen Entwirrung der Molekülknäuel der Flüssigkeit einhergehen. Für solche Stoffe ist das Erstarren unter Beibehaltung der ungeordneten Flüssigkeitsstruktur geradezu ein typisches Merkmal.

Das exakte theoretische Verständnis des Glaszustandes und des Glasübergangs ist immer noch Gegenstand aktueller Diskussion. Die verschiedenen theoretischen Ansätze, die z.B. auf Betrachtungen des „Freien-Volumens“, der Kinetik, der Hydrodynamik oder der Thermodynamik fundieren, ergeben zur Zeit immer noch keine vollständig befriedigende Beschreibung. Daher soll hier an dieser Stelle diese qualitative Beschreibung genügen. Auf die Temperatur-Frequenz-Abhängigkeit der mit dem Glasübergang verbundenen Glasrelaxation wird in Kapitel 4.3 eingegangen.

4.2 Molekulare Bewegungsprozesse

Die dielektrisch sichtbaren Relaxationen, die einer Orientierung von Dipolen im elektrischen Feld zuzuordnen sind, können auf molekularer Ebene einer Vielzahl von Bewegungen entsprechen. In der Regel wird es sich um Rotationen von Molekülsegmenten oder ganzen Molekülen handeln. Der Begriff einer Rotation beschreibt in diesem Zusammenhang eine Vielzahl von verschiedenen Prozessen. Es ist offensichtlich, dass die wenigsten Molekülrotationen frei über 360° auftreten. Als Rotation können hier ebenso spezielle Sprünge zwischen zwei bevorzugten Molekülkonfigurationen gemeint sein.

Die Bewegungen von Molekülsegmenten wie eine Umlagerung eines Hauptkettensegmentes, die Drehung einer Seitengruppe oder eines Teils einer Seitengruppe oder die Rotation absorbierter Moleküle sind meist lokale Prozesse. Diese lokalen Prozesse nennt man Sekundärrelaxationen. Sie sind sehr oft als Tieftemperaturrelaxationen in der dielektrischen Relaxationsspektroskopie zu detektieren. Sie erscheinen als einfache thermisch aktivierte Prozesse und ihre Temperaturabhängigkeit kann somit durch eine Arrhenius-Gleichung (siehe Kap. 4.3) beschrieben werden. Relaxationsstärke und Relaxationszeitverteilung jedoch sind sehr oft nicht direkt molekular interpretierbar. Wie weit die Bewegung inter- und intramolekular räumlich begrenzt ist und welcher Anteil der Dipole welche Bewegung ausführt, ist sehr oft Gegenstand aktueller Diskussion oder völlig ungeklärt.

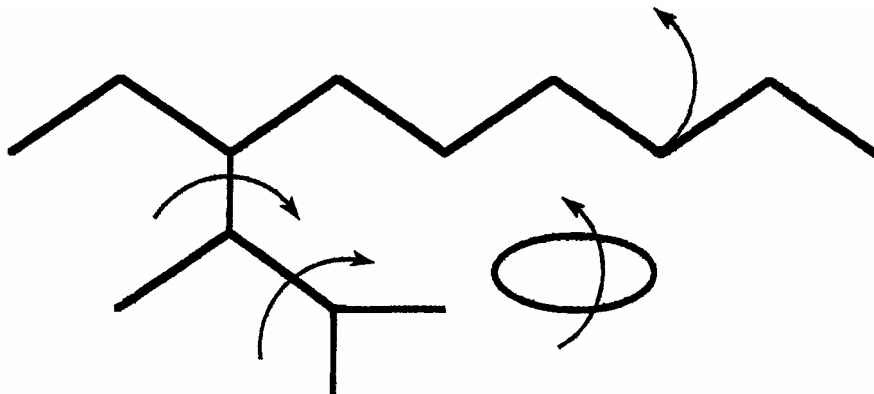


Abb. 4.2.1: Schemazeichnung der verschiedenen molekularen Bewegungsmöglichkeiten in einer Polymerprobe

Im flüssigen Zustand tragen die Bewegungsprozesse des gesamten Moleküls, somit auch das Gesamtdipolmoment, zur dielektrischen Antwort bei. Die Übergänge vom festen zum viskosen Zustand, wie zum Beispiel beim Schmelzen eines Kristalls, Phasenübergänge bei Flüssigkristallen sowie der Glasübergang bei Polymeren, sind in der Regel dielektrisch sichtbar. Es handelt sich hierbei jedoch oft nicht um lokale sondern um kooperative Relaxationsprozesse. Der Glasübergang für Polymere zeigt daher die für diesen kooperativen Prozess typische Temperaturabhängigkeit. Sie kann sehr gut durch die nach Williams, Landel und Ferry benannte WLF-Gleichung (Kap. 4.3) beschrieben werden.

4.3 Arrhenius- und WLF-Verhalten

Um das Temperaturverhalten anschaulich zu erfassen, ist es nötig, von der bisherigen Darstellung abzuweichen. Es sollen jetzt nicht, wie in den vorangegangenen Kapiteln, ε' und ε'' über der Frequenz bei fester Temperatur sondern ε' und ε'' über der Temperatur bei fester Frequenz betrachtet werden.

Bei tiefsten Temperaturen sind alle Bewegungen der Dipole eingefroren, so dass die Dielektrizitätskonstante für alle Frequenzen dem unrelaxierten Wert von ε_∞ entspricht. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Dipole zu. Die Stufe im ε' verläuft also in dieser Darstellung aufwärts statt wie in der Frequenzaufragung abwärts. Die einzelnen Bewegungsmöglichkeiten der Dipole treten für anwachsende Frequenzen natürlich erst bei höheren Temperaturen auf. Das Maximum von ε'' und die Stufe des Realteils ε' „schieben“ somit für höhere Frequenzen zu höheren Temperaturen.

Die Maxima von ε'' schieben mit einer charakteristischen Temperatur-Frequenz-Abhängigkeit. Für rein thermisch aktivierte Prozesse, z.B. bei allen lokalen Prozessen, gilt die Arrhenius-Gleichung:

$$\ln(\nu_{\max}) = \ln(\nu_0) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Gl. 4.3.1}$$

Für den kooperativen Glasübergang hingegen erhält man die WLF-Gleichung

$$\log\left(\frac{\nu_T}{\nu_{T_g}}\right) = \frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} \quad T_g < T < (T_g + 100 \text{ K}) \quad \text{Gl. 4.3.2}$$

Die Konstanten c_1 und c_2 ergeben sich für viele Materialien in dem Bereich der Standardwerte $c_1 = 17,44$ und $c_2 = 51,6$ K. Als Referenztemperatur ist die differentialkalorimetrische Glastemperatur T_g bei einer Frequenz von $\nu_{T_g} = 0,01$ Hz gewählt.

Man kann das WLF-Verhalten auf den Einfluss des freien Volumens zurückführen. Mit den Parametern c_1 und c_2 gilt für den Bruchteil f_g und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_f des freien Volumens:

$$f_g = \frac{1}{2,303c_1} \quad \text{und} \quad \alpha_f = \frac{1}{2,303c_1c_2} \quad \text{Gl. 4.3.3}$$

In einem Arrhenius-Plot stellt sich eine Relaxation, deren Temperatur-Frequenz-Verhalten durch Gl. 4.3.1 gegeben ist, als Gerade dar. Aus der Steigung ergibt sich die Aktivierungsenergie. Typische Werte für sekundäre Relaxationen bei Polymeren liegen zwischen 20 und 70 kJ/mol. Da die kooperativen Bewegungsprozesse bei der Glas-temperatur in der Regel die lokalen Umlagerungsprozesse beinhalten, verschmelzen bei höheren Temperaturen sekundäre Relaxationen und Glasrelaxation.

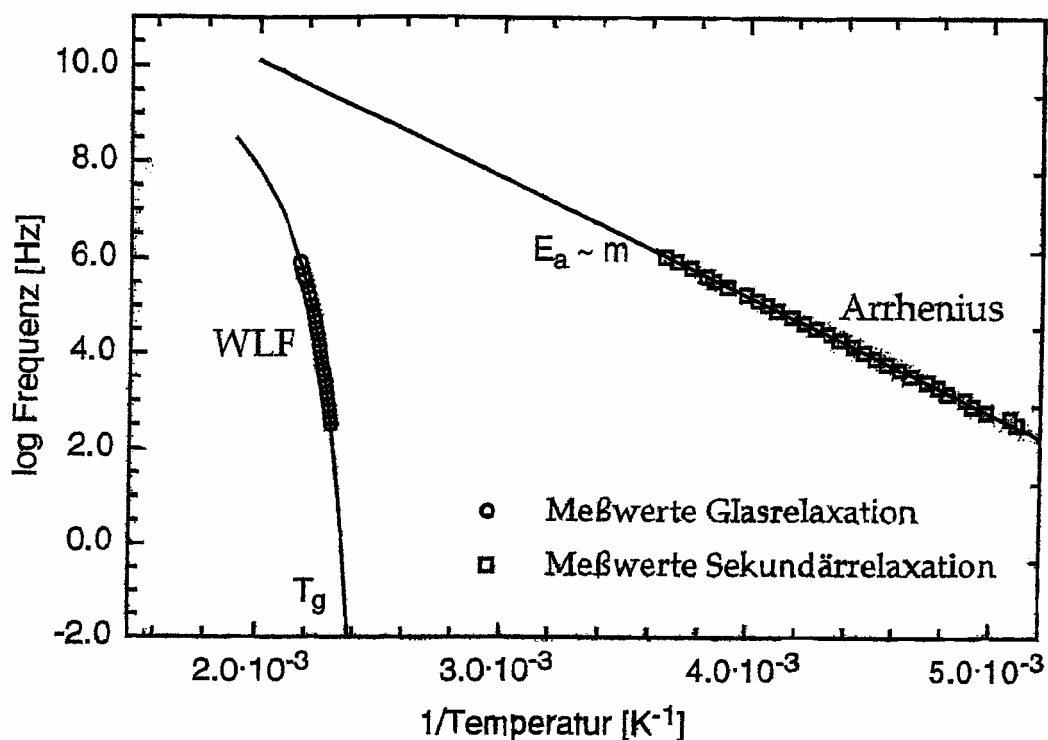


Abb. 4.3.1: Messwerte und Fits für ein Polymer. Arrheniusauftragung: Logarithmus der Frequenz über 1/Temperatur. Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit der Glas- und Sekundärrelaxation

5 Experimentelles

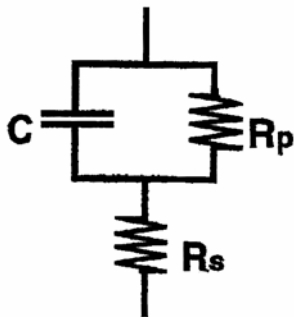
5.1 Probenpräparation

Die Probe soll als Dielektrikum in einem Plattenkondensator präpariert werden. Hierfür wird das Material zwischen zwei Metallplatten aufgeschmolzen, wobei die kleinere der kreisförmigen Platten die Elektrodenfläche bestimmt. Die Dicke des Kondensators wird mit Hilfe von Glasfaserspacern auf 50 μm eingestellt. Der Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten ist dann gegeben durch:

$$\boxed{\varepsilon' = \frac{C}{C_0}} \quad \text{und} \quad \boxed{\varepsilon'' = \frac{1}{R\omega C_0}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

5.2 Messprinzip

Der Aufbau des Experiments und die Ansteuerung der Messbrücke ermöglicht eine Wechselstromimpedanzmessung.



Wir können uns den Stromkreis aufgebaut aus der Kapazität (C), einem parallelen (R_p) und einem seriellen Widerstand (R_s) vorstellen. Ist die Kapazität groß, dann kann der parallele Widerstand in guter Näherung vernachlässigt werden und das Ersatzschaltbild vereinfacht sich zu einer reinen Serienschaltung.

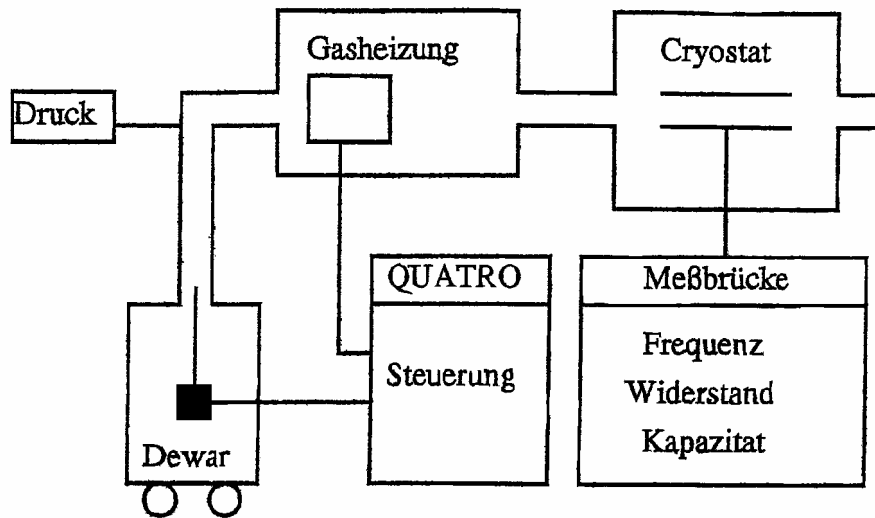
Die Impedanz Z ist dann gegeben durch den Widerstand R_s und die Reaktanz X :

$$\boxed{Z = R_s + iX = R_s + \frac{1}{i\omega C}} \quad \text{Gl. 5.2.1}$$

Wobei mit $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = R_s C \omega$ gilt:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0(1 + \tan^2 \delta)} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \frac{R_s C^2 \omega}{C_0(1 + \tan^2 \delta)} \quad \text{Gl. 5.2.2}$$

5.3 Messaufbau



Für die dielektrische Relaxationsspektroskopie muss der Messaufbau eine breite Variation der Parameter Temperatur und Frequenz ermöglichen. Durch eine Heizvorrichtung im Dewar wird flüssiger Stickstoff verdampft und ein konstanter Stickstoffgasstrom mit einstellbarem Druck erzeugt. Über diesen Gasstrom erfolgt durch eine Heizung die Temperaturregelung der Probe. Abgeglichen wird die Heizleistung auf die Probentemperatur im Cryostaten mit Hilfe einstellbarer „Cascaden“ zwischen Ist- und Sollwerten der Gas- und Probentemperatur. Der Frequenzbereich der verwendeten Messbrücke ist 20 Hz bis 1 MHz. Sowohl die Temperaturregelung als auch die Ansteuerung der Messbrücke erfolgt über ein PC-Programm während der Messung automatisch.

6 Literatur

- N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams; Anelastic and Dielectric Properties in Polymeric solids, 1967; S. 102-112; 127-130; 169-174
- C.F.J. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of Electric Polarisation, Vol II; 1978; S. 30-34; 62-75
- S. Takashima; Electrical Properties of Biopolymers and Membranes; 1989; S. 11-40; 45-50
- U. Buchenau; Physik der Polymere Skript 9, 22. IFF-Ferienkurs; 1991; S. 9.1-9.33
- R. Richert, A. Blumen; S. 1-7; R. Böhmer, C.A. Angell; S. 11-19; H. Sillescu, E. Bartsch; S. 59-67; A. Hofmann, F. Kremer, E.W. Fischer, A. Schönhals; S. 309-331; Disorder Effects on Relaxational Processes; Editors R. Richert, A. Blumen; 1994