

Clemens Hassel

Dielektrische Polarisationsfluktuationen und
Permittivität bei der Polymerisation von DGEBA
– Über die Gültigkeit des
Fluktuations-Dissipations-Theorems bei
Nichtgleichgewichtssystemen

Bachelorarbeit

Januar 2012

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

BACHELORARBEIT
im Studiengang Physik

vorgelegt von
Clemens Hassel
aus Dossenheim

2012

Dielektrische Polarisationsfluktuationen und
Permittivität bei der Polymerisation von
DGEBA

—

Über die Gültigkeit des
Fluktuations-Dissipations-Theorems bei
Nichtgleichgewichtssystemen

Die Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Clemens Hassel am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Herrn Prof. Dr. C. Enss

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) verbindet ganz allgemein die mikroskopischen Fluktuationen innerhalb einer Probe mit einer makroskopischen Antwortfunktion, die mittels eines Permittivitätsexperimentes bestimmt werden kann. Wesentliche Voraussetzung für die strenge Gültigkeit des FDTs hierbei ist, dass sich die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Diese Arbeit untersucht die Gültigkeit des FDTs experimentell während der Polymerisation des Epoxidharzes DGEBA. Dabei befindet sich die Probe zwar bei konstanter Temperatur, aber im chemischen Ungleichgewicht. Zum Einsatz kommen die Härter n-Butylamin und Ethylendiamin. Die typischen Polymerisationszeiten liegen zwischen wenigen Stunden und etwa einem Tag bei Temperaturen zwischen 293 K und 303 K. Die geeignete Wahl der Proben temperatur ermöglicht eine Einstellung der gewünschten Zeitskala der Polymerisation. Das Harz-Härter-System durchläuft während der Polymerisation einen chemisch getriebenen Glasübergang. Im Experiment werden das dielektrische Polarisationsrauschen und die dielektrische Permittivität unabhängig voneinander gemessen. Die Probe befindet sich in einem thermisch stabilisierten Plattenkondensator. Beide Messgrößen zusammen erlauben eine Überprüfung des FDTs während der Polymerisation in einem Frequenzbereich zwischen wenigen Hertz und 10 kHz. Die Rauschtemperatur weicht von der Badtemperatur für jeden Einzelmesspunkt maximal um etwa 10% ab. Die gemittelte Rauschtemperatur - hierbei wurde über alle Einzelmesspunkte gemittelt - hat eine Standardabweichung von 1 bis 2 Prozent. Somit ist das FDT im betrachteten Frequenzbereich mit einer Unsicherheit von wenigen Prozent gültig.

Dielectric polarization fluctuations and permittivity during the curing of an epoxy resin.

The fluctuation-dissipation theorem (FDT) interconnects the microscopic fluctuations with the macroscopic response function of a linear-response permittivity experiment. An important condition for the validity of the FDT is the thermodynamic equilibrium of the system under investigation. This thesis analyzes the validity of the FDT experimentally during the polymerization of the epoxy resin DGEBA. The hardeners used are n-butylamine and ethylenediamine. The timescale of the curing process ranges between a few hours and a day at temperatures between 293 K and 303 K. By keeping the sample at constant temperature the duration of the curing process can be controlled easily. The sample itself is in a chemical nonequilibrium state. The epoxy-hardener mixture undergoes a chemically driven glass transition. In the experiment the dielectric polarization noise and the dielectric permittivity are

measured independently. The sample is filled in a thermally stabilized parallel plate capacitor. Both measured quantities allow a check of the FDT during the polymerization process covering a frequency range between a few hertz and 10 kHz. The noise temperature and the bath temperature match better than 10% for an individual data point at one frequency. Averaged over all single datapoints, this uncertainty is calculated to 1 to 2 percent. So the FDT is valid in the investigated frequency range with an uncertainty of a few percent.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Polymerisation von DGEBA	5
2.2	Polarisationfluktuationen und dielektrische Spektroskopie	6
2.3	Fluktuations-Dissipations-Theorem	8
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Experimenteller Aufbau	13
3.2	Spannungsfluktuationen	15
3.3	Signalanalyse der Spannungsfluktuationen	16
3.4	Dielektrische Spektroskopie	17
4	Experimentelle Ergebnisse	21
4.1	Ethyldiamin – Spannungsrauschen und Permittivität	21
4.2	n-Butylamin – Spannungsrauschen und Permittivität	24
4.3	Analyse der Daten – Effektive Temperatur	26
5	Zusammenfassung und Ausblick	29
	Literaturverzeichnis	31
	Danksagung	33

1. Einleitung

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind Fluktuationen einer physikalischen Größe innerhalb einer Probe immer mit der zugehörigen Antwortfunktion verbunden. Diesen Zusammenhang beschreibt das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) [1]. Für Systeme, die sich im thermodynamischen Ungleichgewicht befinden, ist dies nicht von vorne herein gegeben. Die Untersuchung der Eigenschaften dieser Nichtgleichgewichtssysteme ist ein sehr interessantes und herausforderndes Gebiet in der Physik der kondensierten Materie [2–6]. Sehr häufig wurde dabei der Alterungsprozess von Gläsern als Ungleichgewichtssystem betrachtet. In den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, wird eine weitere Möglichkeit erprobt. Die Polymerisation einer organischen Flüssigkeit nach Zugabe eines Härter wird als Zustand für ein System im chemischen Ungleichgewicht genutzt, bei dem Polarisationsfluktuationen und dielektrische Permittivität gemessen werden. Als Probe wird das Bisphenol-A-Epoxidharz (DGEBA) mit n-Butylamin und Ethylendiamin als Härter verwendet. Die Proben befinden sich dabei in einem Plattenkondensator. Die Permittivität wird mit einem konventionellen dielektrischen Spektrometer bestimmt, die Polarisationsfluktuationen werden als Spannungsrauschen über der Probe abgegriffen. Die mikroskopischen Vorgänge bei der Polymerisation selbst sind immer noch Gegenstand der Forschung [7–12], bleiben aber für dieses Experiment zweitrangig.

Bevor DGEBA mit einem Härter vermischt wird, befindet sich die Probe im Gleichgewicht. In diesem Fall sind die dielektrische Funktion und die Temperatur der Probe mit dem Spannungsrauschen über das FDT verknüpft. Vermengt man nun DGEBA mit einem Härter, so polymerisiert die Mischung, wobei sie sich im chemischen Ungleichgewicht befindet. Die Temperatur wird in diesem Fall als Parameter konstant gehalten. Ziel dieser Arbeit ist die Überprüfung des FDTs für dieses Ungleichgewichtssystem.

Das zweite Kapitel gibt eine Einführung in die Eigenschaften der vorliegenden Polymerisationsprozesse und gibt einen Überblick über die Herkunft von Polarisationsfluktuationen; zudem wird die Herleitung des FDTs für Widerstandsnetzwerke nachvollzogen. Der experimentelle Aufbau und die Vorgehensweise für dieses Experiment werden in Kapitel 3 erläutert. Kapitel 4 stellt die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vor. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst. Außerdem wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Projekte gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Polymerisation von DGEBA

Als Grundstoffe dieses Experiments dienen das Epoxidharz DGEBA, Markenname Epon 828 von Polysciences und die beiden Härter n-Butylamin (BAM) und Ethylenediamin (EDA) von Sigma Aldrich. Beide Härter haben eine Reinheit von $\geq 99,5\%$. Die Substanzen wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

DGEBA (Bisphenol-A-Diglycidylether) hat ein Molekulargewicht von ungefähr 377 g/mol. Die verwendete Probe ist technisch rein. Das elektrische Dipolmoment eines DGEBA-Moleküls beträgt 2.8 D [10]. EDA hat ein Molekulargewicht von ca. 60

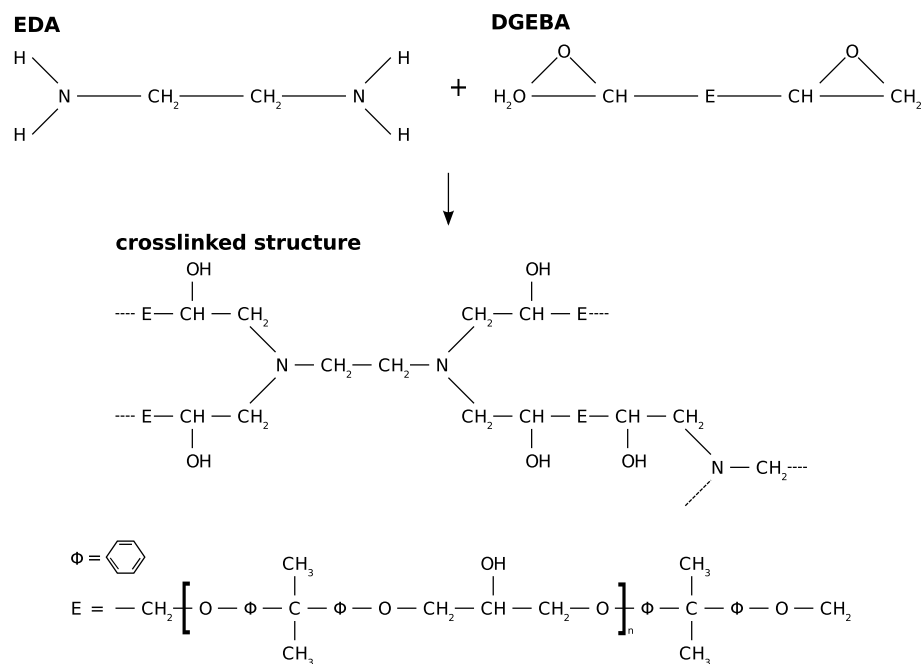


Abbildung 2.1: Strukturformel von DGEBA und EDA und die Reaktion, mit der sie ein Polymernetzwerk bilden [10]. ($n = 0,1$)

g/mol. Das Dipolmoment dieses Moleküls findet seinen Ursprung hauptsächlich in den Aminogruppen. Vermengt man DGEBA mit EDA, so polymerisiert die Mischung wie

ein herkömmlicher Zweikomponentenklebstoff. Es bildet sich ein Polymernetzwerk aus. In der Literatur spricht man auch von „crosslinking“ [10]. Der genaue Vorgang ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Eine typische Zeit für den Polymerisationsprozess bei 298 K vom ersten Anrühren bis zum Aushärten beträgt ca. 8 Stunden.

Mischt man BAM mit einem Molekulargewicht von 73 g/mol mit DGEBA [7] , so findet auch eine Polymerisation statt. Hierbei bildet sich kein Polymernetzwerk

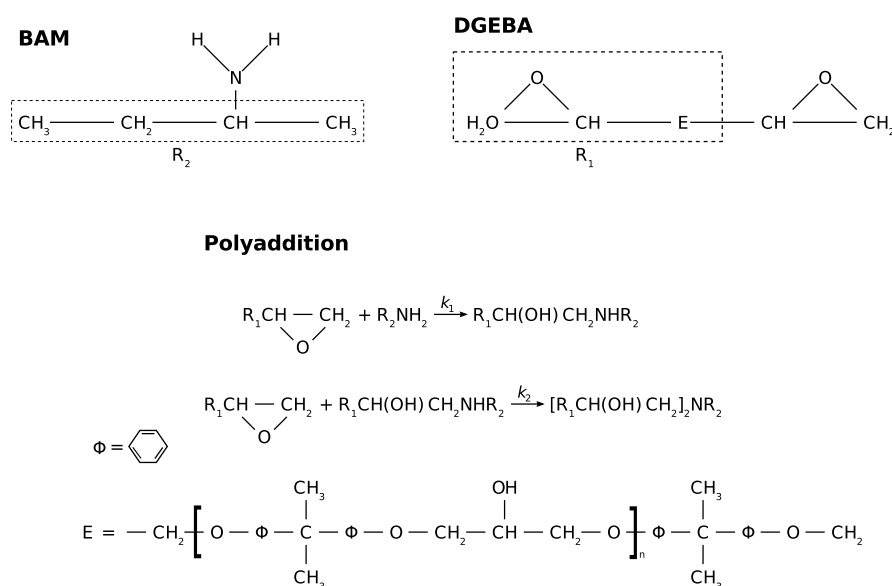


Abbildung 2.2: Strukturformel von DGEBA und BAM zusammen mit den grundlegenden Prozesse der Polyaddition k_1 und k_2 .

aus, es findet also kein „crosslinking“ statt, sondern eine Polyaddition. Dabei bilden sich lange Polymerketten, wie in Abbildung 2.2 gezeigt [13]. Insgesamt läuft dieser Prozess bei Raumtemperatur auf einer ähnlichen Zeitskala wie der Prozess von EDA ab.

Bei beiden Vorgängen befindet sich das System im chemischen Ungleichgewicht. Die der genaue Ablauf des Aushärtens ist Gegenstand aktueller Forschung [7–12]. Die mikroskopischen Vorgänge sind in unserem Experiment zweitrangig.

2.2 Polarisationfluktuationen und dielektrische Spektroskopie

Dielektrische Spektroskopie ist eine weit verbreitete Methode, um Aufschluss über die Moleküldynamik, Relaxationsprozesse und Leitfähigkeit innerhalb einer dielektri-

schen Probe zu gewinnen [14]. Organische Flüssigkeiten, die aus polaren Molekülen aufgebaut sind, eignen sich beispielsweise sehr gut für diese Methode. Legt man nun von außen an die Probe ein elektrisches Feld \mathbf{E} an, so richten sich Dipolmomente entsprechend der elektrischen Feldlinien aus und erzeugen eine makroskopische Polarisation \mathbf{P} , die sich linear mit dem externen \mathbf{E} -Feld ändert [14].

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.1)$$

Dabei ist $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ die Permittivität des Vakuums und χ die Suszeptibilität der Probe. Im Allgemeinen sind die Suszeptibilität und das elektrische Feld allerdings von einer Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ abhängig.

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (2.2)$$

Üblicherweise bestimmt man nicht die Suszeptibilität einer Probe, sondern ihre Permittivität $\epsilon = 1 + \chi$. Daraus ergibt sich zusammen mit der dielektrischen Verschiebung $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$:

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) \quad (2.3)$$

Die Permittivität einer Probe wird auch dielektrische Funktion genannt. Man zerlegt sie in einen Real- und Imaginärteil.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.4)$$

Ist kein externes \mathbf{E} -Feld vorhanden, so werden in der Probe trotzdem lokale Polarisationsfluktuationen auftreten, bedingt durch die Brownsche Molekularbewegung [15]. Mit der Bewegung der Moleküle ist die Bewegung von Ladung verbunden, was zu Polarisationsfluktuationen führt. Diese lassen sich als makroskopische Spannungsfluktuationen an einem mit der Probe gefüllten Kondensator messen. Da die Brownsche Molekularbewegung ein statistisches Phänomen ist, sind auch die Polarisationsbeziehungsweise Spannungsfluktuation statistischer Natur. Diese Fluktuationen bezeichnet man üblicherweise als Rauschen. Für eine solche Zufallsgröße ist eine Aussage zu einem bestimmten Zeitpunkt nicht möglich, allerdings kann man einen zeitlichen Mittelwert $\langle A \rangle$ definieren.

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t') dt' \quad (2.5)$$

Beim Spannungsrauschen erwartet man einen Mittelwert von 0, da die abfallende Spannung über die Probe in einer bestimmten Richtung gemessen wird und die Span-

nung somit positive und negative Werte annimmt, die gleichmäßig um 0 schwanken. Eine Aussage über die Stärke dieses Rauschens, bzw. über dessen mittlere Amplitude kann man mit Hilfe des Schwankungsquadrates machen.

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A^2(t') dt' - \langle A \rangle^2 \quad (2.6)$$

Um Informationen über die Geschwindigkeit mit der sich das Rauschen ändert zu erhalten kann man die Autokorrelation $C(t)$ der Größe berechnen.

$$C(t) = \langle A(t')A(t' + t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t')A(t' + t) dt' \quad (2.7)$$

Betrachtet man nun die spektralen Anteile mittels einer Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion, so spricht man von einer spektralen Leistungsdichte S_A .

$$S_A(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\omega > 0) \quad (2.8)$$

Der Faktor 2 in Gleichung 2.8 entsteht durch die Einschränkung auf positive Frequenzen ω . Den Beweis, dass die spektrale Leistungsdichte und die Fouriertransformation einer Autokorrelation einer Zufallsgröße äquivalent sind, liefert das Wiener-Khintchin Theorem [16].

2.3 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Nyquist schlug 1928 in einem Gedankenexperiment [17] eine Formulierung des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT) für das elektrische Rauschen eines Widerstandes bzw. eines elektrischen Netzwerkes vor. Für Nyquists Gedankengang stellt man sich zwei Widerstände vor und verbindet sie wie in Schaltbild 2.3. Beide Widerstände

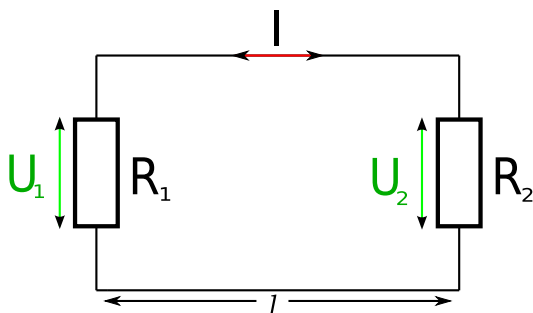


Abbildung 2.3: Schaltbild zum Gedankenexperiment von Nyquist.

haben die selbe Temperatur T und den gleichen Widerstand $R = R_1 = R_2$. Durch Spannungsfluktuationen in R_1 wird ein Strom I durch den gesamten Stromkreis getrieben.

$$I = \frac{U_1}{R_1 + R_2} = \frac{U_1}{2R} \quad (2.9)$$

Dieser Strom gibt die Leistung P im Widerstand R_2 ab. $P = R_2 \langle I^2 \rangle$. Das gleiche geschieht an R_1 . Da sich das gesamte System im thermischen Gleichgewicht befindet, überträgt der Widerstand R_1 genauso viel Leistung auf R_2 wie umgekehrt.

$$P = R \langle I^2 \rangle = \left\langle \frac{U^2}{4R} \right\rangle \quad (2.10)$$

Dies muss weiterhin für jedes beliebige Frequenzband $\Delta\omega$ gelten, da man sonst mit Hilfe eines Hoch- bzw. Tiefpassfilters ein Perpetuum Mobile bauen könnte. Um quantitative Aussagen ableiten zu können, betrachtet man im Folgenden wieder die spektrale Leistungsdichte

$$P(\omega) d\omega = \frac{1}{4R} S_V(\omega) d\omega \quad (2.11)$$

Diese Herleitung kann auch ohne die Annahme eines Widerstandes R geschehen, wie Nyquist gezeigt hat. Dazu betrachte man ein Verbindungskabel der beiden Widerstände aus Schaltbild 2.3. Wenn man annimmt, dass am Ende eines verlustfreien Kabels der Länge l keine Reflexion auftritt¹, dann kann man es als eindimensionalen schwarzen Strahler betrachten. Wir nehmen nun eine Energieübertragung mittels $U(x, t) = U_0 \exp[i(kx - \omega t)]$ an, die sich mit $c' = \omega/k$ durch das Kabel bewegt. Durch Superposition solcher Spannungswellen ließe sich jeder beliebige Spannungspuls erzeugen. Trennt man nun das Kabel gleichzeitig von den Widerständen, so tritt an den Enden des Kabels totale Reflexion der Spannungswellen auf. Die Energie ist somit im Kabel „gefangen“. Verbindet man nun beide Enden zu einem Kreis, so gilt für die Spannungswelle die periodische Randbedingung $U(x, t) = U(x + l, t)$. Erfüllt wird diese Bedingung, wenn für die Spannungswelle $kl = 2\pi n$ gilt, wobei n eine natürliche Zahl ist.

Um nun die Leistung des Systems zu berechnen, betrachten wir nur eine Laufrichtung der Wellen ($k > 0$). Die Anzahl der Moden Δn mit einer Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ für ein hinreichend langes Kabel, in dem die Eigenfrequenzen als Kontinuum betrachtet werden können, ist gegeben durch:

$$\Delta n = l \frac{dk}{2\pi} = \frac{l}{c'} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (2.12)$$

¹Dies könnte man erreichen, indem man die charakteristische Impedanz des Kabels mit $R = \sqrt{L/C}$ wählt.

Die Energie pro Mode

$$E(\omega) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_{\text{B}}T) - 1} \quad (2.13)$$

kann durch $E(\omega) = k_{\text{B}}T$ genähert werden, für $\hbar\omega \ll k_{\text{B}}T$. Somit erhalten wir für die Leistung, die dem System innewohnt:

$$P(\omega) d\omega = \frac{\Delta n E(\omega)}{\Delta t} = k_{\text{B}}T \frac{d\omega}{2\pi} \quad (2.14)$$

Wobei die Zeit, die zur Übertragung der Energie $\Delta n E(\omega)$ nötig ist, durch $\Delta t = \frac{l}{c}$ gegeben ist. Setzen wir nun (2.14) mit (2.11) gleich, so ergibt sich für die spektrale Leistungsdichte:

$$S_{\text{V}}(\omega) d\omega = 4k_{\text{B}}TR \frac{d\omega}{2\pi} \quad (2.15)$$

Im Folgenden erweitern wir diese Gleichung, indem wir z.B. den Widerstand R_1 durch eine Impedanz $Z_1(\omega)$ ersetzen. Zwischen R_2 und Z_1 wird nun folgende Leistung übertragen:

$$P_{R \rightarrow Z} = \frac{S_{\text{V}2}}{|Z_{\text{ges}}|^2} \text{Re}\{Z_1(\omega)\} \quad (2.16)$$

$$P_{Z \rightarrow R} = \frac{S_{\text{V}1}}{|Z_{\text{ges}}|^2} R_1(\omega) \quad (2.17)$$

mit $Z_{\text{ges}} = R_1 + Z_2$. Setzt man diese beiden Ergebnisse gleich, so sieht man, dass lediglich der Realteil der Impedanz zur Spektralen Leistungsdichte beiträgt. Es folgt hieraus direkt die Nyquistformel, die auch als Fluktuations-Dissipations-Theorem bekannt ist.

$$S_{\text{V}}(\omega) d\omega = 4k_{\text{B}}T \text{Re}\{Z(\omega)\} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (2.18)$$

Diese allgemeine Herleitung des FDTs setzt allerdings ein thermodynamisches Gleichgewicht voraus und scheint somit ungeeignet, um ein System zu beschreiben, welches sich im Ungleichgewicht befindet. Eine Erweiterung des FDTs auf Nichtgleichgewichtssysteme ist die Einführung einer effektiven Temperatur T_{eff} , die die thermodynamische Temperatur T ersetzt [18]. Folgt man hingegen dem Onsager-Prinzip [16, 19], dann filtert die elektrische Impedanz der Probe selbst das weiße² Brownsche Rauschen der Probe. Das messbare Ergebnis sind dann die anfangs beschriebenen Spannungsfuktuationen. Die Frequenzabhängigkeit der spektralen Leistungsdichte der Spannungsfuktuationen ist damit bestimmt durch die Probenimpedanz $Z(\omega)$. Somit ist das Rauschen ebenfalls eine Antwortfunktion. Ob nun die

²Es handelt sich nur bis hin zu einer gewissen Grenzfrequenz um weißes Rauschen [16], da das Integral der spektralen Leistungsdichte über alle Frequenzen endlich bleiben muss.

Impedanz elektrisch getrieben gemessen wird oder ob das breitbandige weiße Brownsche Rauschen als treibende Größe bestimmt wird ist somit äquivalent.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Experimenteller Aufbau

Gemäß des FDTs werden im Folgenden nun zwei Messgrößen der Probe bestimmt, das Spannungsräuschen der Probe und der Realteil der Impedanz der Probe. Der dritte freie Parameter, die Temperatur, wird konstant gehalten. Für beide Messungen befindet sich die Probe zwischen zwei quadratischen Kupferplatten mit einer Kantenlänge von ca. 30 mm und einer Stärke von 1 mm in der kreisrunden Aussparung einer Kaptonfolie, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Die 0,125 mm starke Folie dient

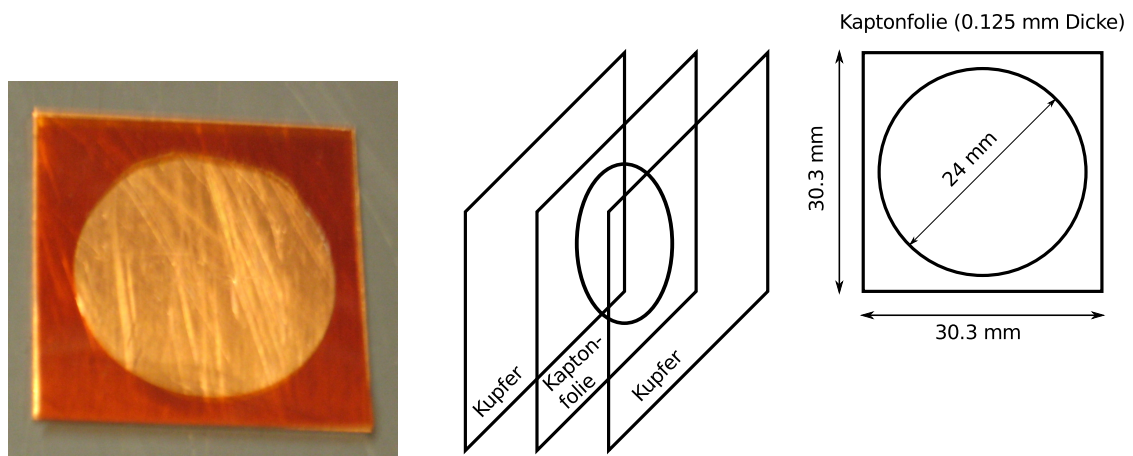


Abbildung 3.1: (links) Fotografie des Probenkondensators. (rechts) Schematische Skizze des Probenkondensators. Alle beteiligten Komponenten wurden vorher mit Aceton gereinigt, um Verschmutzungen der Probe zu reduzieren.

als Abstandshalter. Die Probe wurde stöchiometrisch durch Wägung angesetzt und 1 Minute gründlich mit einem Spatel vermengt. Ein gewisses Maß an Bläschenbildung in der Probe ließ sich dabei nicht vermeiden. Für die Reaktion von EDA mit DGEBA wurde ein molares Mischungsverhältnis von 1:2 gewählt. Es wurde stets 1 g DGEBA und 80 mg EDA benutzt. Die Menge wurde auf 1 mg genau abgewogen. BAM wurde immer 1:1-molar mit DGEBA vermengt, 1 g DGEBA mit 194 mg BAM. Um Verunreinigungen zu minimieren wurden die Komponenten vorher mit Aceton p.a. gereinigt. Die geometrische Leerkapazität des Probenhalters ist gegeben durch

$C = 148,24 \text{ pF}$. Mit der Probe erwarten wir Kapazitäten bei 1000 Hz und durchgehärtetem Gemisch von ungefähr $C_{\text{EDA}} = 469 \text{ pF}$ und $C_{\text{BAM}} = 501 \text{ pF}$. Hierbei wurden $\epsilon'_{\text{EDA}} = 10$ und $\epsilon'_{\text{BAM}} = 11$ aus der Literatur [9,10] bestimmt. Die Probe befindet sich in einer Klemmhalterung in einem dickwandigem Aluminiumgehäuse. Der Abstand des Aufbaus beträgt etwa 1 m zu allen umliegenden elektrischen Geräten, um elektromagnetische Störungen möglichst gering zu halten. Der Aufbau wurde mit Schaumstoffmatten gegen Erschütterungen isoliert. Ein Bad-Thermostat temperiert einen Wasserkreislauf. Dieses thermalisierte Wasser wird durch einen Wärmetauscher geleitet, der thermisch an den Probenkondensator und das Aluminiumgehäuse gekoppelt ist. Die experimentell interessanten Temperaturen liegen im Bereich von 293 K bis 303 K. Bei tieferen Temperaturen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit

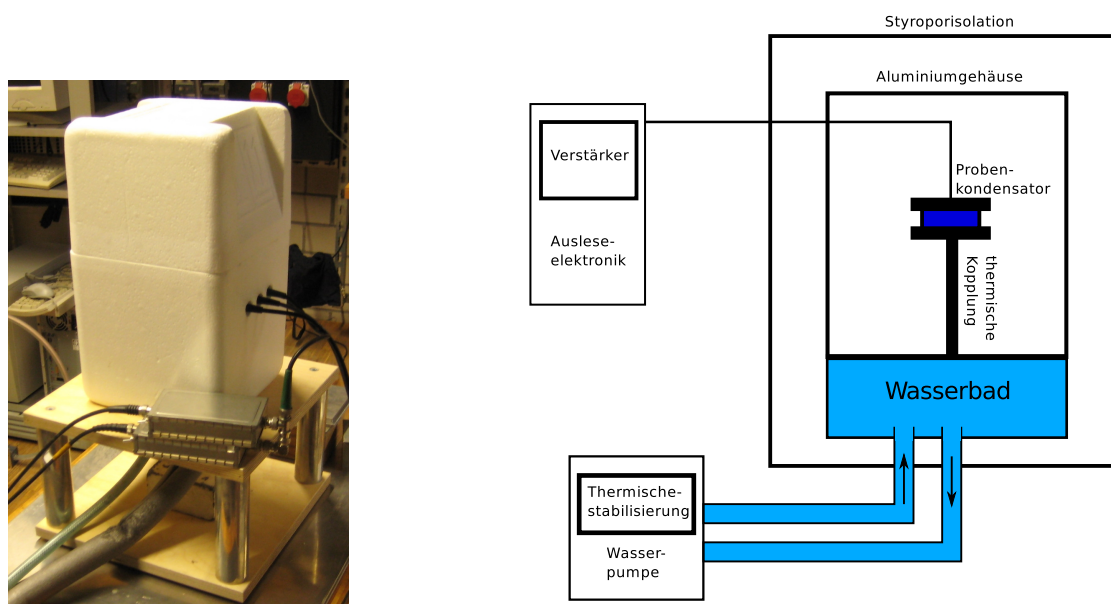


Abbildung 3.2: (links) Fotografie der Isolierung, in der sich die Probe befindet. (rechts) Schematische Skizze des gesamten Aufbaus mit den vorhandenen Isolierungen, dem Wasserbad, der thermischen Regulierung und der Ausleseelektronik.

langsamer als nötig, bei höheren zu schnell verglichen mit der Messdauer für einen Datenpunkt, die etwa 10 Minuten beträgt. Hier würden die Zeitskalen der eigentlichen Messung und der Polymerisation vergleichbar groß sein. Eine quasistatische Messung wäre nicht möglich und das FDT automatisch verletzt. Die Temperatur des Wasserbades lässt sich auf 0,1 K genau regeln und sorgt für eine konstante Temperatur innerhalb einer Styroporisolation, in der sich das Aluminiumgehäuse befindet.

Einen Überblick gibt Abbildung 3.2. Mittels eines Schalters am Aluminiumgehäuse kann zwischen den beiden Ausselelektroniken umgeschaltet werden.

Ein typischer Messablauf stellt sich wie folgt dar: Nach der Präparation der Probe wird sie in den thermalisierten Probenhalter eingesetzt. Eine Viertelstunde später ist das thermische Gleichgewicht sicher gestellt. Nun werden die Spannungsfuktuationen gemessen. Dies dauert in etwa 5 Minuten. Anschließend wird auf die getriebene dielektrische Spektroskopie umgeschaltet. Hier liegt die Messzeit zwischen 5 – 8 Minuten. Nach einer Wartezeit von einer halben Stunde wiederholt sich diese Messprozedur bis die Probe durchgehärtet ist. Dadurch ist ersichtlich, dass die Polymerisationszeit nicht zu kurz ausfallen darf, da man nicht genau gleichzeitig misst. Da sich der Polymerisationsprozess der Probe typischer Weise über einen Zeitraum von mindestens 8 Stunden erstreckt, können die Messungen der Permittivität und der Spannungsfuktuationen als praktisch zeitgleich angenommen werden. Dies zeigt sich in der Auswertung der Daten bei Temperaturen von 303 K, bei denen die Polymerisation vergleichsweise schnell von statten geht und die Messergebnisse im Rahmen des FDTs immer noch übereinstimmen.

3.2 Spannungsfuktuationen

Die erste Messgröße ist das Spannungsrauschen der Probe. Hierzu wird die Spannung, die über der Probe abfällt, gemessen und anschließend aufgeteilt und mit zwei Verstärkern (INA 116 von Burr Brown) verbunden. Die Probe hat einen Widerstand von einigen $k\Omega$ bis zu einigen $G\Omega$. Damit überhaupt Spannung am Messgerät abfällt, muss der Eingangswiderstand des Messgerätes höher als der Widerstand der Probe sein. Dies wird durch die Verstärker erreicht, die als Elektrometerverstärker verschaltet sind. Sie haben eine Eingangsimpedanz von rund $10^{14} \Omega$ und einen Eingangsstrom bei Raumtemperatur von 3 fA [20]. Das Signal wird um den Faktor 10 verstärkt. Danach wird das Signal noch einmal um den Faktor 100 verstärkt mit Hilfe von zwei Präzisionsoperationsverstärkern (OP 27), um die erforderlichen Spannungswerte von einigen mV bis V für die verwendete A/D-Wandler Karte (Meilhaus 4610 PCI-Karte mit 16-Bit-Auflösung) zu erreichen. Beide Verstärker sind batteriebetrieben um Störungen durch Netzbrummen in die Messdaten zu minimieren. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den verwendeten Aufbau. Das Signal wird mit einer Samplingrate von 150 kHz pro Kanal aufgenommen. Während der Messung wird der Bad-Thermostat ausgeschaltet um Erschütterungen der Probe zu minimieren. Außerdem wurde die Verschaltung für die zweite Messgröße von der Probe getrennt, um Signaleinträge des

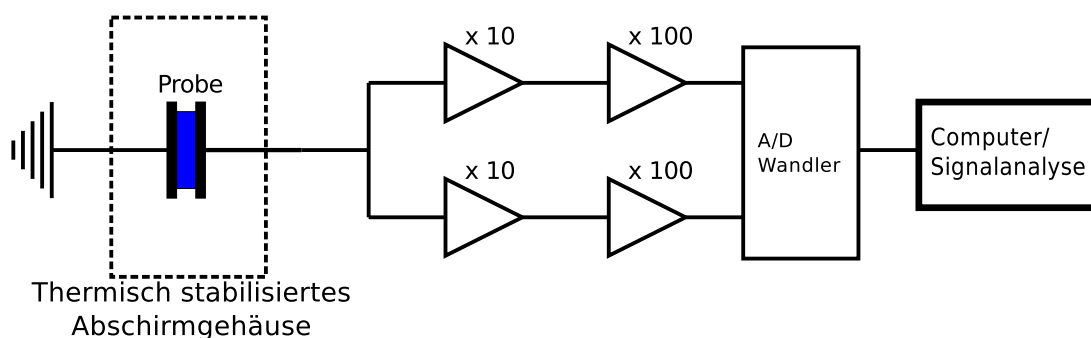


Abbildung 3.3: Signalweg des Experiments. Der Probenkondensator befindet sich in einem temperaturstabilisierten Abschirmgehäuse innerhalb der Styroporisolierung. Die Spannungsfuktuationen werden zweimal parallel ausgelesen. Das Signal wird insgesamt zwei Mal verstärkt, bevor es digitalisiert und von einem PC aufgezeichnet wird.

Messgerätes zu vermeiden. Die Aufteilung des Signals ermöglicht es im Folgenden, die nicht gewollten Rauschbeiträge anderer Komponenten der Messung zu reduzieren.

3.3 Signalanalyse der Spannungsfuktuationen

Anschließend wird das Signal mit Python-Programmen, die bereits für diesen Zweck in einer früheren Arbeit erstellt worden sind [21], verarbeitet. Der maximale Wert unseres Frequenzspektrums läge bei einer Abtastrate von 150kHz bei 75kHz, dies geht aus dem Nyquist-Shannon Theorem [16] hervor. Die minimale Frequenz liegt bei einer Signallänge von $t_S = 50$ s bei $\Delta f = \frac{1}{t_S} = 0.02$ Hz. Dies entspricht auch dem Frequenzintervall zwischen zwei Datenpunkten. Um auf das Signal verzerrungsarm eine Fouriertransformation anwenden zu können, wird es mit der Fensterfunktion \cos^2 multipliziert (Hanningfenster) [21]. Die Messpunkte werden anschließend in eine Liste \mathbf{U} geschrieben. Auf diese wird anschließend ein schneller Fourieralgorithmus (FFT) angewandt.

$$\mathbf{S}_V = \frac{2t_S}{N^2} \frac{1}{\sum_k |\tilde{w}_k|^2} |\text{FFT}(\mathbf{U})|^2 \quad (3.1)$$

Diese Methode braucht noch einen Normierungsfaktor. t_S ist die Signallänge, N die Anzahl der Datenpunkte und \tilde{w}_k^2 sind die Fourierkoeffizienten der Fensterfunktion. Anschließend wird über eine angemessene Anzahl an Datenpunkten gemittelt.

Um tatsächlich nur das Rauschen der Probe als Signal zu erhalten, werden die beiden Kanäle kreuzkorreliert. Sei nun $S(t)$ das Rauschsignal der Probe und $A_{1/2}$ die Rauschbeiträge der Komponenten nach der Aufteilung des Signals, dann kommt

die Spannung

$$\begin{aligned} U_1(t) &= S(t) + A_1(t) \\ U_2(t) &= S(t) + A_2(t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

an der A/D-Wandler Karte an. Die Kreuzkorrelation der Signale

$$\begin{aligned} \langle U_1(t)U_2(t+t') \rangle &= \langle S(t)S(t+t') \rangle + 2 \langle S(t) \rangle \langle A(t) \rangle \\ &\quad + \langle A_1(t)A_2(t+t') \rangle \end{aligned} \quad (3.3)$$

kann, da $\langle A \rangle = 0$ ist und A_1 mit A_2 nicht korreliert, zu

$$\langle U_1(t)U_2(t+t') \rangle = \langle S(t)S(t+t') \rangle \quad (3.4)$$

umgeschrieben werden. Die Leistungsdichte berechnet sich dann analog zu (3.1) mit

$$\mathbf{S}_V = \frac{2t_S}{N^2} \frac{1}{\sum_k |\tilde{w}_k|^2} |\text{FFT}(\mathbf{U}_1) \cdot \text{FFT}^*(\mathbf{U}_2)|^2, \quad (3.5)$$

wobei die Kreuzkorrelation mit Hilfe des Faltungssatzes im Fourierraum berechnet wird. Danach wird wieder über mehrere Listen \mathbf{U} gemittelt.

Die Autokorrelation lässt sich entweder nach dem Wiener-Khintchin Theorem als inverse Fouriertransformation der spektralen Leistungsdichte berechnen oder wie im Abschnitt 2.2 beschrieben berechnen. Eine Limitierung in der Auflösung des Rauschens bietet die Tatsache, dass die beiden Verstärkerrauschen nie völlig unkorreliert sind. Zum anderen verursacht das Stromrauschen der Verstärkereingänge ein korreliertes Spannungsrauschen, das über der Probe abfällt. Es wird trotzdem eine Auflösung erreicht, die unter dem Verstärkerrauschen eines einzelnen Verstärkers liegt. Das erreichte Niveau des Rauschens liegt bei etwa $3 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Das Rauschen eines einzelnen Verstärkers liegt bei $30 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ für Frequenzen oberhalb von 300 Hz [20].

3.4 Dielektrische Spektroskopie

Die zweite Größe, die bestimmt wird, ist die Impedanz der Probe. Hierzu wird die Probe als Parallelschaltung von einem Widerstand R und einer Kapazität C aufgefasst. Für die Impedanz der Probe

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (3.6)$$

lässt sich ihr Realteil berechnen durch:

$$\operatorname{Re}\{Z\} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.7)$$

Für die Messung wurde ein kommerzielles dielektrisches Spektrometer verwendet (Alpha Analyzer von Novocontrol) welches frequenzabhängig von 100 mHz bis 3 MHz messen kann. Dieses misst die Kapazität der Probe und den Tangens der Phasenverschiebung von Strom und Spannung für verschiedene Frequenzen, $\tan(\delta) = \frac{1}{\omega RC}$. Somit berechnet sich der Realteil der Impedanz aus den gemessenen Werten mit:

$$\operatorname{Re}\{Z\} = \frac{1}{\omega \tan(\delta) C} \frac{1}{1 + \frac{1}{\tan^2(\delta)}} \quad (3.8)$$

Für die dielektrische Spektroskopie wird eine Verschaltung wie in Abbildung 3.4 gewählt. Die Genauigkeit des dielektrischen Spektrometers, das verwendet wurde liegt

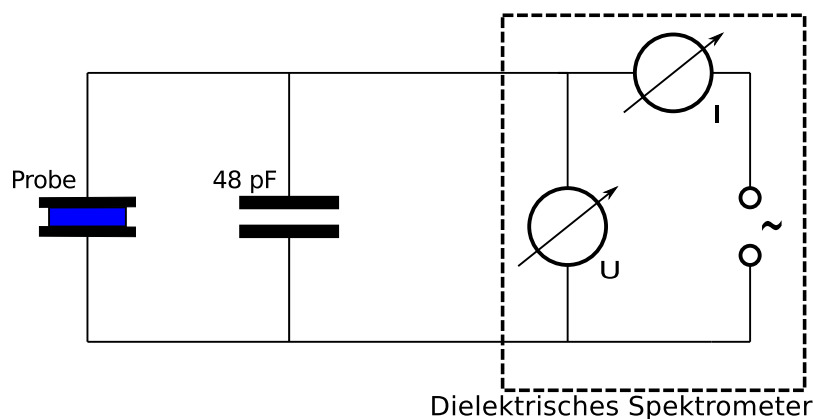


Abbildung 3.4: Signalweg des Experiments. Probenkondensator und parallele Kapazität befinden sich in dem Aluminiumgehäuse. Die Kapazität und der Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung werden für verschiedene Frequenzen mittels eines dielektrischen Spektrometers bestimmt.

bei etwa 0,2% in dem Frequenz- und Impedanzbereich, den wir betrachten [22]. Beide Schaltungen weisen unterschiedliche parasitäre Parallelkapazitäten auf. Um dies zu beheben wurde mit einem Testwiderstand von $1\text{ M}\Omega$ ein Spektrum der Spannungsfuktuation bei einer festen Temperatur von 295 K aufgenommen. Anschließend wurde hieraus die Kapazität gemäß des FDTs berechnet. Die Parallelkapazität der zweiten

Schaltung wurde unter gleichen Bedingungen mit dem dielektrischen Spektrometer gemessen. Die Differenz von ca. 50 pF wurde eingelötet mit einer Parallelkapazität von 48 pF.

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1 Ethylendiamin – Spannungsrauschen und Permittivität

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen des Systems DGEBA:EDA vorgestellt. Die gemessene spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschen S_V wurde gegen die Frequenz aufgetragen. Außerdem wurde ein Spannungsrauschen aus den Messungen des dielektrischen Spektrometers, im Folgenden Permittivitäts-Messung genannt, berechnet und auch gegen die Frequenz aufgetragen. Beides wurde doppellogarithmisch aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.1. Die S_V -Daten wurden durch einen experimentell bestimmten Verstärkungsfaktor der Verstärkerkette von 1050 zum Quadrat dividiert. Außerdem wurden Vielfache von 50 Hz aus den Daten entfernt, wenn sie um mindestens einen Faktor 3 über den Werten der angrenzenden Datenpunkten lagen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich das 50 Hz Netzbrummen. Zusätzlich wurden singuläre Ausreißer, d.h. Werte die um einen Faktor 3 größer oder kleiner waren als die angrenzenden Werte, eliminiert. Zum Schluss wurden noch einige Werte bei niedrigen Frequenzen bei equilibrierten Proben entfernt, da sie konstant noch oben abwichen. Dies liegt vermutlich daran, dass bei einem großen Widerstand der Probe nach dem Durchhärten das $\frac{1}{\nu}$ - Rauschen der Verstärker bei niedrigen Frequenzen eine Rolle gespielt hat. Dies würde auch den Verlauf der Datenpunkte in etwa erklären. Zur Berechnung der Permittivitäts-Daten wurde eine parasitäre Parallelkapazität $C_k = -20$ pF zugelassen. Die Berechnung ergibt sich zusammen mit Gleichung 3.8 damit durch:

$$S_V = 4k_B T \frac{1}{1 + \left(\frac{C+C_k}{\tan(\delta)C}\right)^2} \frac{1}{2\pi\nu \tan(\delta)C} \quad (4.1)$$

Die Temperatur wurde mithilfe des Bad-Thermostaten bestimmt. Eine Kontrollmessung mit einem Pt100 Widerstandsthermometer der Klasse B¹ zeigte Abweichungen von maximal $\pm 0,2$ K.

Die Abbildungen 4.2 bei 293 K und 4.3 bei 298 K zeigen die spektrale Leistungsdichte nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten, bei beiden lässt sich für den gegebenen Frequenzbereich und mit der gegebenen Messgenauigkeit keine Verletzung des FDTs feststellen. Nach kurzen Polymerisationszeiten zeigen die Kurven ein Plateau

¹Grenzabweichung in °C: $\pm 0,3 \pm 0,005t$, t in °C

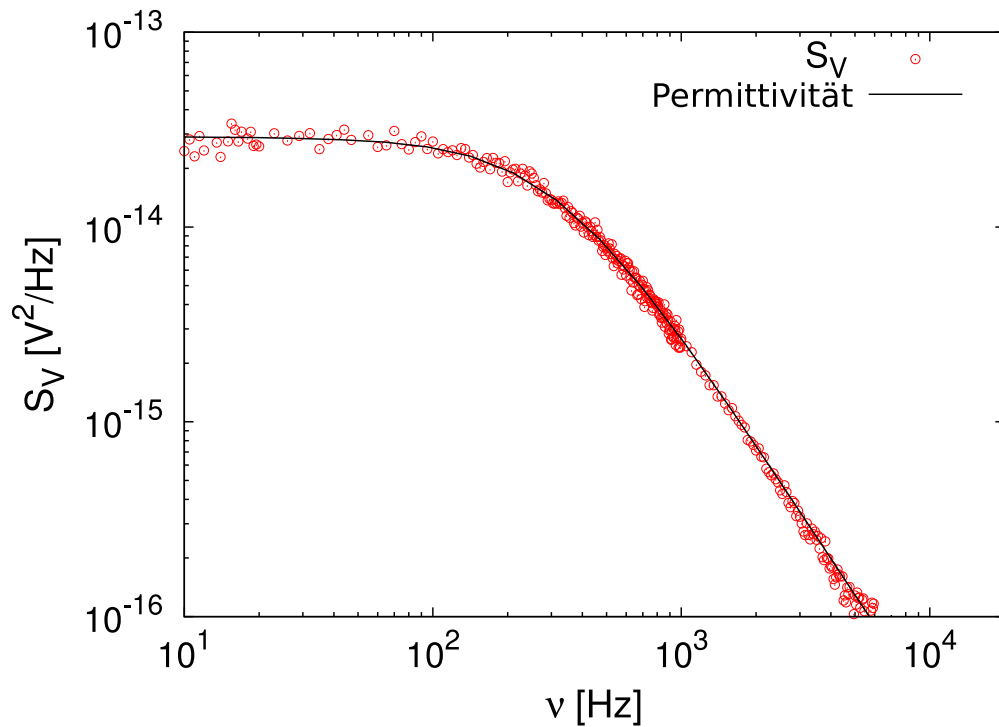


Abbildung 4.1: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die aus der Permittivitäts-Messung errechneten Daten doppellogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die Probe wurde bei 293 K gehalten. Diese Daten entstanden ca. 2,5 Stunden nach der Vermengung von DGEBA mit EDA. Die Probe ist chemisch nicht im Gleichgewicht. Bei kleinen Frequenzen sieht man ein Plateau, das mit $1/\nu^2$ zu hohen Frequenzen abfällt. Dies ist das typische Verhalten eines RC-Tiefpasses mit konstantem Widerstand und konstanter Kapazität. Das Verhalten ist von der Gleichstromleitfähigkeit dominiert.

bei kleinen Frequenzen und danach einen $\frac{1}{\nu^2}$ -Abfall wie erwartet. Dies ist das Verhalten einer Parallelschaltung von einem konstanten Widerstand und einer konstanten Kapazität. In diesem Regime ist das Verhalten der Probe durch die Gleichstromleitfähigkeit bestimmt. Außerdem ergibt sich für durchgehärtete Proben eine größere Rauschen der Rauschamplitude, was mit dem höheren Widerstand der Probe zusammenhängt. Bei einem höheren Widerstand spielen Erschütterungen der Probe eine größere Rolle (Mikrophon-Wirkung). Zusätzlich tritt ein weiterer Rauschbeitrag bei hohen Frequenzen auf, was sich durch eine kleinere Steigung beim Abfall von S_V zu hohen Frequenzen hin zeigt. Das ist bedingt durch die strukturelle Relaxation beim Glasübergang [12], der hier im Detail nicht weiter verfolgt werden soll. Rein visuell stimmen die S_V -Daten und die Permittivitäts-Daten für einen Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz sehr gut überein.

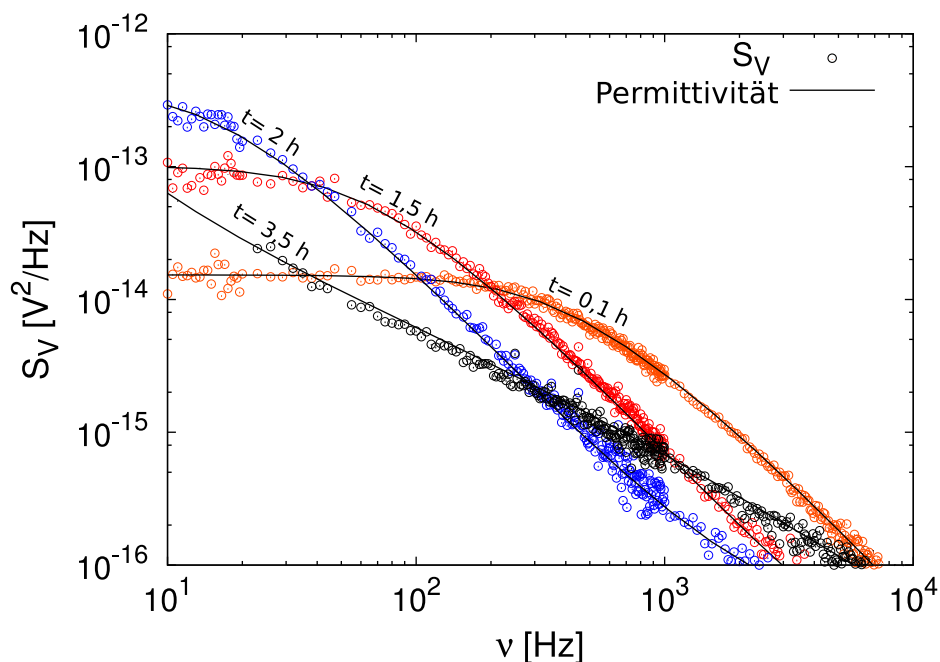


Abbildung 4.2: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die errechneten Daten aus den Messpunkten der Permittivitäts-Messung für unterschiedliche Zeiten t sind doppellogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die Probe mit EDA als Härter befand sich bei 293 K. Die Probe zeigt nach 0,1 bzw. 1,5 Stunden das leitwertdominierte RC-Verhalten, bei längeren Zeiten tritt ein zusätzlicher Prozess auf, was an einer kleineren Steigung bei großen Frequenzen sichtbar ist.

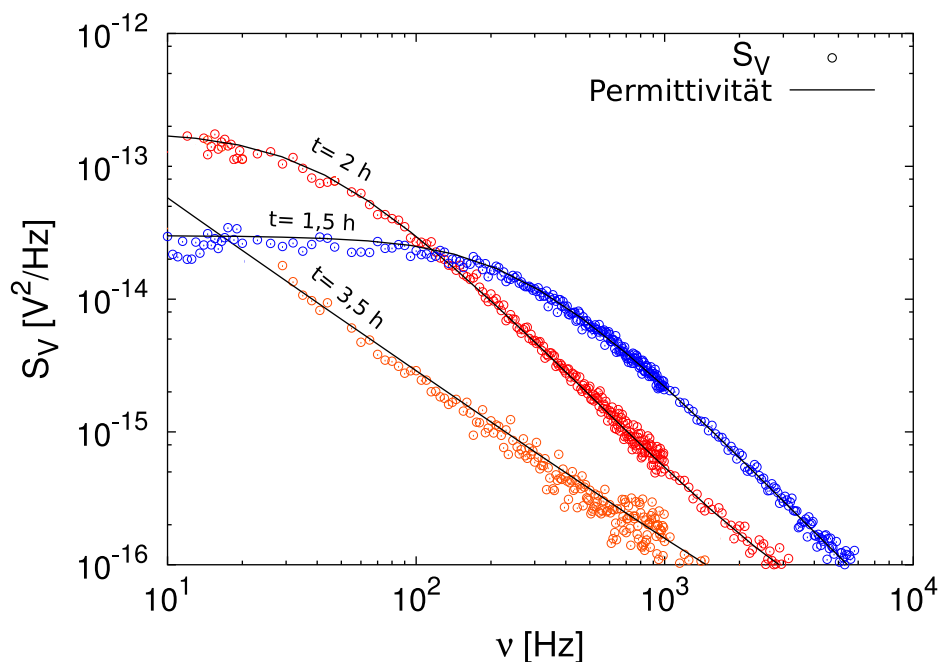


Abbildung 4.3: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die errechneten Daten aus der Permittivitäts-Messung für unterschiedliche Zeiten t sind doppellogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die Probe mit EDA wurde bei 298 K gehalten.

Es lässt sich experimentell bestätigen, dass sich die Probe nicht im Gleichgewicht befindet, da sich makroskopische Größen, wie z.B. der Realteil der Impedanz mit der Zeit ändern. Außerdem ergibt sich aus allen Messungen, dass der Polymerisationsprozess um so schneller abläuft je höher die Proben­temperatur ist. Die Eigen­erwärmung infolge der frei werdenden Reaktionswärme kann vernachlässigt werden, da der Probenhalter die Wärmekapazität völlig dominiert und zudem thermisch mit dem Wärmebad verbunden ist. Selbst bei einer ungünstigeren Geometrie beträgt die Eigen­erwärmung weniger als 0,2 K [23].

4.2 n-Butylamin – Spannungsruschen und Permittivität

Bei den Messungen mit BAM als Härter zeigt sich ein ganz ähnliches Verhalten. Auch hier lässt sich keine Verletzung des FDTs feststellen. Nach kurzen Polymerisationszeiten ist das Verhalten wieder durch die Gleichstromleitfähigkeit bestimmt. Nachdem die Polymerisation weit vorangeschritten ist, wird die strukturelle Relaxation des Glasübergangs [12] in unserem Frequenzfenster sichtbar. Abbildung 4.4 zeigt eine Probe bei 293 K zu unterschiedlichen Aushärtezeiten.

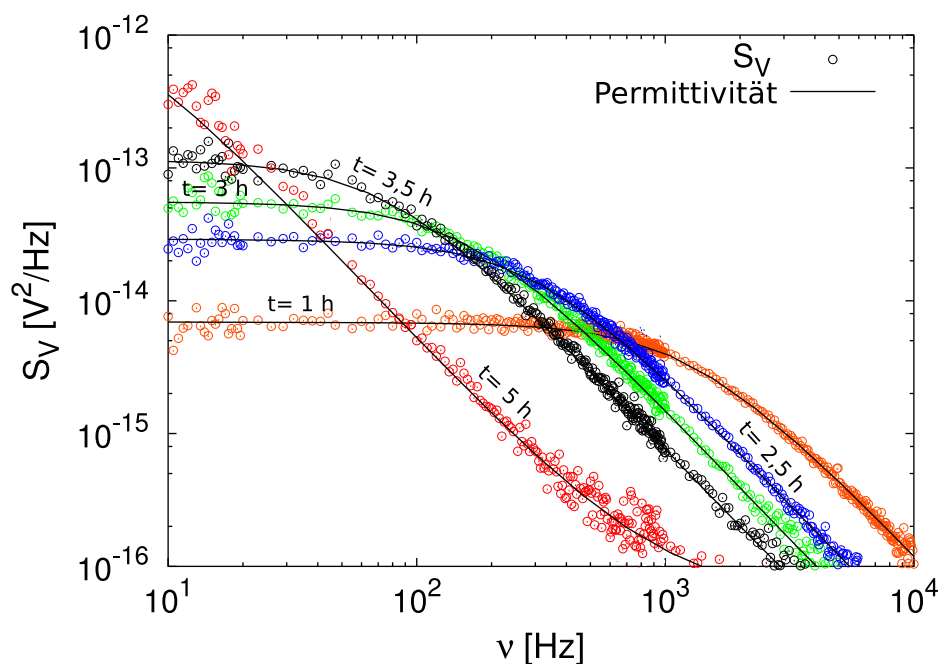


Abbildung 4.4: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die errechneten Daten aus der Permittivitäts-Messung für unterschiedliche Zeiten t doppellogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die Probe mit BAM als Härter wurde bei 293 K gehalten. Wie im Fall von EDA (Abb. 4.2) sieht man auch hier das Tiefpassverhalten und bei weit fortgeschrittener Polymerisation den Beitrag der strukturellen Relaxation ($t = 5$ h).

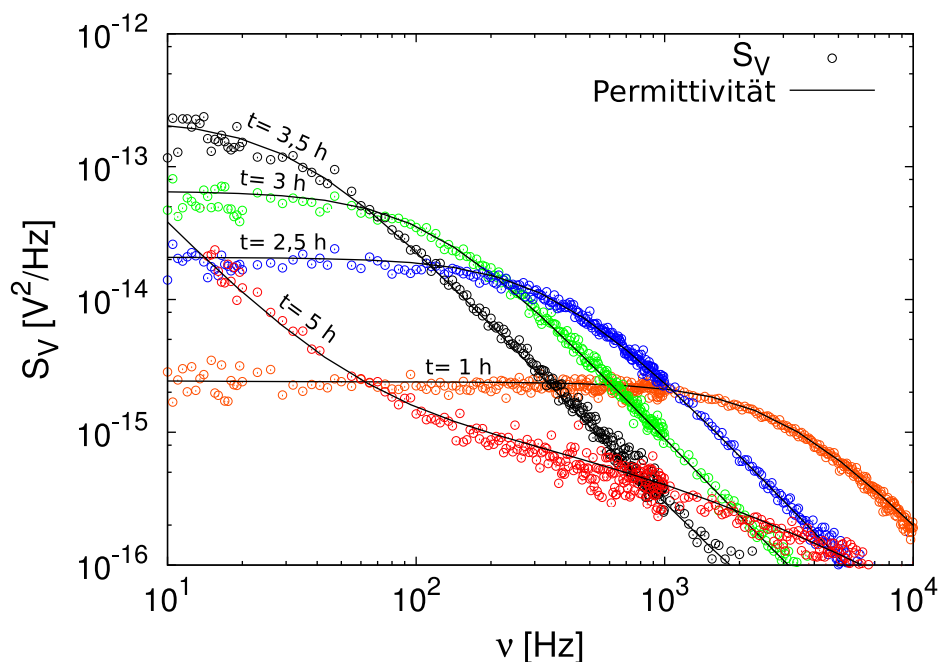


Abbildung 4.5: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die errechneten Daten aus der Permittivitäts-Messung für unterschiedliche Zeiten t doppellogarithmisch gegen die Frequenz ν aufgetragen. Als Härter wurde BAM verwendet. Die Temperatur der Probe betrug 298 K.

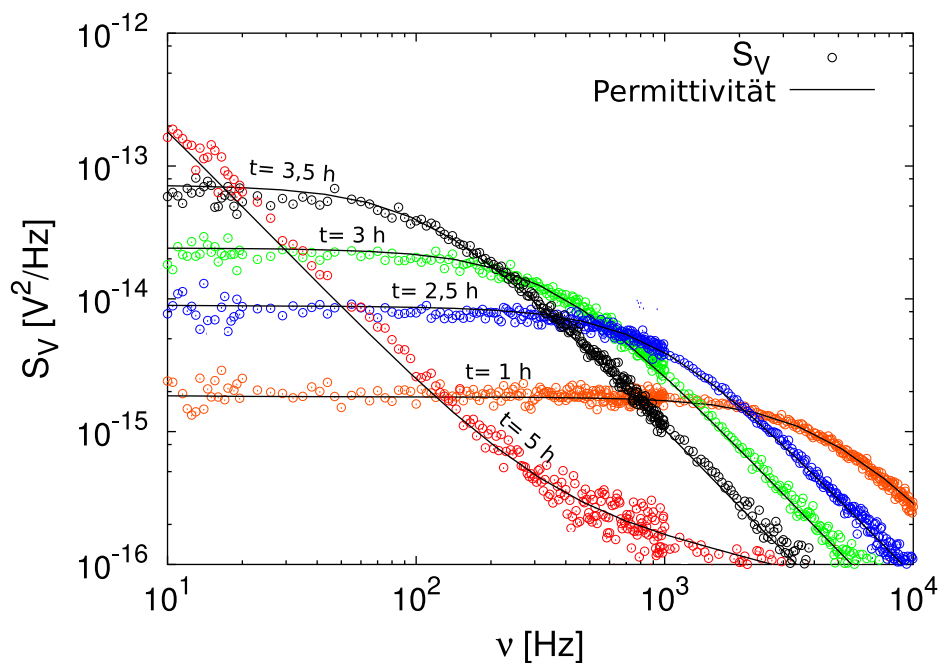


Abbildung 4.6: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die errechneten Daten aus der Permittivitäts-Messung für unterschiedliche Zeiten t doppellogarithmisch gegen die Frequenz ν aufgetragen. Als Härter wurde BAM verwendet. Die Temperatur wurde auf 303 K gehalten.

Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 geben die Daten bei 298 K und 303 K wieder. Auch hierbei ist wieder ersichtlich, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen wesentlich schneller abläuft, was aus der schnelleren Änderungen der Kurven geschlossen werden kann. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Daten sowohl bei 293 K als auch bei 303 K lässt sich davon ausgehen, dass die Zeit zwischen der Permittivitäts-Messung und der S_V -Messung im Vergleich zur Dauer des Polymerisationsprozesses kurz genug gewählt worden ist, um von einer fast zeitgleichen Auslese der Daten zu sprechen. Auch der Kurvenverlauf ist nahezu identisch. Die Berechnung der Daten verlief analog zur Berechnung aus Abschnitt 4.1.

4.3 Analyse der Daten – Effektive Temperatur

Abbildung 4.7 zeigt eine Probe mit BAM bei 295 K nach 1,5 Stunden Polymerisationszeit.

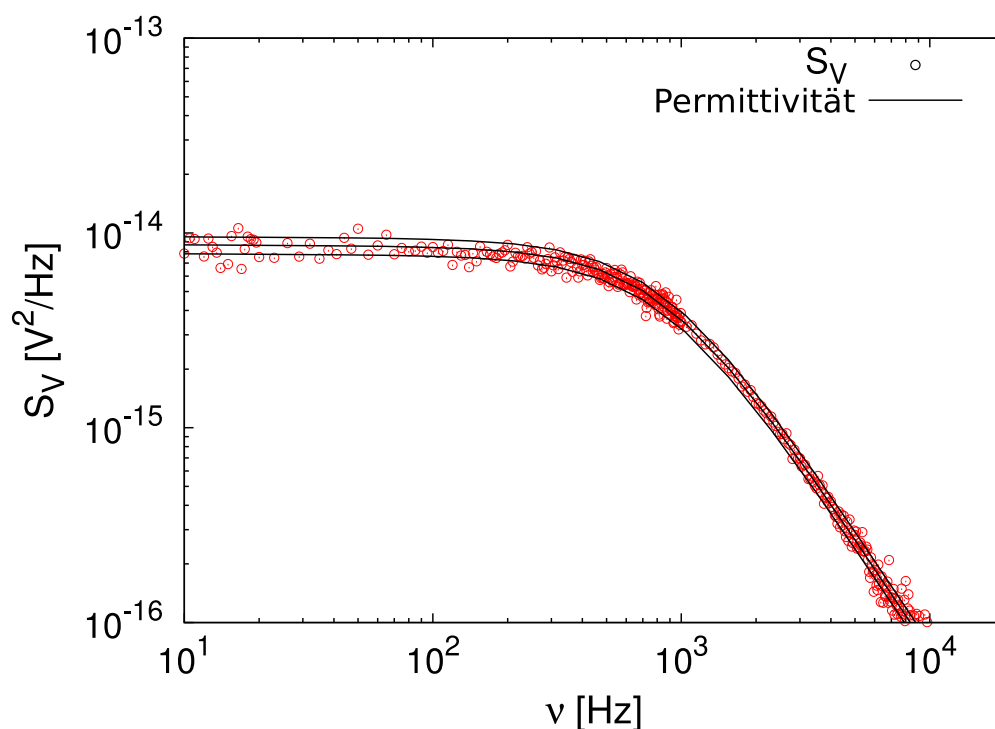


Abbildung 4.7: Spektrale Leistungsdichte der Spannungsrauschdaten S_V und die errechneten Daten aus der Permittivitäts-Messung nach ca. 1,5 Stunden doppellogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die mittlere der Permittivitäts-Kurven entspricht einer Temperatur von 295 K. Die beiden äußeren Kurven haben eine um 10% abweichende Temperatur.

Die mittlere Kurve zeigt das aus den Permittivitäts-Daten errechnete Rauschspektrum bei 295 K. Bei der oberen Kurve wurde eine Temperatur angenommen, die um 10% höher lag als die Badtemperatur, bei der unteren eine um 10% niedrigere Temperatur als die Badtemperatur. Es ist ersichtlich, dass die 295 K-Kurve dem gemessenen Rauschspektrum am besten gerecht wird. Dies legt nahe, dass das FDT nach dieser einfachen Betrachtung mindestens bis auf $\pm 10\%$ für diesen Frequenzbereich gültig ist.

Eine weitere Möglichkeit der Überprüfung des FDTs ist die Bestimmung einer effektive Temperatur oder Rauschtemperatur

$$T_{\text{eff}} = \frac{S_V}{4k_B \text{Re}\{Z\}} \quad (4.2)$$

der Probe. Diese sollte gleich der experimentellen Temperatur T_{exp} der Probe sein, falls das FDT gültig ist [18]. Zur Bestimmung von T_{eff} wird zunächst eine Fitkurve an die berechneten Permittivitäts-Daten angepasst, die den Verlauf möglichst genau wiedergibt. Anschließend wird die Fitkurve an den Frequenzpunkten der S_V -Daten ausgewertet und der Realteil der Impedanz an diesen Stellen nach Gleichung 3.8 ausgerechnet. Danach wird T_{eff} für alle Frequenzen nach Gleichung 4.2 berechnet. Die Daten werden dann über alle Frequenzen gemittelt und die Standardabweichung σ wird berechnet, wobei alle Punkte gleich gewichtet werden. Das Ganze wurde beispielhaft für eine Probe mit BAM und EDA bei jeweils 298 K zu unterschiedlichen Zeiten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Härter	Zeit [h]	T_{exp} [K]	\bar{T}_{eff} [K]	σ [K]
BAM	1,5	298	294	2
BAM	2,5	298	297	2
BAM	3,5	298	296	3
BAM	5,0	298	295	5
EDA	1,0	298	295	2
EDA	1,5	298	297	3

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Bestimmung der effektiven Temperatur einiger Proben, deren Fehler, sowie die experimentell bestimmte Temperatur. Die Absolutgenauigkeit der Badtemperatur beträgt rund 0,5 K.

Es zeigt sich, dass die erhaltenen Daten in einem 2σ -Bereich mit dem FDT übereinstimmen. Es fällt allerdings auf, dass die effektiven Temperaturen systematisch

etwas zu niedrig liegen, was z.B. durch einen ungenau bestimmten Verstärkungsfaktor der Verstärkerkette hervorgerufen werden könnte. Dafür spricht, dass auch bei der annähernd equilibrierten Probe nach 5 Stunden T_{eff} zu niedrig ist. Die Genauigkeit, mit der das dielektrische Spektrometer messen kann, liegt bei etwa 0,2%. Dieser Fehler setzt sich fort bei der Berechnung der spektralen Leistungsdichte, sodass auch diese auf 0,2% genau bekannt ist, was zu einer zusätzlichen Temperaturunsicherheit von T_{eff} von etwa 0,6 K führt. Weitere Messungen – insbesondere Kalibrationsmessungen – können hier Klarheit liefern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gültigkeit des Fluktuations-Dissipations-Theorems für ein Epoxidharz-Härter-System während der Polymerisation untersucht. Die Probe befindet sich dabei im chemischen Nichtgleichgewicht. Als Epoxidharz wurde das kommerziell erhältliche Epon 828 (auch DGEBA oder Bisphenol-A-diglycidylether) von Polysciences zusammen mit den Härtern n-Butylamin beziehungsweise Ethylendiamin benutzt. Dabei wurde, nachdem eine stöchiometrische Mischung angesetzt worden ist, jeweils nach etwa einer halben Stunde nacheinander das dielektrische Polarisationsrauschen und die dielektrische Permittivität gemessen. Zur Messung des Rauschens wurde ein Eigenbau-Spektrometer [21] benutzt, bei dem die Rauschdaten vor der Auswertung kreuzkorreliert worden sind, was die Rauschbeiträge der Nachverstärkerkette deutlich unterdrückt hat. Die dielektrische Permittivität wurde mit einem kommerziellen Spektrometer (Typ Alpha von Novocontrol) gemessen. Die Probe befand sich hierbei in einem Plattenkondensator. Die Badtemperatur war stabilisiert auf Werte im Bereich von 298 K mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 0,5 K und einer relativen Genauigkeit von 0,1 K.

Die Auswertung der Daten ergab, dass das FDT mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent im untersuchten Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz erfüllt ist. Dies steht im Einklang mit dem Onsager-Prinzip [16], wonach die spektrale Form des dielektrischen Rauschens durch die elektrische Filtercharakteristik, also der Impedanz der Probe, bestimmt ist. Die aus Rauschen und Permittivität errechnete Rauschtemperatur der Probe stimmte im 2σ -Bereich mit der Badtemperatur überein.

Ein grundsätzliches Problem bei Messungen dieser Art ist, dass Rauschen und Permittivität nicht zeitgleich gemessen werden können. Damit gilt der strenge Vergleich beider Messgrößen nur näherungsweise, da die Probe natürlich auch während der Messungen weiter polymerisiert. Abhilfe schaffen könnten Messungen an verschiedenen Proben, allerdings nach gleichen Polymerisationszeiten. Der Nachteil dabei ist, dass die Proben nicht völlig gleich sind hinsichtlich des Mischungsverhältnisses, Luftblasen in der Probe durch das Vermengen, Mischzeit oder nicht völlig gleicher Anfangstemperatur der Edukte. Grundsätzlich problematisch war das Vorgehen allerdings nicht. Eine a posteriori Rechtfertigung ist folgende Beobachtung: Bei beispielsweise 303 K wurde keine sichtbare Abweichung der Polarisationsfluktuationsdaten von den Permittivitätsdaten festgestellt. Somit war bei dieser Temperatur

die Messdauer kurz genug um als quasistatisch zu gelten. Damit ist dies insbesondere für alle tieferen Temperaturen erfüllt, da bei diesen die Polymerisation noch langsamer abläuft, die Messdauer pro Spektrum aber gleich bleibt.

Neben den Polarisationsfluktuationen, die hier hochohmig als Spannungsfluktuationen gemessen wurden, können auch niederohmig ausgelesenen Stromfluktuationen gemessen werden. Für die spektrale Leistungsdichte der Stromfluktuationen gilt:

$$S_I = \frac{4k_B T}{R} \quad (5.1)$$

Hierbei ist R der elektrische Widerstand der Probe. Diese Messung ist unabhängig von eventuellen parallelen Parasitärkapazitäten, allerdings hinsichtlich der Bandbreite bei Nutzung der üblichen Transimpedanzverstärker [24] etwas eingeschränkter.

Das untersuchte System war ein Zweikomponentensystem. Es ist auch denkbar, eine lichtinduzierte Polymerisation zu betrachten (z.B. UV-härtender Kunststoff). Dieses System ist was die Probenpräparation anbelangt deutlich einfacher zu handhaben. Beispielsweise fällt das Verrühren von Harz und Härter gänzlich weg, was die Problematik der Lufteinschlüsse löst. Die Probe könnte im Experiment eingebaut zum chemischen Reagieren getriggert werden.

Um die Gültigkeit des FDTs bei Nichtgleichgewichtssystemen zu untersuchen, bieten sich zudem andere Stoffklassen an. So könnte man beispielsweise auch das Kristallisieren einer Probe - sofern dieser Vorgang deutlich langsamer abläuft als die Messung eines Spektrums selbst - herangezogen werden. Jedenfalls eröffnen diese Art von Messungen fundamentale und spannende Einblicke in die Natur von Nichtgleichgewichtssystemen.

Literaturverzeichnis

- [1] Herbert B. Callen and Theodore A. Welton. Irreversibility and generalized noise. *Phys. Rev.*, **83**:34–40, 1951.
- [2] H. Oukris and N. E. Israeloff. Nanoscale non-equilibrium dynamics and the fluctuation-dissipation relation in an ageing polymer glass. *Nature Physics*, 6:135–138, 2009.
- [3] T. S. Grigera and N. E. Israeloff. Observation of fluctuation-dissipation-theorem violations in a structural glass. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5038–5041, 1999.
- [4] K. S. Sinnathamby, H. Oukris, and N. E. Israeloff. Local polarization fluctuations in an aging glass. *Phys. Rev. Lett.*, 95:067205–1, 2005.
- [5] Robert L. Leheny and Sidney Nagel. Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, 57:5154–5162, 1998.
- [6] L. Buisson, L. Bellon, and S. Ciliberto. Intermittency in ageing. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S1163–S1179, 2003.
- [7] Donald F. Rohr and Michael T. Klein. Modeling diffusion and reaction in epoxy-amine linear polymerisation kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**:1361–1366, 1988.
- [8] S.C. Santucci, S. Corezzi, and D. Fioretto. Glass transition of an epoxy resin – a wideband dielectric investigation. *IEEE*, **8**:373–376, 2001.
- [9] G. Levita, A. Livi, P.A. Rolla, and G. Gallone. Time evolution of dielectric parameters during the crosslinking of epoxy resins. *Polym. Adv. Tech.*, **7**:873–878, 1996.
- [10] E. Butta, A. Livi, G. Levita, and P.A. Rolla. Dielectric analysis of an epoxy resin during cross-linking. *Polym. Sci.*, **33**:2253–2261, 1995.
- [11] G. Giuseppe, S. Capaccioli, G. Levita, P. A. Rolla, and S. Corezzi. Dielectric analysis of the linear polymerization of an epoxy resin. *Polym. Int.*, **50**:545–551, 2001.
- [12] S. Corezzi, D. Fioretto, R. Casalini, and P. A. Rolla. Glass transition of an epoxy resin induced by temperature, pressure and chemical conversion: a rationale based on configurational entropy. *J. Non-Cryst. Sol.*, **307–310**:281–287, 2002.
- [13] K. Dusek and M. Bleha. Curing of epoxide resins: Model reactions of curing

with amines. *Polym. Chem. Ed.*, **15**:2393–2400, 1977.

- [14] F. Kremer and A. Schönhalz [Hrsg.]. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, Heidelberg, 2003.
- [15] Robert Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Phil. Mag.*, **4**:161–173, 1828.
- [16] R. Müller. *Rauschen*. Springer, 1990.
- [17] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Phys. Rev.*, **32**:110–113, 1928.
- [18] Leticia F. Cugliandolo, Jorge Kurchan, and Luca Peliti. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Phys. Rev. E*, **55**:3898–3914, 1997.
- [19] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, **37**:405–426, 1931.
- [20] Burr-Brown. *Datenblatt INA116*.
- [21] Jens Schindele. Dielektrische Polarisationsfluktuationen von organischen Glasbildnern, 2009. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- [22] J. Schindele, A. Reiser, and C. Enss. Fluctuation-dissipation theorem in liquid and glassy glycerol: Frequency-dependent dielectric permittivity and dielectric polarization fluctuation measurements. *Phys. Rev. Lett.*, **107**:0957011–0957015, 2011.
- [23] E. Tombari and G. P. Johari. Dielectric relaxation spectroscopy of reaction-controlled slowing of molecular diffusion in liquids. *J. Chem. Phys.*, **97**:6677–6686, 1992.
- [24] Sandra Jenewein. Dielektrisches Polarisationsrauschen am Glasübergang, 2008. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.

Danksagung

Zum Schluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn PROF. DR. CHRISTIAN ENSS danke ich für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe eine solche Arbeit schreiben zu dürfen. DR. ANDREAS REISER danke ich für die umfassende und allgegenwärtige Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie für seine Motivation auch mal über den Teller- rand des eigenen Experimentes zu schauen. Weiterhin danke ich allen MITGLIEDERN von F3 und F4, die stets ein offenes Ohr bei Fragen oder Problemen hatten.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 6. Mai 2012

.....

(Clemens Hassel)