

**Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit in Physik
erstellt von

Aljoscha Auer
geboren in Heidelberg, Baden-Württemberg

August 2016

Dielektrische Relaxationsspektroskopie und
thermisch stimulierte Depolarisation an den
Polymergläsern Polyvinylacetat und
Polyvinylchlorid

Diese Arbeit wurde von Aljoscha Auer am
Kirchhoff Institut für Physik
unter Betreuung von
Herrn Prof. Dr. Christian Enss
ausgeführt

Dielektrische Relaxationsspektroskopie und thermisch stimulierte Depolarisation an den Polymergläsern Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid

In der vorliegenden Arbeit wurde die dielektrische Funktion von Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat im Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 10^5 Hz bei Temperaturen von 80 K bis 350 K untersucht. Die Messungen erfolgten mittels Impedanzmessungen an einem Plattenkondensator, bei dem die Probe als Dielektrikum diente. Zusätzlich wurden Messungen von Depolarisationsströmen durchgeführt. Der Verlauf der dielektrischen Funktion ließ für die untersuchten Polymere die erwarteten Sekundärprozesse bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur erkennen. Für Polyvinylchlorid konnte ein zusätzliches Maximum im Imaginärteil der dielektrischen Funktion als sogenannte *shoulder transition* identifiziert werden. Mithilfe der Beschreibung nach Arrhenius konnten die Aktivierungsenergien der Sekundärprozesse zu $E_{A_1}=(0,63\pm 0,01)$ eV, $E_{A_2}=(1,26\pm 0,01)$ eV für Polyvinylchlorid und $E_A=(0,48\pm 0,02)$ eV für Polyvinylacetat bestimmt werden. Durch die Methode der thermisch stimulierten Depolarisationsströme konnte die beobachtete Temperaturabhängigkeit des primären Relaxationsprozesses bestätigt werden.

Dielectric relaxation spectroscopy and thermally stimulated depolarization current measurements of polymer glasses polyvinyl acetate and polyvinyl chloride

In this thesis measurements of the dielectric function in the frequency range from 10^{-2} Hz to 10^5 Hz at temperatures between 80 K and 350 K were carried out. For this purpose, the impedance of a plate capacitor was measured, where the polymer glasses served as the dielectric between the plates. In addition depolarization measurements were conducted. The dielectric function of both materials displayed the expected secondary relaxation processes at temperatures below the glass transition temperature. For polyvinyl chloride the dielectric function indicated an additional relaxation process identified as a so called *shoulder transition*. Using the Arrhenius law, activation energies for secondary relaxation processes could be determined to $E_{A_1}=(0,63\pm 0,01)$ eV, $E_{A_2}=(1,26\pm 0,01)$ eV for polyvinyl chloride and $E_A=(0,48\pm 0,02)$ eV for polyvinyl acetate. Using the method of thermally stimulated depolarization currents the observed temperature dependence of the primary relaxation process could be confirmed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Glasbildung	3
2.2	Glasstruktur	4
2.3	Modell der Energiehyperfläche	7
2.4	Relaxationsprozesse	8
2.5	Dielektrische Spektroskopie	9
2.5.1	Dielektrische Funktion	10
2.5.2	Debye'scher Relaxator	11
2.5.3	Nicht-Debye'scher Relaxator	12
2.6	Thermisch stimulierte Depolarisationsströme	13
3	Experimenteller Aufbau	15
3.1	Aufbau des Kryostaten	15
3.2	Dielektrische Messung	18
3.3	Depolarisationsmessungen	19
3.4	Proben	21
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Ergebnisse für Polyvinylacetat	23
4.1.1	Dielektrische Spektroskopie an Polyvinylacetat	23
4.1.2	TSDC-Messung an Polyvinylacetat	29
4.2	Ergebnisse für Polyvinylchlorid	30
4.2.1	Dielektrische Spektroskopie an Polyvinylchlorid	30

4.2.2 TSDC-Messung an Polyvinylchlorid	35
5 Zusammenfassung und Ausblick	37
Literaturverzeichnis	39

1. Einleitung

Die Festkörperphysik unterscheidet im Allgemeinen zwischen zwei Gruppen von Festkörpern, den amorphen und den kristallinen. Die Struktur von Kristallen ist vollständig periodisch und sie besitzen somit eine perfekte Translationssymmetrie. Auf dieser Basis gelang es P. Debye 1912 in seinen *Theorien zur spezifischen Wärme* [Deb12], grundlegende Eigenschaften von Kristallen in guter Näherung zu beschreiben.

Bei amorphen Festkörpern, im folgenden Gläser genannt, ist die Beschreibung aufgrund fehlender Periodizität deutlich komplizierter. In einem Glas sind Bindungslängen und -winkel statistischer Natur und es kann keine Fernordnung auftreten. Dadurch ergeben sich einige fundamentale Unterschiede zu Kristallen. So wurde für das Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme ein von Kristallen verschiedenes Verhalten beobachtet [Zel71]. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass dieses grundsätzliche Tieftemperaturverhalten von der chemischen Zusammensetzung nahezu unabhängig zu sein scheint, man sprach von *universellen* Glaseigenschaften [Poh02]. Lediglich bei Absolutwerten treten Unterschiede auf. Aber auch bei höheren Temperaturen zeigen sich signifikante Unterschiede. Betrachtet man beispielsweise den Schmelzpunkt von Kristallen, so befindet sich dieser bei einer genau definierten Temperatur. Bei Gläsern ist dies nicht der Fall, dort findet der Übergang zwischen Glas und Schmelze über einen breiten Temperaturbereich statt.

Hinsichtlich der Konfiguration gibt es bei Gläsern ebenfalls viele Möglichkeiten. Es gibt Mehrkomponentengläser, metallische Gläser, Polymergläser und dergleichen mehr. So vielfältig ihre auftretenden Formen sind, so zahlreich sind auch ihre Anwendungsmöglichkeiten. Aus dem Alltagsgebrauch sind Gläser mittlerweile nicht mehr wegzudenken, was es umso interessanter macht, sie noch eingehender zu erforschen. In dieser Arbeit wird der Fokus auf Polymergläser gelegt, welche zu den Standardkunststoffen der täglichen Verwendung zählen: Polyvinylacetat (PVAc) und Polyvinylchlorid (PVC). PVAc findet unter anderem Anwendung als Kaumasse, Klebstoff und Beschichtung, Polyvinylchlorid als Isolationsmaterial, sowie zur Herstellung von Rohren oder Fußböden.

PVAc und PVC werden derzeit als Prototypen von Polymergläsern in dielektrischen Messungen bei ultratiefen Temperaturen und verschiedenen Frequenzen untersucht¹, was es erforderlich macht, die Proben auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen zu charakterisieren. In dieser Arbeit umfasst das den Bereich von etwa 80 K bis 350 K.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, auftretende Relaxationsprozesse bei hohen Tempe-

¹Siehe dazu die Bachelor- und Masterarbeiten: [Fre16], [Haa16], [Sch16], [Sin16].

raturen zu untersuchen, typische Zeitskalen und Energien zu vermessen, sowie die experimentelle Methode der thermisch stimulierten Depolarisationsströme zu implementieren.

Die Arbeit spaltet sich dafür in fünf Kapitel auf. Nachfolgendes Kapitel stellt die physikalischen Grundlagen dar und gibt einen Einblick in die Struktur der amorphen Festkörper. Das dritte Kapitel stellt den experimentellen Aufbau sowie verwendete Messmethoden und -geräte vor. Das vierte Kapitel enthält die aufgenommenen Messdaten sowie deren Auswertung und Diskussion. Das letzte Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Arbeit und gibt einen Ausblick auf mögliche nachfolgende Projekte.

2. Physikalische Grundlagen

In den ersten vier Abschnitten der physikalischen Grundlagen soll auf die grundsätzlichen Eigenschaften von Gläsern eingegangen werden. Der Fokus liegt dabei zunächst auf der Glasbildung sowie der mikroskopischen Struktur von Gläsern. Um eine alternative Beschreibung zu erlauben, wird die von Goldstein vorgeschlagene Energiehyperfläche [Gol69] eingeführt. Zusätzlich werden verschiedene Relaxationsprozesse innerhalb amorpher Festkörper vorgestellt.

In den letzten zwei Abschnitten sollen die verwendeten Messmethoden erläutert und typische Messgrößen vorgestellt werden.

2.1 Glasbildung

Kühlt man eine Schmelze ab, so wird diese im Allgemeinen bei einer für sie charakteristischen Temperatur zu einem Festkörper. Neben der Komposition spielt die Abkühlrate eine entscheidende Bedeutung dabei, inwieweit aus der Schmelze ein kristalliner oder ein amorpher Festkörper wird [Hun14]. Eine anschauliche Darstellung bietet ein Volumen-Temperatur-Diagramm (V - T -Diagramm). Abbildung 2.1 repräsentiert eine nicht spezifizierte Schmelze mit charakteristischem Verhalten bei verschiedenen Abkühlraten. Zu sehen in der Abbildung sind die Glasübergangstemperaturen T_g, T'_g sowie die Schmelztemperatur T_m .

Ist die Abkühlrate hinreichend klein, so bildet sich aus der Schmelze ein Kristall, was meist zu einer Volumenabnahme führt. Dieses Verhalten beschreibt einen Phasenübergang, bei dem sich die einzelnen Atome zu einer gleichmäßigen und translationsinvarianten Struktur anordnen. Diese besitzt dabei gleichzeitig eine Nah- und eine Fernordnung. Der Kristall entspricht daher dem energetischen Grundzustand des Festkörpers. Wird die Kühlrate größer gewählt, so ist es möglich, den Schmelzpunkt zu unterschreiten, ohne dass sich ein kristalliner Feststoff ausbildet. Die einzelnen Atome können sich nicht in eben beschriebener Form anordnen, da entsprechende Prozesse bei niedrigeren Temperaturen langsamer ablaufen und zusätzlich weniger Energie zum Überwinden von Energiebarrieren zur Verfügung steht. Bei tieferen Temperaturen, die meist etwa $2/3$ der Schmelztemperatur entsprechen, beginnt die Glasbildung. Bei diesen Glasübergangstemperaturen (T_g, T'_g) erstarrt die Schmelze allmählich und es bildet sich eine amorphe Struktur, die zwar noch eine Nahordnung, jedoch keine Fernordnung mehr besitzt. Auf diese Struktur soll allerdings erst in Abschnitt 2.2 eingegangen werden.

Aus Abbildung 2.1 geht außerdem hervor, dass der resultierende Festkörper eine

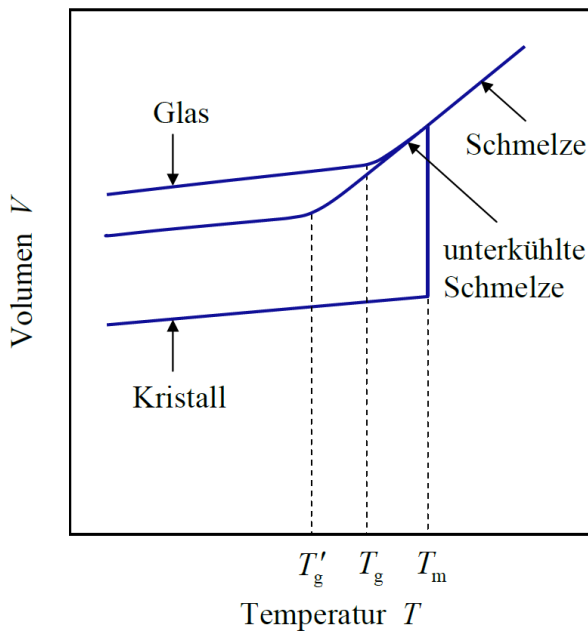


Abbildung 2.1: $V - T$ -Diagramm für das Verhalten einer Schmelze bei verschiedenen Abkühlraten. Erkennbar ist der Unterschied zwischen Schmelztemperatur und Glaskemperatur, sowie die Volumina bei verschiedenen Kühlraten [Hun14].

Dichte besitzt, die von der Kühlrate abhängt. Je größer letztere gewählt ist, desto geringer fällt die Dichte aus, da der kristalline Anteil kleiner wird. Die zur Glasbildung benötigten Kühlraten sind dabei stark materialabhängig. Bei guten Glasbildnern wie SiO_2 reichen schon Kühlraten von 10^{-6} K/s aus, während andere, schlechtere Glasbildner wie CuZr Kühlraten von 10^5 K/s [Hun14] benötigen.

Da der Übergang von Schmelze zu Glas kontinuierlich stattfindet, wurde zur besseren Vergleichbarkeit eine im Grunde willkürlich gewählte Definition getätigt, ab wann man eine unterkühlte Schmelze als Glas bezeichnet [Vog83]. Nach dieser Definition spricht man von einem Glas, wenn die Viskosität einen Wert von etwa $\eta = 10^{12}$ Pa s erreicht.

2.2 Glasstruktur

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, besitzen Gläser keine Fernordnung, wohl aber eine Nahordnung, wie sich aus Röntgenbeugungsexperimenten erkennen lässt [Vog83]. Die Nahordnung resultiert aus den chemischen Bindungen der einzelnen Atome mit ihren Nachbarn. Bei Polymergläsern sind diese durch die Struktur des Monomers gegeben, bei Silikatgläsern durch kovalente Bindungen innerhalb und zwischen einzelnen Bausteinen. Während beim Kristall alle Bindungswinkel und Bindungslängen periodisch identisch sind, sind diese im Glas statistisch verteilt und die Fernordnung geht verloren.

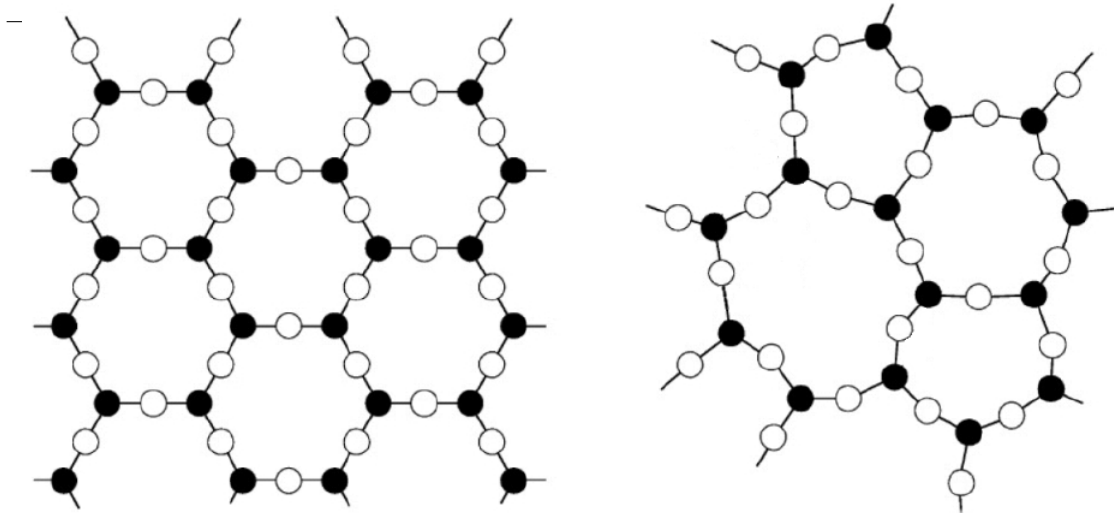


Abbildung 2.2: Zweidimensionale, schematische Darstellung der Kristall- (links) und Glasstruktur (rechts), nach [Zac32] und [Ens05].

Abbildung 2.2 zeigt den Vergleich der kristallinen und amorphen Modifikation eines Feststoffes der Summenformel AB_2 . Das heißt auf jedes Atom der Sorte A (schwarz) kommen zwei Atome der Sorte B (weiß). Zu sehen ist ein Querschnitt durch einen Festkörper, sodass bei dieser Betrachtung jedes schwarze Atom chemisch an drei weiße Atome bindet und jedes weiße wiederum an zwei schwarze. Während bei der Kristallstruktur eben beschriebene Periodizität gut sichtbar ist, verhindert die statistische Natur der Bindungslängen und -winkel des Glases das Auftreten einer solchen. Es ist demnach nicht möglich im Glas, im Gegensatz zum Kristall, genaue Aussagen zur Position der Atome zu treffen. Dadurch gehen Informationen über die Atomstruktur verloren. Es ist allerdings möglich, eine ortsabhängige Teilchenzahldichte $n(\vec{r})$ anzugeben, die ein statistisches Maß darstellt. Die Teilchenzahldichte $n(\vec{r})$ gibt an, wieviele Atome sich in einem Volumenelement dV am Ort \vec{r} befinden. Durch Angabe des Mittelwerts n_0 mit

$$n_0 = \langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{N}{V}, \quad (2.1)$$

wobei N für die Teilchenzahl und V für das Probenvolumen steht, sind erste Rückschlüsse möglich. Es lässt sich feststellen, dass mittlere Teilchen- und Massendichten von Gläsern typischerweise um 1-10% kleiner sind als in der kristallinen Modifikation [Hun14].

Weitere Informationen über die lokale Anordnung der Atome lassen sich aus der Paar-korrelationsfunktion gewinnen. Unter der Annahme, dass der untersuchte Festkörper aus einer Atomsorte besteht, spiegelt die Paar-korrelationsfunktion die Wahrscheinlichkeit am Ort \vec{r}_2 ein Atom zu finden, wenn sich am Ort \vec{r}_1 bereits ein Atom befindet,

wider. Formal lässt sich dies über Erwartungswerte ausdrücken

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{n_0^2} \langle n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \rangle . \quad (2.2)$$

Die mittlere Teilchenzahldichte dient dabei der Normierung auf eins. Weiterhin muss die Wahrscheinlichkeit, am Ort \vec{r}_1 ein Teilchen anzutreffen, verschwinden, da sich an diesem Ort ja bereits ein Teilchen befindet und zwei Teilchen am selben Ort physikalisch verboten sind.

Unter der Annahme der Homogenität und Isotropie lässt sich die Paarkorrelationsfunktion auf den Abstand $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ reduzieren. Sie beschreibt demnach die Teilchendichte, die im Abstand $|\vec{r}| = r$ von dem Bezugsatom zu finden ist

$$g(r) = \frac{n(r)}{n_0} . \quad (2.3)$$

Sei beispielhaft eine lineare Kette betrachtet, auf der sich N Kugeln des Durchmessers d über eine Strecke der Länge L zufällig verteilt befinden, so lässt sich ein Parameter l definieren, der die mittlere Entfernung zwischen den Kugeln angibt

$$l = \frac{L - Nd}{N} . \quad (2.4)$$

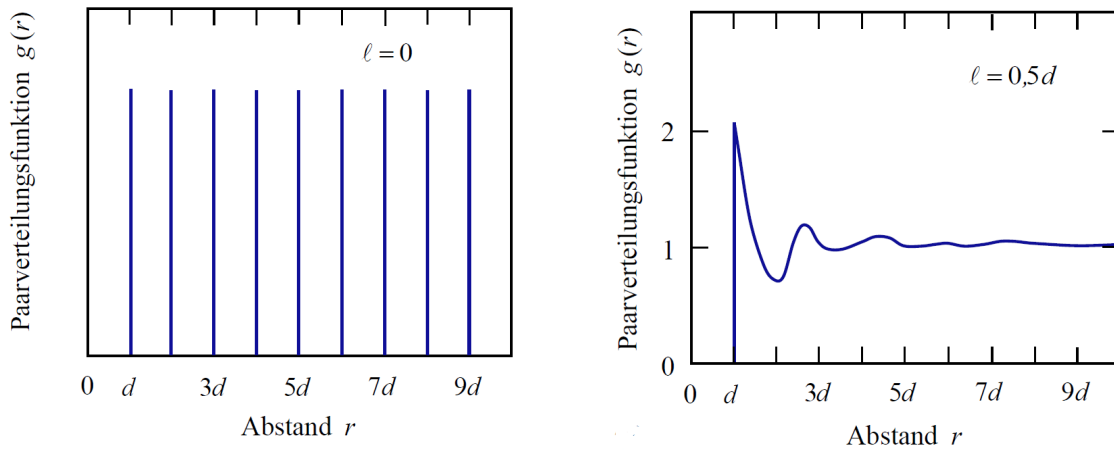


Abbildung 2.3: Darstellung der eindimensionalen Paarkorrelationsfunktion für einen idealen Kristall (links) und ein Modellglas (rechts). Entnommen aus [Hun14].

Im Falle von $l \rightarrow 0$ liegen die Kugeln dicht gepackt nebeneinander. Sie besitzen daher eine feste Positionszuweisung und erscheinen in $g(r)$ als Deltafunktionen, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Im Falle $l > 0$ treten Maxima bei kleineren Abständen r auf, während die Funktion für größere Werte aufgrund der Mittelung vieler möglicher Konfigurationen gegen eins tendiert. Eine mögliche Interpretation dieser Form ist eine

amorphe Substanz mit einer bestimmten Nahordnung. Durch Beugungsexperimente ist festzustellen, dass sich die Resultate für Gläser und Flüssigkeiten im Wesentlichen nur durch die Ausprägung der Maxima unterscheiden, wie Abbildung 2.4 zeigt. Dieses Verhalten stützt das Modell der Betrachtung eines Glases als erstarrte Schmelze.

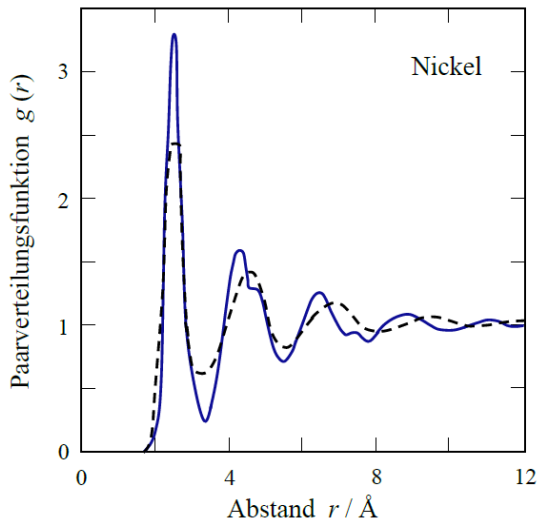


Abbildung 2.4: Vergleich der Paarverteilungsfunktion eines Glases mit der einer Flüssigkeit. Das Glas wird dabei durch die durchgezogene Linie repräsentiert, während die Flüssigkeit gestrichelt eingezeichnet ist. Erkennbar sind die klareren Maxima beim Glas, bei ansonsten sehr ähnlichem Verlauf. Entnommen aus [Hun14].

2.3 Modell der Energiehyperfläche

Eine alternative Betrachtungsweise der mikroskopischen Situation in Gläsern bietet das Energielandschaftsmodell von Goldstein [Gol69]. Dabei wird eine Energiehyperfläche eingeführt, welche einer Auftragung der potentiellen Energie als Funktion von $3N$ Atomkoordinaten in einem $(3N + 1)$ -dimensionalen Raum entspricht. Hierbei steht N für die Anzahl an Atomen. In dieser Darstellung bewegt sich das System als Punkt auf der Energiehyperfläche mit $3N$ -dimensionaler, temperaturabhängiger Geschwindigkeit. Da die potentielle Energie nicht von der Temperatur abhängt, befindet sich das System bei tieferen Temperaturen meist in der Nähe eines Minimums. Man kann die Fläche daher näherungsweise als zusammengesetzt aus vielen harmonischen Minima unterschiedlicher Tiefe ansehen. Wenn sich das System in einem Minimum befindet, benötigt es eine Anregungsenergie, damit ein Übergang in ein benachbartes Minimum möglich ist. Bei höheren Temperaturen besitzt das System eine höhere thermische Energie und Übergänge werden wahrscheinlicher.

Betrachtet man Abbildung 2.5 so ist vorstellbar, dass fraktalartig auf die dort ersichtliche Struktur noch eine Substruktur mit niedrigen Energiebarrieren aufgeprägt ist. Diese ermöglicht auch Übergänge bei geringen Energien, also niedrigen Temperaturen, während das System bereits in einem tiefen, übergeordneten Minimum gefangen ist.

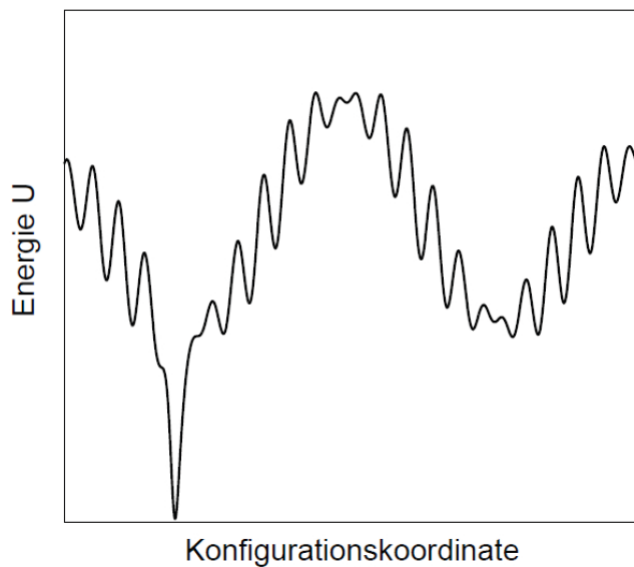


Abbildung 2.5: Darstellung einer möglichen Energiehyperfläche nach Goldstein für eine Dimension. Das System bewegt sich als Punkt auf der Kurve. Ersichtlich ist die aufgeprägte Substruktur, die Übergänge bei niedrigen Temperaturen ermöglicht [Gol69][Rei05].

2.4 Relaxationsprozesse

Relaxation im Allgemeinen beschreibt die Rückkehr eines aus der Gleichgewichtslage ausgelenkten Systems in eben jene. Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln erwähnt, ist der Kristall die energetisch günstigste Anordnung eines Festkörpers. Folglich ist der amorphe Zustand instabil und das Glas, bzw. einzelne Areale, können in energetisch günstigere Modifikationen relaxieren. Betrachtet man das Glas nun als Punkt auf der Energiehyperfläche, so lässt sich leicht erkennen, dass zur Relaxation zunächst eine Energiebarriere überwunden werden muss. Allgemein kann dies auf zwei Arten geschehen. Das System hat die Möglichkeit durch die Energiebarriere zu tunneln oder, sofern es hinreichend energiereich ist, sich über die Barriere hinweg zu bewegen. Im Rahmen dieser Bachelorarbeit werden allerdings nur Temperaturen betrachtet, bei denen thermisch aktivierte Übergänge relevant sind. Arrhenius bezeichnete diese im letzteren Fall mindestens benötigte Energie allgemein als Aktivierungsenergie [Arr89] und stellte daraus eine Gleichung für die Kinetik dieses Prozesses auf

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet E_A die Aktivierungsenergie, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und k_0 einen konstanten Vorfaktor, k ist eine für die Geschwindigkeit des ablaufenden Prozesses charakteristische Größe, beispielsweise die Relaxationsfrequenz. Die Arrhenius-Gleichung findet vielfältige Anwendungsgebiete, insbesondere in der Chemie, kann sich aber auch zur physikalischen Beschreibung von Relaxationsprozessen eignen. Trägt man für einen solchen Prozess $\log(k)$ über der reziproken Temperatur $1/T$ auf, so ergibt sich eine Gerade aus deren Steigung sich die Aktivie-

rungsenergie bestimmen lässt. In Abbildung 2.6 ist dies exemplarisch dargestellt.

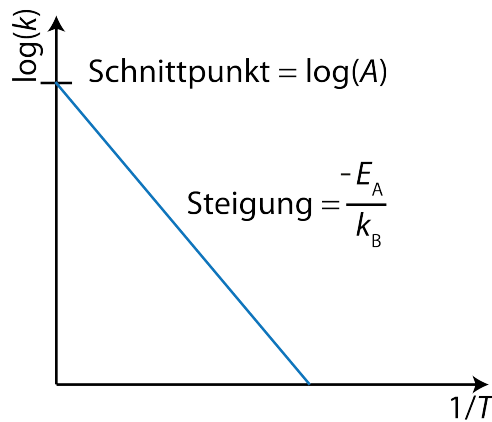


Abbildung 2.6: Darstellung eines Arrhenius-Graphen. Aufgetragen ist der Logarithmus der Prozessgeschwindigkeit über der reziproken Temperatur. Aus dem Graphen lassen sich die Parameter der Arrhenius-Gleichung direkt bestimmen.

Eine universelle Eigenschaft von Polymeren ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse. Seien A und B temperaturabhängige Parameter, so gilt für die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$

$$\langle \tau \rangle = A \exp \left(\frac{B}{T - T_{\text{VFT}}} \right). \quad (2.6)$$

Diese empirische Formel wurde von Vogel, Fulcher und Tamman vorgeschlagen, wobei T_{VFT} , die sogenannte Vogel-Temperatur, etwa 50 K unter der Glasübergangstemperatur liegt. Diese Formel stellt eine Erweiterung der Arrhenius-Gleichung dar, um bestimmte Prozesse, wie den Glasübergang, besser beschreiben zu können.

In einem Glas können verschiedene Relaxationsprozesse ablaufen, wobei deren Benennung nach dem griechischen Alphabet erfolgt. Den primären Relaxationsprozess bezeichnet man als α -Prozess, weitere als β -, γ -, ... Prozesse. Der α -Prozess beschreibt die strukturelle Relaxation und damit den Glasübergang. Der β -Prozess beschreibt beispielsweise Bewegungen einer Polymerkette, Drehungen der Seitenarme oder Ausrichtung von Dipolen. Die Nomenklatur in der Literatur ist nicht eindeutig, weshalb hier verwendete Bezeichnungen von anderen Quellen abweichen können. Die meisten Autoren ordnen beobachtete Prozesse mit abnehmender Temperatur alphabetisch, sodass der α -Prozess diejenige Relaxation ist, die bei der höchsten Temperatur einsetzt, wie es auch in dieser Arbeit getan wird. Weitere Prozesse werden mit den alphabetisch nachfolgenden Buchstaben benannt.

2.5 Dielektrische Spektroskopie

Eine Möglichkeit, die eben beschriebenen Relaxationsprozesse zu untersuchen, bietet die dielektrische Spektroskopie. Grundsätzliche Idee dabei ist, dass das Material auf

ein äußeres elektrisches Feld durch eine interne Polarisierung reagiert. Um das zu verstehen, muss zunächst die dielektrische Funktion eingeführt werden, was analog zur Vorgehensweise in [Kre03] passiert.

2.5.1 Dielektrische Funktion

Aus den Maxwell-Gleichungen lässt sich allgemein ein Zusammenhang zwischen der dielektrischen Verschiebung \vec{D} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} herleiten

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (2.7)$$

wobei ε_0 die dielektrische Permittivität von Vakuum ist. Die dielektrische Funktion ε^* ist im Allgemeinen zeit- bzw. frequenzabhängig, sofern im Material zeitabhängige Prozesse ablaufen. Dabei ist von Vibrationen über resonante Prozesse bis hin zu Ionenleitung eine breite Vielfalt möglich. Legt man ein zeitabhängiges elektrisches Feld $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ mit der Kreisfrequenz ω an, so lässt sich die komplexe dielektrische Funktion schreiben als

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (2.8)$$

Dabei beschreibt $\varepsilon'(\omega)$ den Realteil und $\varepsilon''(\omega)$ den Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Der Realteil repräsentiert den Anteil an Energie, der reversibel im System gespeichert wird, während der Imaginärteil die dissipativen Vorgänge, den Verlust, beschreibt. Zusätzlich wird der Verlustwinkel

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.9)$$

eingeführt, δ ist somit der Winkel zwischen Real- und Imaginärteil in der komplexen Ebene.

Da \vec{D} und \vec{E} im Allgemeinen Vektoren sind, ist ε^* ein Tensor. Der Einfachheit halber soll hier jedoch nur der skalare Fall behandelt werden. Ein Maß für die dielektrische Verschiebung im Material durch ein externes Feld stellt die Polarisation \vec{P} dar. Diese ist für nicht zu starke elektrische Felder ($< 10^6 \text{ Vm}^{-1}$) durch

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.10)$$

gegeben. Die Größe $(\varepsilon^* - 1) =: \chi^*$ ist dabei die dielektrische Suszeptibilität des Materials gegenüber einem äußeren elektrischen Feld. Für große Feldstärken treten nichtlineare Effekte auf, sodass Gleichung (2.10) um Terme höherer Ordnung erweitert werden muss. Solche Feldstärken werden in unserem Experiment allerdings nicht erreicht, sodass die lineare Beschreibung genügt. Allgemein lässt sich die makroskopische Polarisation \vec{P} ausdrücken als Summe über mikroskopische Dipolmomente \vec{P}_i

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i, \quad (2.11)$$

wobei der Index i über alle Dipole im System läuft und V für das Volumen steht. Die mikroskopischen Dipole können permanent oder induziert sein. Induzierte Dipole treten bei Applikation eines externen elektrischen Feldes auf, wobei die Zeitskala, auf der die Ladungsträgerverschiebung stattfindet, von der Masse der Ladungsträger abhängt.

2.5.2 Debye'scher Relaxator

Nachdem in Abschnitt 2.4 bereits auf Relaxationsprozesse eingegangen wurde, soll hier die Relaxation einer Probe bei der dielektrischen Spektroskopie betrachtet werden. In diesem Fall ist die Relaxation die Reaktion der Probe, nachdem sie durch ein externes elektrisches Feld \vec{E} aus der Gleichgewichtslage gebracht wurde. Der von Debye gewählte Ansatz sagt eine Änderung der derzeitigen Polarisation $\vec{P}(t)$ proportional zur Polarisation im gegenwärtigen Gleichgewicht \vec{P}_g voraus

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{\vec{P}(t) - \vec{P}_g}{\tau_D}. \quad (2.12)$$

Dabei ist τ_D die Relaxationszeit des Systems. Für den Fall eines periodischen, externen elektrischen Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ beschreibt die Polarisation einen analogen Verlauf. Gemäß [Hun14] ist $\vec{P}(t) = \vec{P}(\omega) \exp(-i\omega t)$ mit $\vec{P}_g(t) = \vec{P}_g(0) \exp(-i\omega t)$ ein geeigneter Lösungsansatz für die Differentialgleichung. Dadurch ergibt sich für Gleichung (2.12)

$$\vec{P}(\omega) = \frac{\vec{P}_g}{1 - i\omega\tau_D}. \quad (2.13)$$

Aus der Definition von χ^* und Gleichung (2.10) folgt somit gleichsam für die Suszeptibilität

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau_D}. \quad (2.14)$$

Daraus folgt letztlich für die dielektrische Funktion:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}. \quad (2.15)$$

Dabei beschreibt ε_∞ die dielektrische Funktion im Grenzfall der gegen unendlich laufenden Frequenzen, während ε_s den statischen Fall repräsentiert. Eine anschauliche Visualisierung bietet die graphische Darstellung des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion über logarithmisch aufgetragenen $\omega\tau$. Der Realteil ε' ist dabei linear aufgetragen, der Imaginärteil ε'' logarithmisch, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Diese zunächst unintuitive Wahl wurde getroffen, da im späteren Verlauf ausgewertete Daten des dielektrischen Verlustes auch stets logarithmisch aufgetragen werden. Der Verlauf zeigt dabei das typische stufenförmige Verhalten des Realteils,

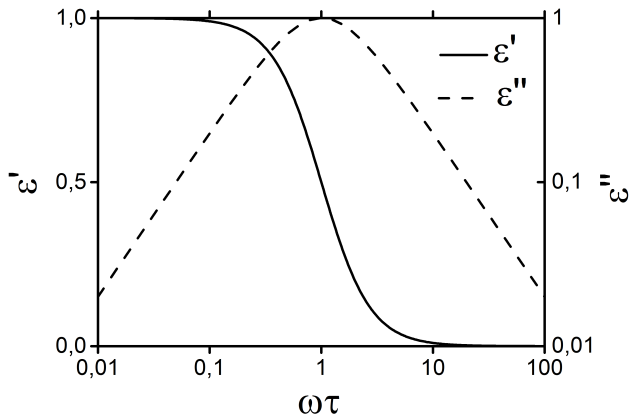


Abbildung 2.7: Verlauf des Real- (ε') und Imaginärteils (ε'') in Abhängigkeit von $\omega\tau$ bei einer normierten Skala. Erkennbar ist das Maximum des Imaginärteils an der Position der maximalen Änderungsrate des Realteils.

sowie ein klares Maximum im Verlust. Dabei ist das Maximum im Verlust und die maximale Änderungsrate im Realteil, jeweils bei $\omega\tau=1$ zu finden.

Ein mögliches Modell, um das Verhalten des Debye'schen Relaxators zu erklären, ist die Annahme eines ursprünglich symmetrischen Doppelmuldenpotentials, das durch Anlegen des elektrischen Feldes asymmetrisiert wird. In diesem Modell entspräche der Relaxationsvorgang der Umverteilung der Zustände hin zur neuen Gleichgewichtslage. Für eine mathematische Beschreibung dieses Verhaltens kann [Kre03] herangezogen werden.

Wird in diesem Modell die Auslenkung der Polarisierung aus der Gleichgewichtslage mit der Zeit unter den Annahmen von Gleichung (2.12) betrachtet, so ergibt sich für $\vec{P}(t)$ folgende Funktion

$$\vec{P}(t) = \left(\vec{P}(0) - \vec{P}_0 \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right). \quad (2.16)$$

Formell entspricht das einem Zerfallsgesetz, wie es bei einer charakteristischen Relaxationszeit eines Systems auch erwartet werden würde.

2.5.3 Nicht-Debye'scher Relaxator

Im Modell des Debye'schen Relaxators wird davon ausgegangen, dass jedes System im Material dieselbe Relaxationszeit besitzt und sich zusätzlich die einzelnen Ereignisse nicht gegenseitig beeinflussen. Dass ein reiner Debye'scher Relaxator vorliegt, ist daher in der Realität die Ausnahme. Allerdings lässt sich rein formell zeigen, dass sich jeder Nicht-Debye'sche Relaxator als Superposition von Debye'schen Relaxatoren darstellen lässt [Kre03].

In der Realität ist die dielektrische Funktion meist asymmetrisch und das Maximum im Verlust breiter als im Debye-Modell postuliert. Um dieses Verhalten in der Zeit- oder der Frequenzdomäne zu beschreiben, wurden verschiedene empirische Gleichungen aufgestellt, die letztlich Abwandlungen von (2.15) und (2.16) sind.

Um dieses Verhalten in der Zeitdomäne zu beschreiben, sei beispielhaft die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion, zurückzuführen auf [Koh54])

$$\vec{P}(t) \propto \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right] \quad (2.17)$$

erwähnt. Hierbei ist τ_{KWW} die zugehörige Relaxationszeit und β_{KWW} ($0 < \beta_{\text{KWW}} < 1$) der Streckungsfaktor, der zu einer asymmetrischen Verbreiterung bei kurzen Zeiten (hohen Frequenzen) führt.

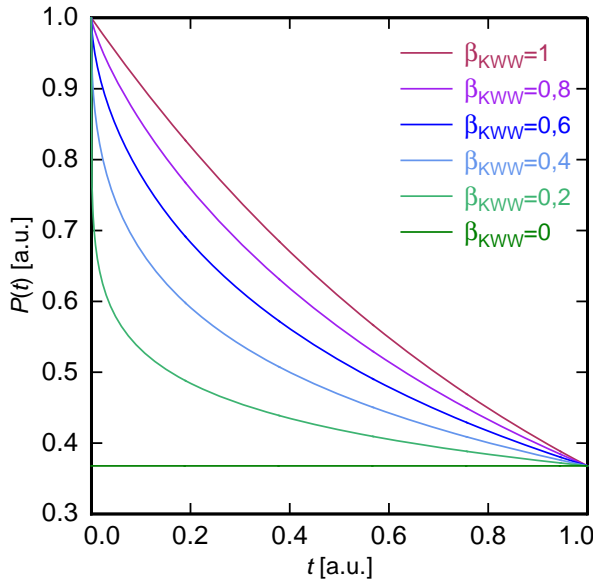


Abbildung 2.8: Darstellung der KWW-Funktion für verschiedene Werte von β_{KWW} . Für $\beta_{\text{KWW}}=1$ geht sie in eine klassische Exponentialfunktion über.

Wie Abbildung 2.8 zeigt, ändert der Streckungsfaktor β_{KWW} die Form des Kurvenverlaufs. Für $\beta_{\text{KWW}}=1$ geht die KWW-Funktion in Gleichung (2.16) über.

Um die asymmetrischen Maxima im Imaginärteil zu beschreiben, bietet sich unter anderem die von Havriliak und Negami vorgeschlagene, empirische Funktion

$$\varepsilon_{\text{HN}}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\left(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\beta} \right)^{\gamma}} \quad (2.18)$$

an [Hav67]. Dabei sind β und γ ($0 < \beta; \beta \cdot \gamma \leq 1$) zwei freie Parameter, welche die Form der Funktion bestimmen. Für $\beta = \gamma = 1$ geht die Funktion in Gleichung (2.15) über. Abbildung 2.9 zeigt die Änderung der Form des Maximums bei verschiedenen gewählten Werten für β und γ .

2.6 Thermisch stimulierte Depolarisationsströme

Wie in Abschnitt 2.4 bereits erwähnt, hängt die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ von der Temperatur ab. Somit finden Relaxationsprozesse bei genügend tiefen Temperaturen

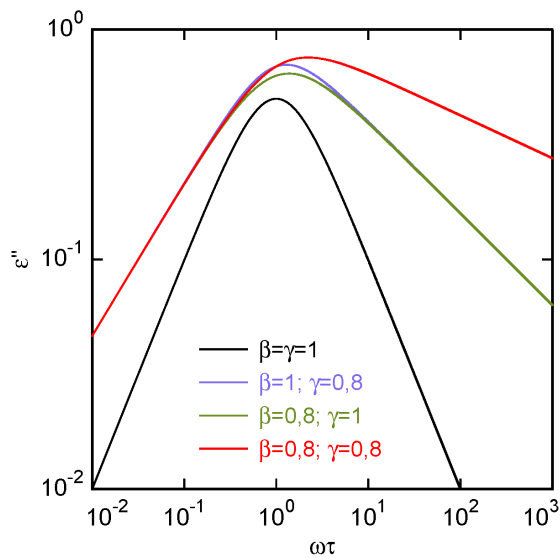


Abbildung 2.9: Darstellung der Havriliak-Negami-Funktion für verschiedene Werte von β und γ . Zu sehen ist die asymmetrische Verbreiterung auf der rechten Seite des Maximums.

auf experimentell nicht mehr zugänglichen Zeitskalen statt, während sie bei höheren Temperaturen gut beobachtbar sind. Dieses Verhalten von thermisch aktivierten Prozessen wird bei der Methode der thermisch stimulierten Depolarisationsströme (engl. *thermally stimulated depolarization currents*; TSDC) genutzt.

Die Probe wird einem äußeren elektrischen Feld bei hohen Temperaturen ausgesetzt, sodass eine Polarisation in der Probe stattfindet. Im Experiment wird dies durch einen Plattenkondensator, in dem sich die Probe befindet, realisiert. An diesen wird eine Gleichspannung angelegt. Die Probe wird anschließend auf Temperaturen deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur abgekühlt, wobei die Gleichspannung aufrechterhalten wird. Ist die angestrebte, tiefere Temperatur erreicht, wird die Spannung ausgeschaltet, statt der Spannungsquelle ein Strommesser angeschlossen und die Probe aufgeheizt. Steigt die Temperatur im Material nun weit genug an, sodass Depolarisation hinreichend schnell stattfinden kann, so fließt ein Depolarisationsstrom. Wenn die Temperatur den Bereich der Glasübergangstemperatur T_g erreicht, in dem der α -Prozess stattfindet, so steigt der Depolarisationsstrom rapide an. Dessen genauer Verlauf hängt stark von den verschiedenen Messparametern ab. Wichtig ist, neben dem Material, vor allem die Heizrate, da das System während des Vorgangs in keinem thermischen Gleichgewicht steht. Gemessen wird die Änderung der Polarisation mit der Zeit $\vec{P}(t)$, was Auskunft über temperaturabhängige Relaxationszeiten $\tau(T)$ sowie transiente Phänomene geben kann.

3. Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wurden zweierlei Größen in zwei verschiedenen Polymeren gemessen. Zum Einen das Verhalten der dielektrischen Funktion bei verschiedenen Frequenzen und unterschiedlichen Temperaturen, zum Anderen Depolarisationsströme. Der verwendete experimentelle Aufbau musste daher über einen weiten ansteuerbaren Temperaturbereich verfügen, wobei elektrische Wechselfelder verschiedener Frequenz angelegt werden sollten und die Option zur Polarisation mit einer Gleichspannungsquelle verfügbar sein musste.

Realisiert wurde dies durch einen Stickstoffkryostaten, dessen zugänglicher Temperaturbereich zwischen 80 K und etwa 350 K lag. Die dielektrische Funktion wurde im Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 10^5 Hz gemessen, wofür Impedanzmessungen mit einem dielektrischen Analysator¹ an einem Plattenkondensator vorgenommen wurden. Dabei befand sich das Polymer als Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten. Zusätzlich wurde bei einer konstanten Frequenz von 1 kHz die Veränderung der dielektrischen Funktion mit der Temperatur gemessen, wofür eine Messbrücke² verwendet wurde. Am selben Kondensator konnte eine Gleichspannungsquelle angeschlossen werden, wodurch Depolarisationsstrommessungen experimentell zugänglich wurden. Der genaue Aufbau soll in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

3.1 Aufbau des Kryostaten

Die Basis der Messungen für verschiedene Temperaturen war ein Stickstoffkryostat, bei dem flüssiger Stickstoff als Kühlflüssigkeit diente. Der Siedepunkt von Stickstoff liegt bei Atmosphärendruck bei rund 77 K, die tatsächlich realisierte Tiefsttemperatur lag allerdings bei etwa 80 K. Der Kryostat an sich ist bereits in mehreren Arbeiten verwendet und beschrieben worden (siehe u.A. [Bol15],[Nei15]), das Experiment im Inneren ist hingegen verschieden. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, befand sich das ganze Experiment in einem Isoliervakuum, dessen Druck mit einem Pirani-Manometer³ gemessen wurde. Als Vakuumpumpe diente eine Turbomolekularpumpe. Da die Turbomolekularpumpe nur bei Drücken unter 1 mbar verwendet werden kann, kam eine Drehschieberpumpe als Vorpumpe zum Einsatz. Oberhalb des Experiments befand sich der Stickstoffbehäl-

¹Alpha-N High resolution dielectric analyzer, Novocontrol; Monatabaur, Deutschland

²Ultra precision capacitance bridge 2500A, 1 kHz, Andeen Hagerling; Solon, Ohio

³Thermovac TM230, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH; Köln, Deutschland

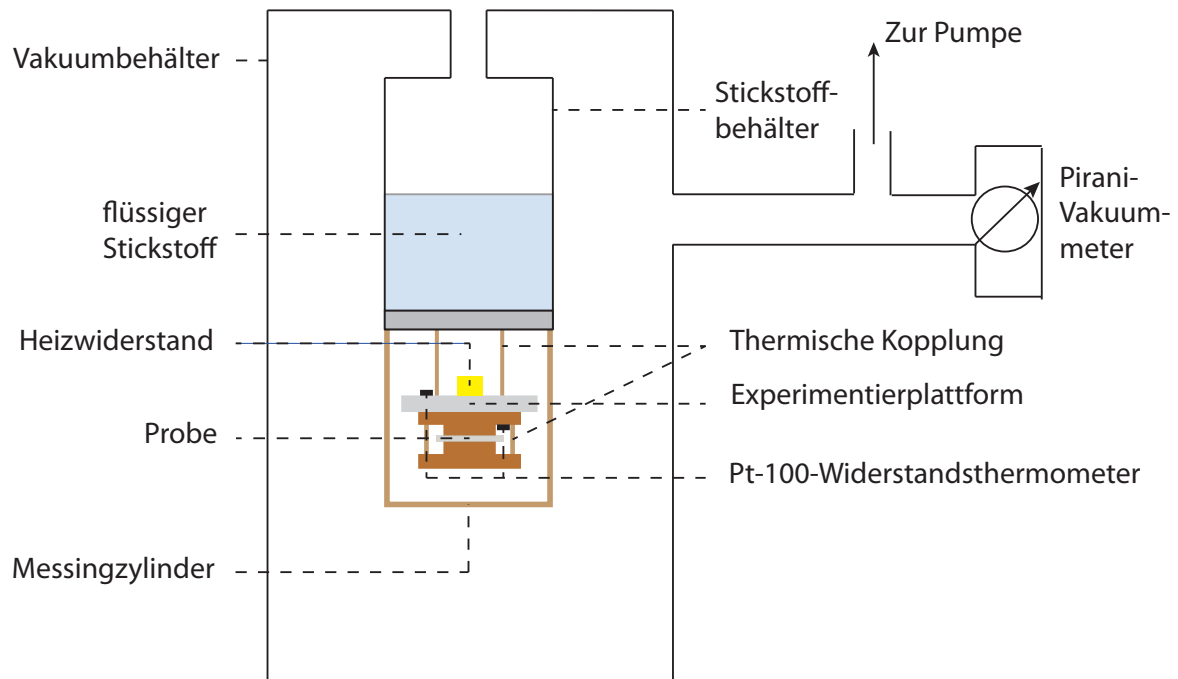


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Stickstoffkryostaten.

ter, der von außen jederzeit befüllt werden konnte. Das Experiment befand sich an einer Plattform aus Aluminium, die über drei Messinggewindestangen M4 Länge $l = 37$ mm an das Kältebad, also den Stickstoffbehälter und die Plattform auf der er sich befindet, thermisch angekoppelt war. Die Messingstangen dienten dabei zugleich als Träger, an denen das Experiment befestigt war.

Das Experiment war im Wesentlichen ein kreisförmiger Plattenkondensator mit einem Durchmesser von 20 mm und einem Plattenabstand d , welcher der Probendicke entsprach. Die Platten waren aus Kupfer gefertigt, damit der elektrische Strom gut über die Platten geleitet werden konnte und gleichzeitig eine gute thermische Ankopplung der Probe gegeben war. An der Unterseite der Experimentierplattform befand sich ein 50Ω -Heizwiderstand sowie ein Platin-Widerstandsthermometer, die mit einem Temperaturregler⁴ verbunden waren. Gemäß Kalibrationstabelle DIN IEC 751, ließ sich der gemessene Widerstandswert in eine Temperatur umrechnen und entsprach dem reglerinternen Istwert. Am Temperaturregler ließ sich manuell ein Sollwert eingeben, welchen der interne PID-Regler ansteuerte, indem er die abgegebene Heizleistung am Heizwiderstand regulierte. Der Regler konnte Heizleistungen von einigen mW bis 50 Watt über den Heizwiderstand abgeben, sodass der gesamte angestrebte Temperaturbereich ansteuer- und regelbar war. An der Unterseite der oberen Elek-

⁴Lakeshore Model 330, Lake Shore Cryotronics Inc; Westerville, Ohio

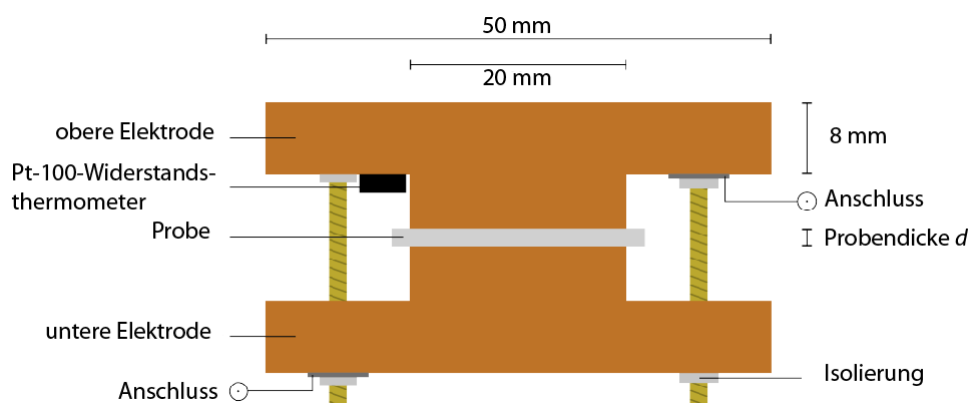


Abbildung 3.2: Schema des verwendeten Kondensators, sowie dessen Dimensionen. Die Probe befindet sich als Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten.

trode befand sich zusätzlich ein Pt-100-Widerstandsthermometer. Der Widerstand wurde mithilfe eines Multimeters⁵ bestimmt und angezeigt. Da dieses Thermometer näher an der Probe und weit entfernt vom Heizer war, eignete sich dieser Wert besser zur Temperaturbestimmung der Probe. Eine exakte Messung der Temperatur war aber auch mit diesem Thermometer nicht möglich, ein konstanter Unterschied wäre nicht messbar gewesen. Zusätzlich war dadurch ein Temperaturgradient zwischen der erfassten Temperatur des Reglers und der Temperatur in der Nähe der Probe messbar. Die untere Elektrode war ebenfalls über drei Messinggewindestangen M4 mit der oberen Elektrode thermisch verbunden, wobei sich das Polymer als Dielektrikum zwischen den Elektroden befand. Durch Nylon-Unterlegscheiben wurde ein direkter elektrischer Kontakt zwischen den Elektroden verhindert. Gleichzeitig dienten diese der Zentrierung. An den Stangen befanden sich Edelstahl-Tellerfedern zwischen den Muttern, welche die Stangen festhielten, und der Isolierung, sodass der Plattenabstand auf eine thermische Expansion bzw. Kontraktion des Polymers reagieren konnte.

Das Experiment befand sich in einem Messingzylinder, der zusätzlich mit mehreren Lagen von metallisierter Polyethylenterephthalat-Folie umwickelt war. Die Folie umschloss den Stickstoffbehälter und den unteren Teil des Stickstoffeinlasses. Folie und Messingzylinder dienten als Strahlungsschild gegen die Umgebung. Das Experiment war demnach thermisch isoliert gegenüber der Umgebung. Die Signale des Experiments wurden über Koaxialkabel und Leiterbahnen, welche am Messingzylinder befestigt waren, an die Oberseite des Vakuumtopfes gebracht. Dort befanden sich die Anschlüsse für die Messgeräte.

⁵Keithley 195A Digital Multimeter, Keithley Instruments; Cleveland, Ohio

3.2 Dielektrische Messung

Die dielektrische Funktion wurde durch eine Impedanzmessung an einem Plattenkondensator mit dielektrischem Medium bestimmt. Dadurch berechnete sich die Kapazität C des Kondensators zu

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{d}. \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt ε' den Realteil der dielektrischen Funktion, ε_0 die elektrische Feldkonstante, A die Fläche der Kondensatorplatten und d den Plattenabstand. An den Kondensator wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(t, \omega)$ mit der Frequenz ω angelegt. Angelegte Spannung und resultierende, phasenverschobene Stromantwort $I(t, \omega)$ wurden nach dem Schema in Abbildung 3.3 mit der veränderlichen Frequenz ω gemessen und daraus wurde die frequenzabhängige Impedanz des Kondensators zu

$$Z_C(\omega) = \frac{U(t, \omega)}{I(t, \omega)} \quad (3.2)$$

bestimmt.

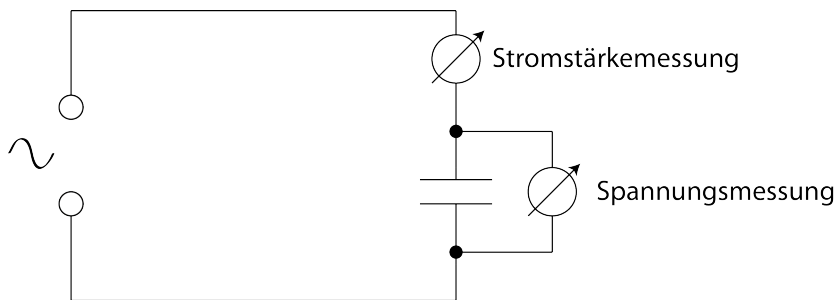


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Schaltkreises zur Messung der Impedanz eines Kondensators. An die Spannungsquelle links im Bild wird eine sinusförmige Wechselspannung angelegt.

Eine Möglichkeit, einen Kondensator mit Dielektrikum zu modellieren, ist eine Ersatzschaltung als RC-Parallelkreis. Dieser repräsentiert den Anteil der phasengleichen Stromantwort durch den Widerstand R und den um 90° phasenverschobenen Anteil durch den Kondensator.

Die Impedanz dieser Ersatzschaltung lässt sich aus den Kirchhoffschen Regeln berechnen:

$$Z_{RC} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1}. \quad (3.3)$$

Aus den Gleichungen (3.1) und (3.3) sowie den Ausführungen in Abschnitt 2.5 lassen

sich nachfolgende Größen bestimmen

$$\varepsilon' = \frac{C}{\varepsilon_0 \frac{A}{d}}, \quad (3.4)$$

$$\tan(\delta) = \omega RC, \quad (3.5)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan(\delta). \quad (3.6)$$

Die eigentlichen Messungen fanden mit den Messgeräten statt, die in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt wurden. Auf die genauere Funktionsweise soll hier nicht eingegangen werden, weshalb an dieser Stelle auf die Handbücher [And02] und [Nov01] verwiesen wird. Als Messgrößen wurden dabei grundsätzlich die Kapazität C , sowie der Verlustwinkel $\tan(\delta)$ ausgegeben.

Da kein Experiment frei von Fehlerquellen und Störungen ist, soll an dieser Stelle auf einige bekannte Effekte eingegangen werden. Zunächst existierten, bedingt durch den experimentellen Aufbau, parasitäre Kapazitäten, welche eine Korrektur der gemessenen Kapazität erforderlich machten. Dadurch wird eine Kapazität gemessen, welche größer ist als die des Kondensators. Im Ersatzschaltbild entspricht das einem weiteren parallel geschaltetem Kondensator der Kapazität C_{Par} . Diese Kapazität wurde durch eine Referenzmessung mit einer Probe von Polytetrafluorethylen (Teflon) bestimmt, da dessen dielektrische Funktion aus der Literatur wohlbekannt ist [Ehr53]. Die dielektrische Funktion von Teflon ist kaum frequenzabhängig und für Raumtemperatur ist in guter Näherung $\varepsilon'_{\text{PTFE}} = 2$. Die Dicke d der Probe beträgt 0,4 mm. Die Kapazität wurde mittels *Dielectric Analyzer* gemessen und aus

$$C_{\text{Par}} = C - \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{d} \quad (3.7)$$

die parasitäre Kapazität bestimmt. Dadurch ergab sich ein Wert von

$$C_{\text{Par}} = (1,90 \pm 0,17) \text{ pF}.$$

Jedes der Messgeräte besitzt nur eine gewisse Genauigkeit, wodurch eine grundsätzliche Ungenauigkeit entsteht. Der *Dielectric Analyzer* besitzt im vermessenen Frequenzbereich (10^{-2} bis 10^5 Hz) für Kapazitäten von etwa 30 bis 300 pF einen relativen Fehler von 0,01% bei Kapazitätsmessungen, sowie einen absoluten Winkelfehler von $\tan(\delta)$ von 0,002.

3.3 Depolarisationsmessungen

Neben den Messungen der dielektrischen Funktion wurden auch Messungen zur Polarisationsänderung in beiden Polymeren durchgeführt. Dabei wurden thermisch stimulierte Depolarisationsströme (TSDC) untersucht.

Mit geringfügigen Änderungen, wurde der Aufbau, der auch zur dielektrischen Spektroskopie verwendet wurde, benutzt. Lediglich der *Dielectric Analyzer*, bzw. die 1 kHz Messbrücke wurden nicht mehr verwendet. An die Anschlüsse wurde stattdessen eine Gleichspannungsquelle angeschlossen. Als Spannungsquelle diente eine Serienschaltung von sieben 9 V Batterien. Der gesamte Aufbau wurde abgekoppelt vom Stromnetzwerk betrieben. Ein batteriebetriebener Strom-Spannungswandler auf Basis des Operationsverstärkers OPA128LM dient als Strommesser für die Depolarisationsströme, die typischerweise Werte von wenigen pm aufweisen. Der Schaltplan

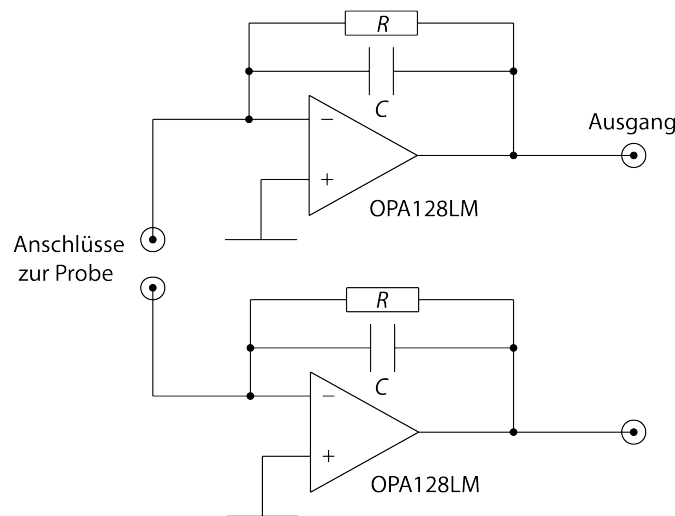


Abbildung 3.4: Darstellung des Schaltkreises des Transimpedanzwandlers. Der Gegenkoppelwiderstand R beträgt $100\text{ M}\Omega$, die Kapazität C des Gegenkoppelkondensators ist $4,7\text{ pF}$. Die Bezeichnung OPA128LM beschreibt den Operationsverstärker. Die Transimpedanz für Gleichstrom liegt damit bei 10^8 V/A . Am oberen Ausgang ist ein Multimeter zur Strommessung angeschlossen.

des Strom-Spannungswandlers ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Transimpedanz beträgt 10^8 V/A mit einer Unsicherheit von etwa 5%. Das dem Strom proportionale Ausgangssignal wurde mit einem Multimeter⁶ gemessen. Dessen Genauigkeit wird mit etwa 0,02% bei Raumtemperatur angegeben.

Zunächst wurde über die Spannungsquelle eine Gleichspannung an die Elektroden und damit auch an die Probe angelegt. Aus Gleichung (2.6) ist bekannt, dass die Zeitskala, auf der typische Prozesse ablaufen, mit steigender Temperatur abnimmt. Es bietet sich daher an, die Probe zu erwärmen, um die Zeitskalen in einen experimentell sinnvollen Rahmen zu halten. Im Falle dieses Experiments wurde die Probe meiste einige Stunden polarisiert. Wichtig war in diesem Fall, dass die Temperatur nach erfolgter Polarisation so weit abgesenkt wurde, dass die Depolarisation

⁶34401A Multimeter, Hewlett Packard; Palo Alto, Kalifornien

sehr langsam stattfand. In diesem Experiment waren die Temperaturen T_c von etwa 100-150 K. Bei diesen niedrigen Temperaturen wurde die Gleichspannungsquelle abgetrennt. Bei den genutzten Proben war die Polarisation im Rahmen der Messgenauigkeit über 24 Stunden hinweg stabil. Für die eigentliche Messung wurde die Probe nun aufgeheizt. Mit höheren Temperaturen wird das Material zunehmend weicher und die typischen Zeitskalen der Relaxationen kleiner. Erreicht die Temperatur den Bereich der Glasübergangstemperatur, so beginnt die Depolarisation eine experimentell leicht zugängliche Größe anzunehmen und der gemessene Strom steigt stark an. Der Kurvenverlauf hängt dabei, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, stark von den Rahmenbedingungen des Experiments sowie der Probe und ihrer thermischen Vorgeschichte ab. Oberhalb von T_g , wenn die Polarisation zu großen Teilen abgebaut wurde, sinkt auch der Depolarisationsstrom deutlich ab. Eine genaue Interpretation des Kurvenverlaufs ist im Allgemeinen schwierig, allerdings lässt sich zumindest eine Abschätzung treffen, ab wann das Material weich genug geworden ist, um Depolarisation zuzulassen.

3.4 Proben

Untersucht wurden zwei Polymere, Polyvinylacetat (PVAc) und unplastifiziertes Polyvinylchlorid (PVC). Die Polyvinylchlorid Probe⁷ besaß eine Dicke von 0,38 mm. Die Dicke wurde mit einer Mikrometerschraube im Rahmen der Messgenauigkeit von 0,01 mm gemessen. Typische Glastemperaturen T_g von PVC liegen in einem Bereich von etwa 80-120 °C. Gemäß Herstellerangaben besitzt die Probe einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $75 - 100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sowie einen spezifischen Widerstand von $10^{16} \Omega \text{ cm}$. Die chemische Struktur von PVC ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Das zweite untersuchte Polymer war Polyvinylacetat, welches in Form

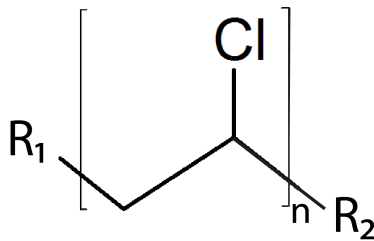


Abbildung 3.5: Strukturformel von Polyvinylchlorid. An jedem zweiten Atom der Kohlenstoff-Kette befindet sich ein Chlor-Atom. Hierbei repräsentieren R_1 und R_2 das jeweilige Kettenende.

von Pellets gekauft wurde⁸ und vor Ort gepresst und geschnitten wurde. Die Dicke der Probe betrug $0,09 \pm 0,01$ mm. Die typischen Glastemperaturen T_g von PVAc liegen mit etwa 20-50 °C deutlich tiefer als jene von PVC. Für eine weitere Probe aus diesem Material wurden niederfrequente dielektrische Messungen bei Temperaturen

⁷GoodFellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland; Produktnummer CV311450

⁸SIGMA-ALDRICH, Saint Louis, Missouri; Produktnummer:189480

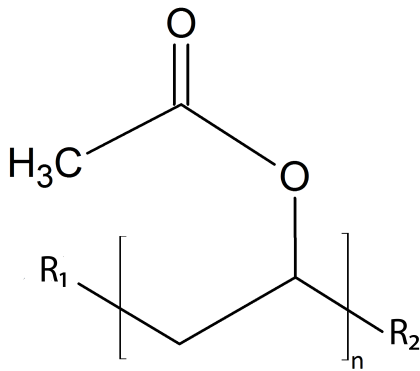


Abbildung 3.6: Strukturformel von Polyvinylacetat. An jedem zweiten Atom der Kohlenstoff-Kette befindet sich eine Acetat-Gruppe. Erneut stehen R_1 und R_2 symbolisch für den Kettenrest.

von unter 1 K durchgeführt [Haa16]. Die chemische Struktur von PVAc ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Polymere. Beide bestehen aus einer Kohlenstoffkette, an die an jedem zweiten Atom eine Nebengruppe angehängt ist. Die Nebengruppen unterscheiden sich deutlich in ihrer räumlichen Ausdehnung und der Anzahl von Freiheitsgraden. PVAc besitzt eine Acetat-Nebengruppe, die selbst eine Nebenkette bildet und ein nicht vernachlässigbares Volumen einnimmt, während das Chlor-Atom von PVC direkt an der Hauptkette sitzt. Durch die verschiedenen Konstellationen bedingt, wird eine unterschiedliche Polymerdynamik in den beiden Systemen erwartet.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die im Experiment gemessenen Werte, sowie daraus berechnete Größen vorgestellt werden. Im ersten Abschnitt erfolgt die Auswertung von Polyvinylacetat, im zweiten Abschnitt die von Polyvinylchlorid. Untersucht wurde jeweils zunächst das Verhalten der dielektrischen Funktion bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen und anschließend der Verlauf der Depolarisationsströme.

4.1 Ergebnisse für Polyvinylacetat

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Polyvinylacetat vorgestellt. Zuerst wird dabei auf die Resultate der dielektrischen Spektroskopie eingegangen, anschließend das Ergebnis der TSDC-Messung.

4.1.1 Dielektrische Spektroskopie an Polyvinylacetat

Indem die dielektrische Permittivität untersucht wird, lassen sich Rückschlüsse auf ablaufende Relaxationsprozesse ziehen. Dafür wurde für PVAc die dielektrische Funktion sowohl bei konstanter Frequenz für verschiedene Temperaturen, als auch für verschiedene Frequenzen bei konstanter Temperatur gemessen.

Zunächst wird die Messung bei konstanter Frequenz vorgestellt. Mit der Messbrücke wurde bei einer angelegten Frequenz von 1 kHz in einem Temperaturbereich von 80 K bis 330 K Daten aufgenommen. Die gemessenen Werte wurden jeweils um die parasitäre Kapazität korrigiert und gemäß den Gleichungen (3.4) und (3.6) der Realteil ε' sowie der Imaginärteil ε'' bestimmt. Der Verlauf von ε' ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist der klare Anstieg von ε' bei einer Temperatur von etwa 310 K. Erklärbar ist dies dadurch, dass sich das System nahe der Glasübergangstemperatur T_g befindet und das Material weicher wird. Insbesondere ist der α -Prozess leichter möglich, was die Polarisierbarkeit deutlich steigert. Dadurch lässt sich mehr Energie reversibel im System speichern und der Realteil der dielektrischen Funktion nimmt zu. Bei noch höheren Temperaturen wird ein Abflachen der Kurve erwartet. Eine Wendestelle ist bei einer Temperatur von rund 200 K zu beobachten. Diese geht einher mit dem auftretenden β -Relaxationsprozess, wie eine Betrachtung des Imaginärteils zeigen wird. Der restliche Verlauf von ε' ist weitestgehend flach und zeigt keine weiteren Temperaturabhängigkeiten. Der Realteil der dielektrischen Funktion hat dabei einen Wert von etwa 3,6. Eine Einordnung dieses Wertes soll in der Breit-

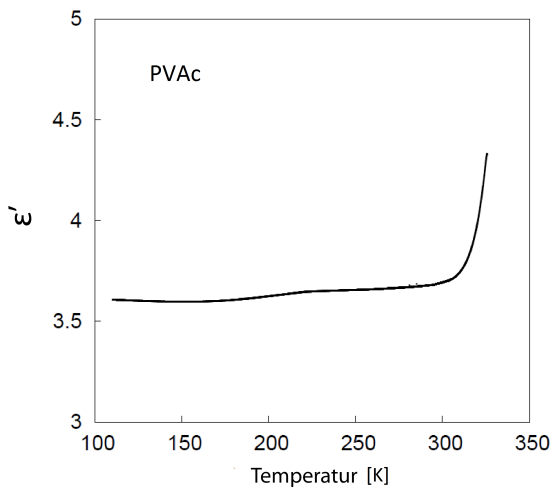


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit des Realteils der dielektrischen Funktion von Polyvinylacetat bei einer konstanten Frequenz von 1 kHz. Zu sehen ist der starke Anstieg im Bereich der Glasübergangstemperatur.

bandbetrachtung erfolgen.

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, ϵ'' , ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Analog zum Realteil steigt auch der Imaginärteil bei Temperaturen oberhalb von etwa 305 K deutlich an. Verursacht wird das ebenfalls durch das Einsetzen des α -Relaxationsprozesses. Das Material ist bei diesen Temperaturen deutlich weniger viskos und die einzelnen Fragmente und Ketten wesentlich mobiler, was dissipative Prozesse fördert. Unterhalb von 300 K ist ein nahezu konstanter Wert für ϵ'' zu be-

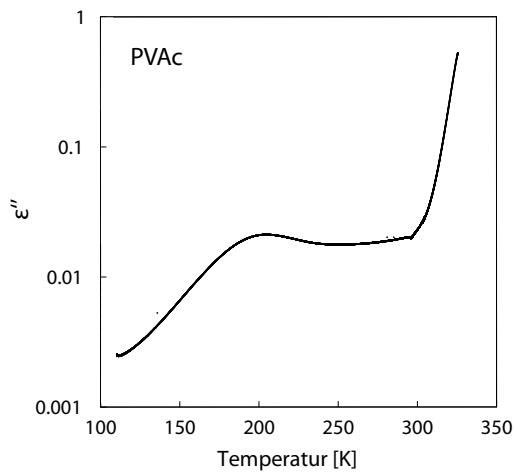


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion bei einer konstanten Frequenz von 1 kHz in halblogarithmischer Auftragung. Neben dem starken Anstieg im Bereich von T_g ist ein lokales Maximum bei etwa 200 K zu sehen.

obachten, bis es im Bereich von 220 K bis 200 K zu einem Anstieg kommt, der in einem lokalen Maximum bei etwa 200 K resultiert. Bei dieser Temperatur läuft der β -Relaxationsprozess auf einer Zeitskala ab, die der Anregungsfrequenz entspricht, wodurch der Verlust erhöht wird. Als Mechanismus dieser Relaxation wurde in [Ish69] eine Bewegung der Seitenkette von PVAc vorgeschlagen. Diese besitzt durch den vorkommenden Carbonsäureester ein großes Dipolmoment und ist entsprechend sensitiv für angelegte elektrische (Wechsel-)Felder. Es scheint daher sinnvoll, dass diese Seitengruppe in energetisch günstigere Zustände relaxieren kann. Zusätzlich erwartet

man, dass dieser Prozess schneller abläuft als die weiträumigen Kettenbewegungen, wie sie bei der α -Relaxation auftreten. Darüber, ob die β -Relaxation eine gewisse Kooperativität zwischen einzelnen Relaxationen besitzt, wird derzeit noch kontrovers diskutiert [Pin09].

Nachdem die Messung bei konstanter Frequenz vorgestellt wurde, sollen nun die breitbandige Messungen zur dielektrischen Funktion präsentiert werden. Untersucht wurden Temperaturen von 84 K bis 295 K in Schritten von jeweils 10 K, sowie von 295 K bis 340 K in Schritten von je 5 K.

Erneut wird zunächst der Realteil der dielektrischen Funktion betrachtet. Abbildung 4.3 zeigt dabei eine Übersicht der Verläufe bei einigen ausgewählten Temperaturen. Aus der 1 kHz Messung ist bereits bekannt, dass der Realteil der dielektrischen Funk-

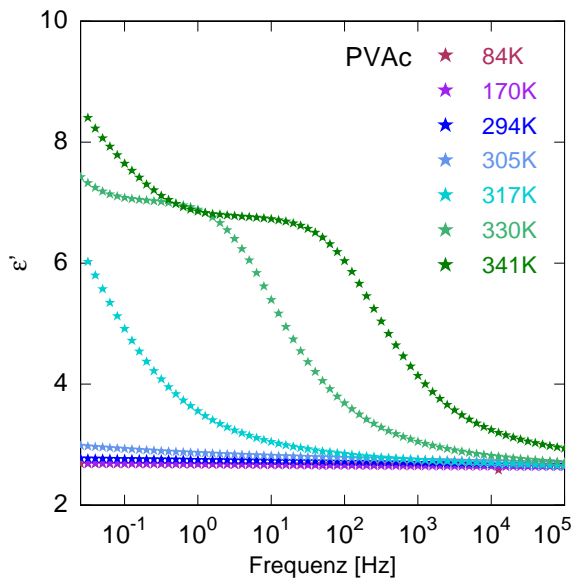


Abbildung 4.3: Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion von PVAc bei verschiedenen Temperaturen. Von hohen Frequenzen kommend, ist der starke Anstieg bei Temperaturen rund um T_g zu sehen. Die Lage des Plateaus wandert mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen.

tion bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur nur geringfügige Änderungen aufweist. Entsprechend ist der Kurvenverlauf für Temperaturen unterhalb von 300 K weitgehend flach und die Kurven überlagern sich. Die Kurve für 84 K wird vollständig überlagert. Der Wert von ϵ' steigt von $\epsilon' \approx 2,7$ bei hohen Frequenzen bis $\epsilon' \approx 2,8$ bei niedrigen Frequenzen kontinuierlich an. Ein anderes Verhalten lässt sich bei Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g beobachten. Qualitativ lässt sich hier zunächst eine große Ähnlichkeit zum erwarteten Verlauf aus Abbildung 2.7 feststellen. Hier kommt es zu einem starken Ansteigen der relativen Permittivität ϵ' . Auffallend ist, dass sich der Beginn des Anstiegs und die Lage des Plateaubereiches bei höheren Temperaturen zu größeren Frequenzen verschiebt. Das Plateau befindet sich bei einem Wert von $\epsilon' \approx 6,8$. Bei tiefen Frequenzen ist ein erneutes Ansteigen zu beobachten, was bedeutet, dass es weitere Prozesse gibt, die auf langsameren Zeitskalen ablaufen und zur dielektrischen Funktion beitragen. Mögliche Prozesse wären

supramolekulare Molekülbewegungen oder der Maxwell-Wagner-Effekt.

Insbesondere bei den Messungen bei 330 K und 341 K hat die Viskosität des Glases bereits beträchtlich abgenommen und die Mobilität der einzelnen Ketten und Seitengruppen ist deutlich erhöht. Es ist daher davon auszugehen, dass das Glas ein wenig geflossen ist und die Materialdicke somit etwas abgenommen hat. Da der Aufbau diese Änderung durch die Tellerfedern ausgleicht, geht ein Fließen mit einer Änderung des Plattenabstandes einher. Dadurch bedingt trat ein Versatz der dielektrischen Funktion bei hohen Frequenzen (ϵ_∞) auf. Die dielektrische Funktion sollte hier allerdings einen konstanten Wert besitzen, da kein System unendlichen Frequenzen, sprich instantanen Änderungen, folgen kann, weshalb eine multiplikative Korrektur vorgenommen wurde.

Absolutwerte des Realteils von PVAc wurden bereits in der Vergangenheit untersucht und wiesen dabei Werte von 2,4–3,7 auf [Tya07],[Noz87]. Die Werte von [Noz87] liegen im Bereich dessen, was bei der 1 kHz Messung beobachtet werden konnte, während die Werte aus der Breitbandmessung eher denen von [Tya07] entsprechen. Die großen Diskrepanzen im Falle dieser Arbeit sind auf den eben besprochenen Effekt des thermischen Fließens zurückzuführen, da nur Proben derselben Charge verwendet wurden und sie somit dieselbe thermische und mechanische Vergangenheit aufweisen.

In Abbildung 4.4 ist der dielektrische Verlust bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Frequenz aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass der Verlust wie klas-

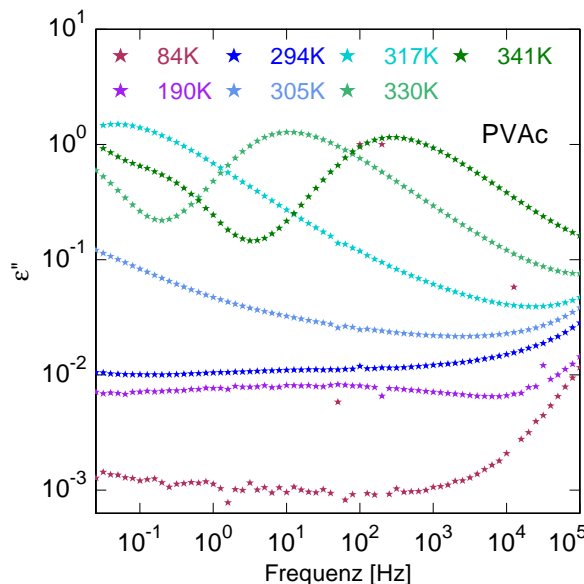


Abbildung 4.4: Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion bei verschiedenen Temperaturen in halblogarithmischer Auftragung. Zu sehen ist das Maximum der β -Relaxation ($T=190$ K, $\nu \approx 30$ Hz) sowie die Verschiebung des Maximums der α -Relaxation bei hohen Temperaturen.

sich erwartet bei tiefen Temperaturen deutlich geringer als bei hohen Temperaturen ausfällt. Das starke Ansteigen hin zu hohen Frequenzen ist artefaktisch und für die physikalische Interpretation daher nicht weiter relevant. Bei Betrachtung des Verlaufs

der Kurve für $T=190$ K, ist ein Maximum bei einer Frequenz von etwa $\nu \approx 30$ Hz zu sehen. Dieses wird durch die β -Relaxation hervorgerufen, wie sie bereits bei der 1 kHz Messung zu beobachten war. Ein Maximum ist jeweils vorhanden, wenn die Anregungsfrequenz der Relaxationszeit entspricht und der Verlust durch diese Resonanz maximiert wird. Das Maximum bei der 1 kHz Messung trat bei einer Temperatur von etwa 200 K auf. Das entspricht der Theorie, dass Relaxationsprozesse gemäß Gleichung (2.6) bei höheren Temperaturen schneller ablaufen. Im Diagramm wird dieser Effekt durch eine Verschiebung des Maximums nach rechts erkennbar.

Bei höheren Temperaturen ist das Maximum der β -Relaxation nicht mehr zu sehen, da es bei hohen Frequenzen außerhalb des Messbereiches auftritt. Abgesehen vom artefaktischen Anstieg ist der Verlauf des Verlusts bei $T=294$ K daher flach. Bei höheren Temperaturen tritt die α -Relaxation auf, die für die deutlichen Maxima Werte von bis zu $\varepsilon'' \approx 1,5$ annimmt, was das Tausendfache des beobachteten Verlusts bei rund 84 K darstellt. In diesem Fall ist die Verschiebung des Maximums zu höheren Frequenzen bei steigender Temperatur zu beobachten. Bei Schritten von 10 K verschiebt sich die Maximumsposition der Frequenz um etwa eineinhalb Größenordnungen. Im Verlauf der Kurven von $T=330$ K und $T=341$ K fällt bei niedrigen Frequenzen ein weiterer Anstieg auf, der auch im Realteil beobachtet wurde. Dies bekräftigt die Hypothese des Vorhandenseins weiterer, langsamer ablaufender Prozesse wie supramolekularen Molekülbewegungen, Ionenleitfähigkeit oder der Maxwell-Wagner-Polarisation. Eine abschließende Erklärung kann an dieser Stelle allerdings nicht gegeben werden.

Durch Betrachtung der Position des Maximums der β -Relaxation in Abhängigkeit der Temperatur, lassen sich Rückschlüsse auf benötigte Energien bei diesem Prozess ziehen. Die Position des Maximums wurde durch Anpassung einer Havriliak-Negami Funktion bestimmt. Der relative Fehler dabei betrug etwa 10-15%. Trägt man diese als Logarithmus der Frequenz über der reziproken Temperatur auf, wie es nach dem Arrhenius-Prinzip üblich ist, so ergibt sich eine Gerade, wie sie in Abbildung 2.6 zu sehen ist. Analog zur dort beschriebenen Vorgehensweise lässt sich so die Aktivierungsenergie bestimmen. Abbildung 4.5 zeigt ein Arrhenius-Diagramm für die bestimmten β -Maximumspositionen. Die Daten lassen sich sehr gut durch die angepasste Gerade beschreiben, was die Beschreibung nach Arrhenius rechtfertigt. Lediglich der bei $T=180$ K bestimmte Wert weicht stärker ab. Aus den Parametern der numerischen Anpassung lässt sich die Aktivierungsenergie E_A zu $E_A = (0,48 \pm 0,02)$ eV bestimmen. Als Fehler wird der statistische Fehler aus der Anpassungsroutine angegeben. In [Slu02] wurde für diesen Relaxationsprozess eine Aktivierungsenergie von etwa 0,6 eV bestimmt, wobei dort ein anderes Messprinzip verwendet wurde. Die Werte sind demnach etwa vergleichbar in ihrer Größe.

Die α -Relaxation lässt sich indes nicht durch einen einfachen Arrhenius-Graphen beschreiben. In dieser Auftragung ergäbe sich eine rechtsgekrümmte Kurve. Es lie-

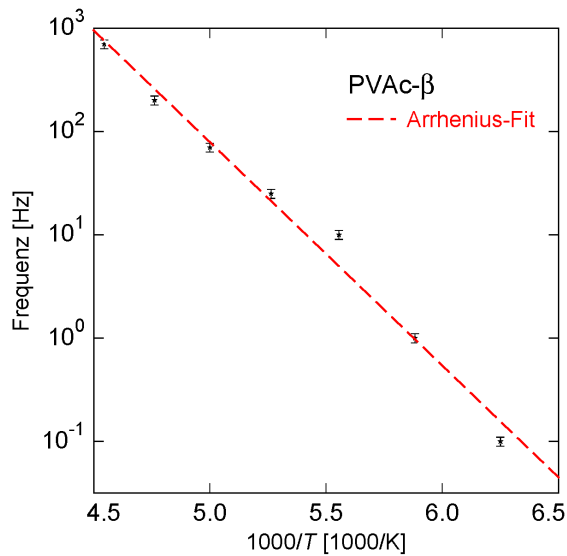


Abbildung 4.5: Arrhenius-Diagramm für die β -Relaxation von PVAc. In rot dargestellt ist eine numerische Anpassung der Arrhenius-Gleichung.

ße sich jeweils eine Linearisierung für kleine Intervalle durchführen, an welche eine Arrhenius-Funktion numerisch angepasst werden kann. Dadurch erhielte man eine Aktivierungsenergie bei der jeweiligen Temperatur, aber keine allgemeine Gültigkeit. Daher wird diese Art der Beschreibung in dieser Arbeit nicht verwendet. Besser

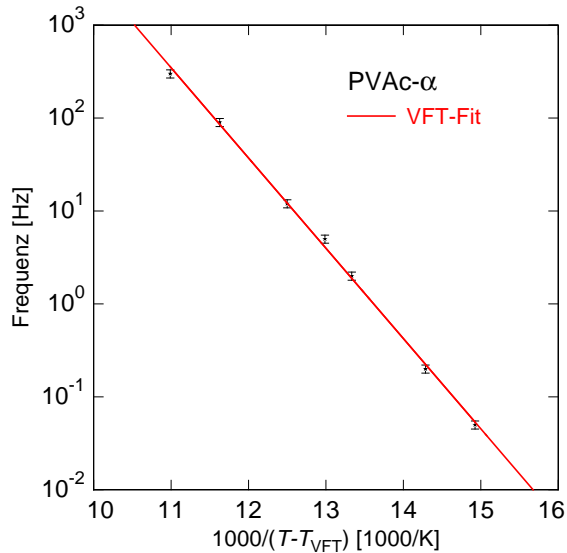


Abbildung 4.6: VFT-Diagramm für die α -Relaxation von PVAc. In rot dargestellt ist eine numerische Anpassung der VFT-Gleichung. Die Temperaturachse wurde nach Gleichung (2.6) mit $T_{\text{VFT}}=250$ K skaliert.

beschreiben lässt sich diese Relaxation nach dem Vogel-Fulcher-Tamman Prinzip mit Gleichung (2.6). Dafür wird die Vogel-Temperatur benötigt, die mit 250 K angenommen wurde. Da die Vogel-Temperatur etwa 50 K unter der Glasübergangstemperatur T_g liegt, welche aus Messungen zu etwa 300 K abgeschätzt werden konnte, erscheint diese Abschätzung sinnvoll. Darüber lässt sich jedoch nicht ohne weiteres die Akti-

vierungsenergie dieses Prozesses bestimmen, sondern lediglich die temperaturabhängigen Parameter der VFT-Gleichung. Für Zahlenwerte sei auf [Slu02] verwiesen.

4.1.2 TSDC-Messung an Polyvinylacetat

In diesem Abschnitt werden thermisch stimulierte Depolarisationsströme untersucht. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sich innerhalb einer Versuchsreihe feststellen lässt, bei welchen Temperaturen und mit welcher Rate Relaxationsprozesse oder transiente Phänomene einsetzen.

Abbildung 4.7 zeigt eine TSDC-Messung an der PVAc-Probe. Die Probe wurde dabei über mehrere Stunden mit 63 V bei einer Temperatur von 340 K polarisiert und anschließend auf etwa 120 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Spannungsquelle abgekoppelt. Der Erwärmungsvorgang erfolgte mit einer Heizrate von etwa 1,7 K/s. Im Temperaturbereich, in welchem die β -Relaxation einsetzt, war kein Anstieg des Stromes detektierbar. Möglicherweise war das Signal zu Rausch Verhältnis zu gering, als dass eine Detektion möglich wäre. Ein deutlicher Anstieg des Stromes

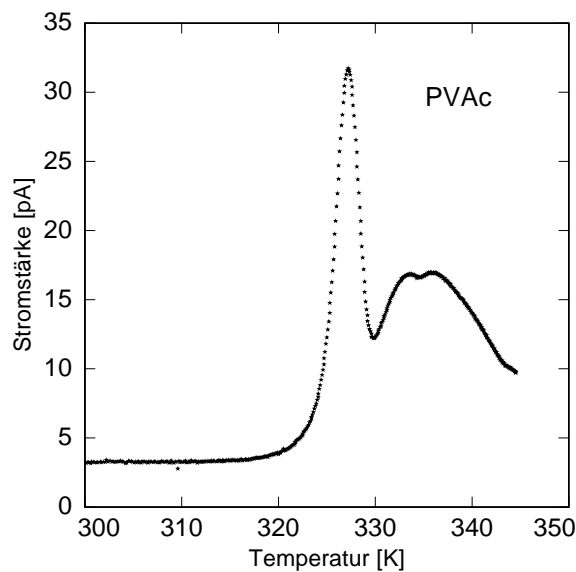


Abbildung 4.7: Darstellung des Verlaufs des thermischen Depolarisationsstroms. Es wurde von niedrigen Temperaturen mit einer Heizrate von etwa 1,7 K/min kontinuierlich erwärmt.

ist erst bei einer Temperatur von rund 317 K zu beobachten, wenn die α -Relaxation zunehmend schneller abläuft. Ein steiles Maximum tritt bei etwa 327 K auf. Zu diesem Zeitpunkt ist die Änderungsrate maximal, was nahelegt, dass bei höheren Temperaturen die meisten Systeme bereits relaxiert haben. Interessant ist, dass es nach dem Durchlaufen eines Minimums bei etwa 330 K zu einem erneuten Ansteigen des Depolarisationsstromes kommt. Da bei den dielektrischen Untersuchungen im selben Temperaturbereich ebenfalls ein Anstieg im Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion festgestellt werden konnte, besteht die Möglichkeit, dass dieselben Prozesse

hier ebenfalls beobachtet werden können. Eine andere Möglichkeit wären Prozesse, die in der dielektrischen Spektroskopie nicht beobachtbar sind, da sie möglicherweise transient sind. Allerdings ermöglicht auch diese Art der Messung keine Klassifizierung dieser zusätzlichen Prozesse.

Zu Abbildung 4.7 ist anzumerken, dass konstant geheizt wurde und die Temperatur an der Experimentierplattform gemessen wurde. Daher ist ein Temperaturgradient im Aufbau anzunehmen. Die Temperatur der Probe wurde an dieser Stelle um einige Kelvin überschätzt.

4.2 Ergebnisse für Polyvinylchlorid

Nachdem in Abschnitt 4.1 auf die Ergebnisse von PVAc eingegangen wurde, sollen nun die Ergebnisse für PVC vorgestellt werden. Wie zuvor wird mit der Auswertung der dielektrischen Spektroskopie begonnen.

4.2.1 Dielektrische Spektroskopie an Polyvinylchlorid

Auch für PVC wurde die dielektrische Funktion im Breitband bei konstanter Temperatur sowie bei konstanter Frequenz mit veränderlicher Temperatur gemessen.

Analog zu Abschnitt 4.1.1 wird mit der Auswertung der Messung bei 1 kHz begonnen, wobei der Realteil ε' und der Imaginärteil ε'' nach demselben Verfahren bestimmt werden. Der Verlauf von ε' ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Direkt zu sehen ist der

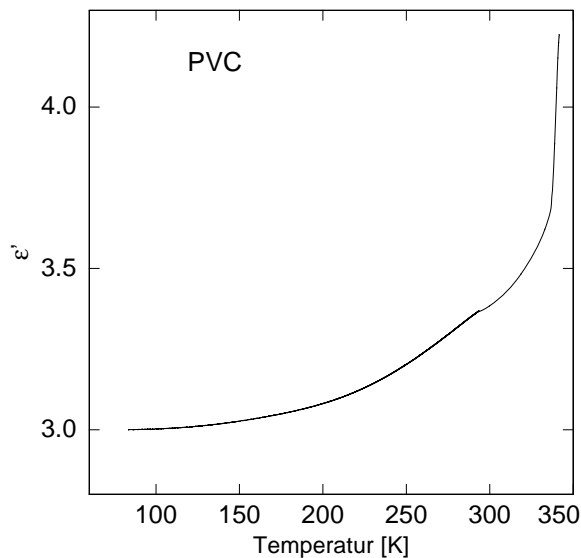


Abbildung 4.8: Darstellung des Temperaturverlaufs des Realteils ε' bei einer angelegten Frequenz von 1 kHz. Zu sehen ist ein kontinuierliches Ansteigen hin zu hohen Temperaturen.

kontinuierliche Anstieg von ε' mit zunehmender Temperatur. Insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 340 K, ist ein rapider Anstieg zu beobachten. Bei niedrigen

Temperaturen scheint ε' sich einem Wert von $\varepsilon' \approx 3$ anzunähern, was demnach auch ε_∞ für PVC darstellt. Im Verlauf fallen des Weiteren zwei Knicke auf, einer bei etwa 290 K und einer bei etwa 340 K. Der erste Knick ist auf einen β -Prozess zurückzuführen. Von [Ish69] wurde als Mechanismus eine Drehbewegung der Hauptkette vorgeschlagen. Da der Kohlenstoff in der Hauptkette über keine Doppelbindung verfügt, ist er um seine Bindungsachsen drehbar. In diesem Fall müssen die anderen Bindungspartner entsprechend reagieren und ein Teil der Hauptkette beginnt sich zu drehen. Da PVC durch das Chlor-Atom als Seitengruppe ein Dipolmoment besitzt, kann es durch ein elektrisches Feld zu solchen Drehungen angeregt werden, um in eine energetisch günstigere Position zu kommen.

Der zweite Knick im Bereich von 340 K ist auf eine Überlagerung des einsetzenden α -Prozesses mit dem in [Utr84] als *shoulder transition* bezeichneten zusätzlichen Relaxationsprozess zurückzuführen. Untersuchungen in [Utr84] haben gezeigt, dass dieses zusätzliche Maximum abhängig von der Herstellung des Glases auftritt. Wurde eine hohe Kühlrate gewählt, so konnte dieser zusätzliche Prozess beobachtet werden, bei niedrigen Kühlraten hingegen nicht. Der Mechanismus dieses Prozesses konnte nicht geklärt werden. In dieser Arbeit wird dieses Maximum bei Breitbanduntersuchungen besser zu sehen sein.

Nach dem Abknicken ist ein rapider Anstieg von ε' zu beobachten. Da die Glasübergangstemperatur von PVC allerdings zu hoch liegt, als dass sie in dieser Messung erreicht werden könnte, wird das bei PVAc beobachtete Plateau nicht erreicht.

Der Imaginärteil ε'' der dielektrischen Funktion ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Von niedrigen Temperaturen kommend ist ein exponentieller Anstieg von ε'' mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Interessant ist die Wendestelle bei etwa 160 K. Eine Betrachtung der Kurve bei tieferen Temperaturen davon legt einen zusätzlichen, schwachen Relaxationsprozess bei Temperaturen um 140 K nahe, der bei Breitbandbetrachtungen allerdings ebenfalls nicht eindeutig beobachtet werden konnte.

Eindeutig dem β -Prozess zuordnen lässt sich hingegen das Maximum, welches bei etwa 285 K auftritt. Im Realteil konnte in diesem Bereich ebenfalls ein Abknicken festgestellt werden, sodass die beiden Messungen konsistent sind. Bei Temperaturen oberhalb von 310 K ist ein starker Anstieg von ε'' in zwei Schritten beobachtbar. Bis etwa 335 K ist ein moderater Anstieg zu sehen, der wie im Realteil auf die *shoulder transition* zurückgeführt wird. Oberhalb nimmt die Steigung drastisch zu, was auf ein Einsetzen des α -Prozesses schließen lässt. Wie bei PVAc wird der starke Anstieg sowohl im Realteil als auch im Imaginärteil auf die erhöhte Mobilität der Hauptketten zurückgeführt.

Die Messungen bei 1 kHz haben einige wesentliche Glaseigenschaften von PVC gezeigt, die nun auch durch breitbandige Messungen untersucht werden sollen. Dabei

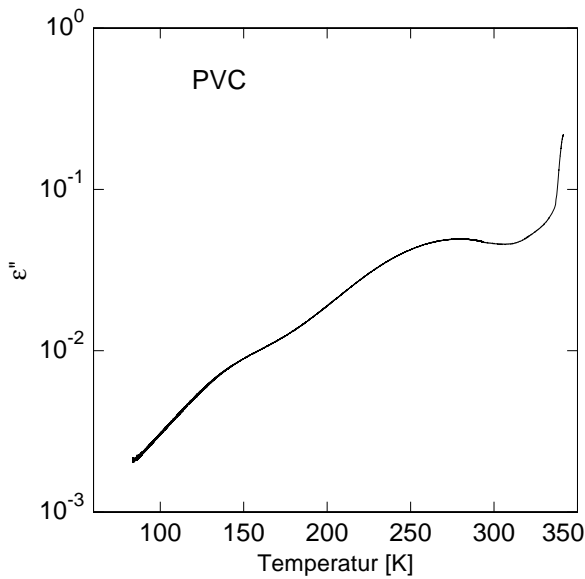


Abbildung 4.9: Darstellung des Temperaturverlaufs des Imaginärteils ϵ'' bei einer angelegten Frequenz von 1 kHz. Zu sehen ist das Maximum durch die β -Relaxation, der starke Anstieg durch die α -Relaxation sowie unbekannte Effekte im Bereich von 140-160 K.

wurden in denselben Temperaturschritte wie bei PVAc gemessen. Begonnen wird mit dem Realteil ϵ' der dielektrischen Funktion, welcher in Abbildung 4.10 für sieben ausgewählte Temperaturen zu sehen ist. Bei niedrigen Temperaturen ist der Verlauf im Wesentlichen flach, wobei der Wert von ϵ' mit steigender Temperatur zunimmt. In den Kurven der Messungen bei 240 K und 330 K ist jeweils ein leichter Knick zu erkennen, auf den später eingegangen werden soll. Bei den Kurven ist zusätzlich ein leichtes Ansteigen hin zu niedrigen Frequenzen zu beobachten. In den Kurven für

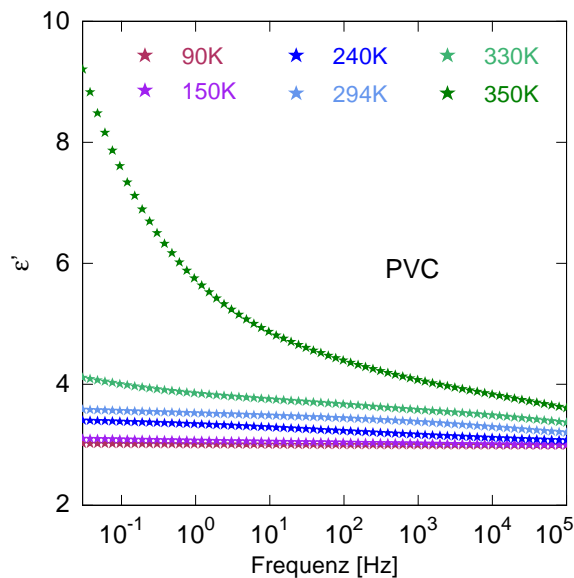


Abbildung 4.10: Verlauf des Realteils ϵ' der dielektrischen Funktion von PVC bei verschiedenen Temperaturen. Zu sehen ist ein recht flacher Verlauf bei niedrigen Temperaturen sowie ein steiler Anstieg bei hohen Temperaturen zu niedrigen Frequenzen hin.

330 K und 350 K ist der charakteristische Anstieg beim Einsetzen des α -Prozesses zu

sehen. Der Wert von ε' steigt dabei bis etwa 9 an. Ein Abflachen der Kurve konnte nicht beobachtet werden und tritt erst bei höheren Temperaturen bzw. niedrigeren Frequenzen auf. Beides war mit diesem Aufbau nicht zugänglich. Im hochfrequenten Teil des Diagramms laufen die Kurven zusammen und scheinen einen Wert von etwa 3 anzunehmen ($\varepsilon_\infty \approx 3$). Das entspricht den Beobachtungen der 1 kHz-Messung. Der Imaginärteil ε'' der dielektrischen Funktion ist in Abbildung 4.11 zu sehen. Bei den Kurven für niedrigere Temperaturen (90 K, 150 K) ist ein leichtes Abfallen des Verlusts zu hohen Frequenzen hin zu beobachten. Der starke Anstieg bei Frequenzen von einigen kHz ist artefaktisch. Klar zu erkennen ist das erwartete Ansteigen des Verlusts ε'' mit zunehmender Temperatur bei allen Frequenzen. Bei der Kurve für 240 K ist ein Maximum bei etwa 70 Hz zu beobachten. Zurückzuführen ist dieses Maximum auf den β -Prozess. Dass das Maximum bei 240 K bei etwa 70 Hz auftrat

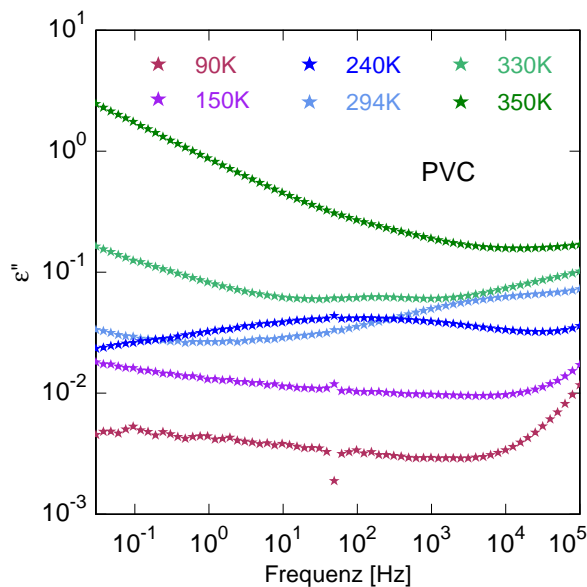


Abbildung 4.11: Verlauf des Imaginärteils ε'' der dielektrischen Funktion von PVC bei verschiedenen Temperaturen. Zu sehen ist ein Maximum in der Kurve von 240 K und eines in der Kurve von 330 K. Bei hohen Temperaturen ist zusätzlich der starke Anstieg durch den α -Prozess zu sehen.

und das Maximum bei der 1 kHz-Messung bei etwa 290 K, stimmt mit der generellen Beobachtung überein, dass Relaxationsprozesse bei höheren Temperaturen schneller ablaufen. Der Verlust ist im Maximumsbereich stellenweise größer, als bei der 294 K-Messung.

In der 330 K-Messung ist ein schwaches, lokales Maximum bei etwa 200 Hz zu beobachten, das nicht der β -Relaxation zugeordnet werden kann, da diese bei 330 K bei deutlich höheren Frequenzen auftritt. Zurückzuführen ist das auf die *shoulder transition*, die bereits bei der 1 kHz-Messung bei etwa 340 K beobachtet werden konnte. Da bei nur wenig tieferen Frequenzen bereits der α -Prozess einsetzt und bei hohen Frequenzen artefaktische Effekte für ein starkes Signal sorgen, ist das Maximum der *shoulder transition* nur wenig ausgeprägt. Das Maximum der *shoulder transition* und der β -Relaxation sind mit angepasster Skala in Abbildung 4.12 zu sehen. Der α -

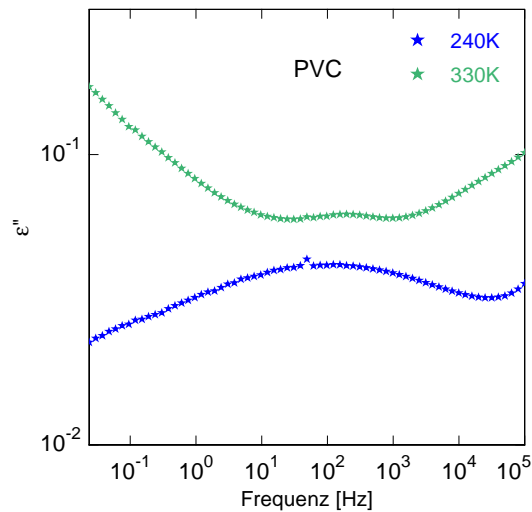


Abbildung 4.12: Verlauf des Imaginärteils ε'' der dielektrischen Funktion von PVC bei 240 K und 330 K. Zu sehen sind die Maxima durch β -Relaxation und *shoulder transition*.

Prozess ist zunächst bei tiefen Frequenzen zu beobachten und sorgt für den massiven Anstieg, der insbesondere bei der Messung für 350 K markant ist. Das Erreichen des Maximums des α -Prozesses ist bei PVC aus zuvor genannten Gründen nicht möglich gewesen, weshalb keine so klaren Maxima wie bei PVAc zu sehen sind.

Wie zuvor schon bei PVAc sollen nun auch für PVC die Aktivierungsenergien der Prozesse bestimmt werden. Nach dem Arrhenius-Prinzip aus Gleichung (2.5) und Abbildung 2.6 kann die Aktivierungsenergie aus der Geradensteigung des Arrhenius-Graphen erhalten werden.

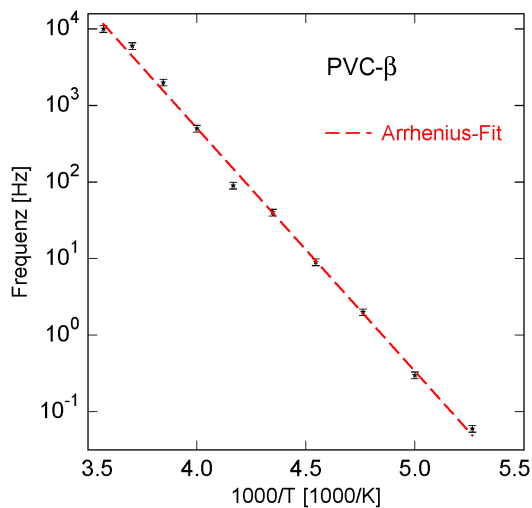


Abbildung 4.13: Arrhenius-Graph für den β -Prozess in PVC. In rot ist eine angepasste Gerade dargestellt.

In Abbildung 4.13 ist ein Arrhenius-Graph für die Positionen der Maxima des β -Prozesses zu sehen. Aus der Steigung der Geraden lässt sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von $E_A = (0,63 \pm 0,01)$ eV bestimmen. Im Vergleich zu dem in [Slu02] bestimmten Wert, ist der in dieser Arbeit bestimmte erneut geringer. Konsistent ist,

dass die bestimmte Aktivierungsenergie des β -Prozesses bei PVC höher liegt, als die des β -Prozesses bei PVAc und gleichzeitig die Maxima bei höheren Temperaturen beobachtet werden konnten.

Neben dem β -Prozess wurde die *shoulder transition* beobachtet, sodass auch deren Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Ein Arrhenius-Graph für die *shoulder transition* ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Das Maximum der *shoulder transition*

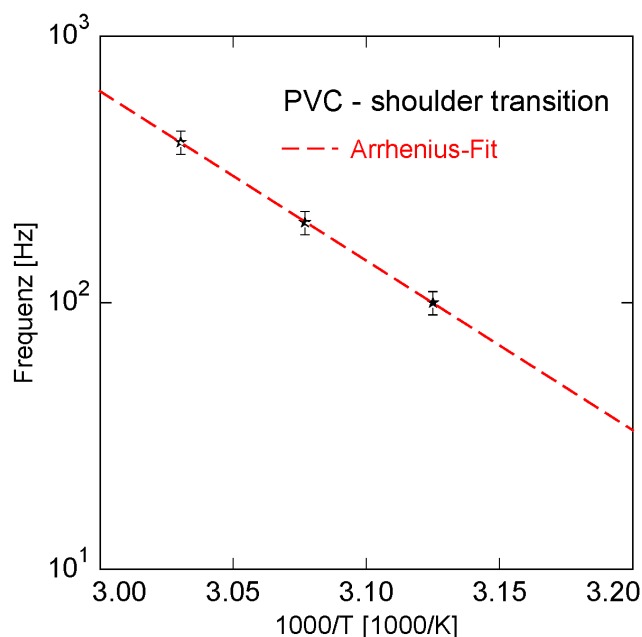


Abbildung 4.14: Arrhenius-Graph für die *shoulder transition* in PVC. In rot dargestellt ist eine numerische Anpassung einer Geraden.

konnte leider nur für drei Temperaturen bestimmt werden, bei anderen Temperaturen wurde das Maximum durch den artefaktischen Anstieg bzw. den α -Prozess überlagert. Aus der Geradensteigung lässt sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von $E_A=(1,26\pm 0,01)$ eV bestimmen. Dieser Wert erscheint von der Größenordnung her sinnvoll, jedoch müssten mehr Messungen für eine definitive Aussage durchgeführt werden.

4.2.2 TSDC-Messung an Polyvinylchlorid

In diesem Abschnitt sollen thermische Depolarisationsströme für PVC untersucht werden. Abbildung 4.15 zeigt den gemessenen Verlauf des Depolarisationsstromes mit der Temperatur. Die Probe wurde dabei über mehrere Stunden bei rund 340 K polarisiert, ehe sie auf etwa 130 K abgekühlt wurde. In diesem Fall wurde die Temperatur über das Thermometer, welches direkt an der Kupferelektrode angebracht ist, gemessen. Daher ist davon auszugehen, dass keine signifikanten Temperaturgradienten vorlagen. Von niedrigen Temperaturen kommend, ist zunächst ein konstanter

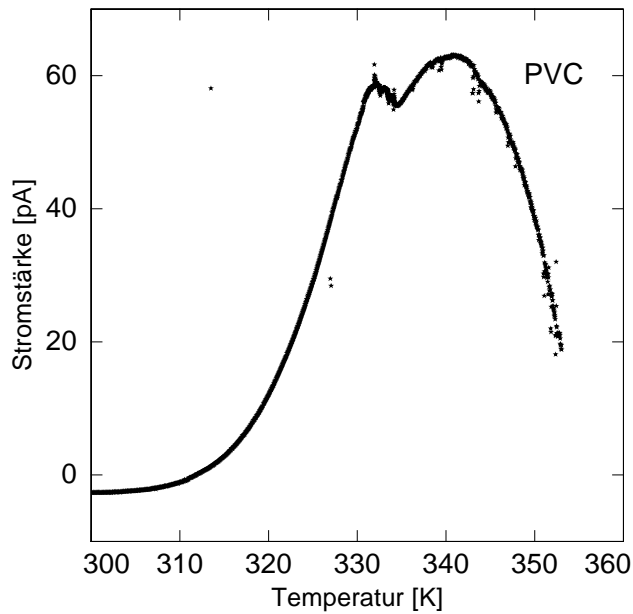


Abbildung 4.15: Darstellung des thermischen Depolarisationsstroms bei einer Messung von PVC. Die Heizrate betrug rund 1,4 K/min.

Strom zu messen, der bei einer Temperatur von rund 310 K beginnt, deutlich zu steigen. Im Bereich dieser Temperaturen beginnt der α -Prozess in PVC einzusetzen. Bei einer Temperatur von 332 K ist ein Maximum nach weitgehend konstantem Anstieg zu beobachten. Oberhalb des Maximums nimmt der Depolarisationsstrom zunächst leicht ab, um anschließend zu einem zweiten Maximum bei etwa 342 K anzusteigen. Danach nimmt der Depolarisationsstrom bis zu den höchsten experimentell zugänglichen Temperaturen kontinuierlich ab. Diese Abnahme der Stromstärke ist zu erwarten, da dann die meisten Systeme bereits relaxiert haben und die Änderungsrate entsprechend kleiner ist. Der starke Anstieg ist bedingt durch ein Einsetzen des α -Prozesses. Der zweite Anstieg besitzt kein in der dielektrischen Spektroskopie gemessenes Äquivalent, möglicherweise wurde ein transientes Phänomen beobachtet. Die genaue Interpretation des Kurvenverlaufes, insbesondere die Ursache des Doppelmaximums, ist derzeit noch nicht abschließend geklärt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die dielektrische Funktion von Polyvinylacetat (PVAc) und Polyvinylchlorid (PVC) im Temperaturbereich von 80 K bis 350 K und dem Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 10^5 Hz untersucht. Dazu wurde ein Plattenkondensator in einem Stickstoffkryostaten verwendet, wobei das jeweilige Polymer als Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten diente. Durch Impedanzmessungen konnte jeweils die Kapazität und der Verlustwinkel bestimmt werden, woraus der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet werden konnten.

Insgesamt zeigten beide Polymere typisches Glasverhalten über den beobachteten Temperatur- und Frequenzbereich. Sowohl bei PVAc als auch bei PVC konnte ein Sekundärprozess bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden, der ein klares Maximum im dielektrischen Verlust verursacht hat. Dessen Aktivierungsenergie wurde zu $E_A = (0,48 \pm 0,02)$ eV bei PVAc und zu $E_A = (0,63 \pm 0,01)$ eV bei PVC bestimmt. Beide Aktivierungsenergien liegen in einem für Sekundärrelaxationen in organischen Gläsern typischen Bereich. Die kleinere Aktivierungsenergie bei PVAc legt die Vermutung nahe, dass der Sekundärprozess in PVAc von den Carboxyl-Seitenketten des Polymers verursacht wird. Das Fehlen von Seitenketten im Falle von PVC lässt diese Dynamik nicht zu. Hier kann nur die Polymerkette selbst relaxieren, möglicherweise wie von [Ish69] vermutet in Form von sogenannten *twisting modes*. Dies macht die größere Aktivierungsenergie plausibel. Bei hohen Temperaturen, im Bereich der jeweiligen Glasübergangstemperatur, konnte für beide Polymere ein starkes Ansteigen von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion festgestellt werden, wie es bei einem kontinuierlichen Übergang von einem Glas zur Schmelze über einen Temperaturbereich erwartet wird. Die Glasübergangstemperatur von PVC lag außerhalb des zugänglichen Messbereiches, während die Glasübergangstemperatur von PVAc bei etwa 300-310 K lag. Entsprechend konnten die Maxima des α -Prozesses bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz des Maximums ließ sich über die VFT-Gleichung, unter Annahme eben genannter Glasübergangstemperatur, gut beschreiben. Weiterhin wurde ein Experiment zur Messung der thermisch stimulierten Depolarisationsströme aufgebaut. Hierbei konnte ebenfalls die strukturelle Relaxation beobachtet werden. Zudem zeigt sich ein weiteres Depolarisationsmaximum, was auf supramolekulare Relaxationen bzw. einen Ausgleich von anfänglich eingefrorenen Raumladungen schließen lässt und mittels dielektrischer Spektroskopie praktisch nicht zugänglich ist. Es steht aus, diese auch bei tieferen Temperaturen zu nutzen. Da durch die Wahl der Polarisierungstemperatur gezielt Mechanismen selektiert werden können, welche angeregt werden und welche nicht, bieten sich weitere Optionen für Experimente. Zusätzlich wäre es interessant, eine bei hohen Temperaturen polari-

sierte Probe für Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb von 1 K zu verwenden und einen Vergleich zu einer unpolarisierten Probe zu erhalten. Die Untersuchung von PVC zeigte, verglichen mit PVAc, einen weiteren Sekundärprozess, dessen Mechanismus und Ursprung unbekannt sind. Die beobachteten Maxima ließen sich gleichermaßen gut durch einen Arrhenius-Graphen beschreiben. Die Aktivierungsenergie dieser Prozesse beträgt $E_A = (1,26 \pm 0,01) \text{ eV}$.

Die untersuchten Proben zeigten prototypisches Verhalten von Polymergläsern, wobei die Sekundärprozesse prinzipiell seitengruppenbedingt oder aus nicht strukturellen Moden der Polymerkette resultieren können. Die thermisch stimulierte Depolarisation eröffnet im Vergleich zur dielektrischen Spektroskopie eine höchst interessante Möglichkeit transiente Nichtgleichgewichtsphänomene in polarisierbaren Materialien zu untersuchen, obgleich die Interpretation dieser Depolarisation nach wie vor eine Herausforderung darstellt.

Literaturverzeichnis

- [And02] *AH2500A 1kHz Ultra-Precision Capacitance Bridge - Operation and Maintenance Manual*, Cleveland, Ohio, 2002.
- [Arr89] S. Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*, Wilhelm Engelmann, 1889.
- [Bol15] D. Boll, *Permittivität von HY-1 Glas im MHz-Bereich zwischen 10 mK and 350 K*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2015.
- [Deb12] P. Debye, *Zur Theorie der spezifischen Wärmen*, Annalen der Physik, **344**, 789, 1912.
- [Ehr53] P. Ehrlich, *Dielectric Properties of Teflon from Room Temperature to 314 °C and from Frequencies of 10^2 to 10^5 c/s*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, **51**(4), 185–188, 1953.
- [Ens05] C. Enss und S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer, Heidelberg, 2005.
- [Fre16] B. Frey, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2016, in Vorbereitung.
- [Gol69] M. Goldstein, *Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture*, Journal of Chemical Physics, **51**(9), 3728–3739, 1969.
- [Haa16] M. Haas, *Dielektrische Permittivität von amorphem Polyvinylacetat im Frequenzbereich zwischen 50 Hz und 20kHz bei tiefen Temperaturen*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2016.
- [Hav67] S. Havriliak und S. Negami, *A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers*, Polymer Journal, **8**, 161–210, 1967.
- [Hun14] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 2014.
- [Ish69] Y. Ishida, *Dielectric Relaxation of High Polymers in the Solid State*, Journal of Polymer Science, **7**, 1835–1861, 1969.
- [Koh54] R. Kohlrausch, *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*, Annalen der Physik, **167**, 179–214, 1854.

- [Kre03] F. Kremer und A. Schönhal, *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, 2003.
- [Nei15] M.M. Neiczer, *Dielektrische Permittivität und elektrische Leitfähigkeit von HY-1 Glas zwischen 80K und 350K*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2015.
- [Nov01] *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer - Users's Manual*, Montabaur, Germany, 2001.
- [Noz87] R. Nozaki und S. Mashimo, *Dielectric relaxation measurements of poly(vinyl acetate) in glassy state in the frequency range 10^{-6} – 10^6 Hz*, Journal of Chemical Physics, **87**, 2271–2277, 1987.
- [Pin09] S. S. Pinto, J. J. M. Ramos, und H. P. Diogo, *The slow molecular mobility in poly(vinyl acetate) revisited: New contributions from thermally stimulated currents*, European Polymer Journal, **45**, 2644–2652, 2009.
- [Poh02] R. O. Pohl, X. Liu, und E. Thompson, *Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids*, Reviews of Modern Physics, **74**, 991, 2002.
- [Rei05] A. Reiser, *Glasübergang niedermolekularer organischer Flüssigkeiten unter Druck - Dielektrische und dilatometrische Studien*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2005.
- [Sch16] M. Schrodin, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2016, in Vorbereitung.
- [Sin16] L. Singer, *Dielektrische Permittivität von amorphem Polyvinylchlorid im 2- und 8-Meter-Band bei tiefen Temperaturen*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2016.
- [Slu02] A. I. Slutsker, Y. I. Polikarpov, und K. V. Vasil'eva, *On the Determination of the Energy of Activation of Relaxation Transitions in Polymers by Differential Scanning Calorimetry*, Technical Physics, **47**(7), 880–885, 2002.
- [Tya07] M. Tyagi, A. Alegría, und J. Colmenero, *Broadband dielectric study of oligomer of poly(vinyl acetate): A detailed comparison of dynamics with its polymer analog*, Physical Review, **75**, 2007.
- [Utr84] L. A. Utracki und J. A. Jukes, *Dielectric Studies of Poly(vinyl chloride)*, Journal of Vinyl Technology, **6**, 1984.
- [Vog83] W. Vogel, *Glaschemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.

- [Wü02] A. Würger, A. Fleischmann, und C. Enss, *Dephasing of Atomic Tunneling by Nuclear Quadrupoles*, Physical Review Letters, **89**, 237601, 2002.
- [Zac32] W.H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*, Journal of the American chemical society, **54**(10), 3841–3851, 1932.
- [Zel71] R. C. Zeller und R. O. Pohl, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids*, Physical Review B, **4**(6), 2029, 1971.

Danksagung

Abschließend möchte ich meinen Dank all denjenigen aussprechen, die einen Beitrag zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Zunächst geht mein Dank an PROF. DR. CHRISTIAN ENSS für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe ausführen zu können und für eine erste Einführung in dieses spannende Gebiet.

Bei DR. ANDREAS REISER möchte ich mich für die viele Zeit, die er sich für Hilfe bei kleineren und größeren Problemen im Labor, für seine Ausführungen zu allen Bereichen der Physik, die stets unterhaltsam und interessant waren sowie für seine detaillierte Korrektur dieser Arbeit genommen hat, bedanken.

ANNINA LUCK danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und den zahlreichen sinnvollen Hinweisen, die mir auch bei nachfolgenden Projekten sicherlich helfen werden.

An MARCEL HAAS, LENNART SINGER und MATTHIAS SINNWELL richtet sich mein Dank für die vielen unterhaltsamen Stunden im Labor/Büro und für die allgemein gute Zeit.

Generell möchte ich mich bei der ganzen Arbeitsgruppe F3 und F4 für die interessanten und anregenden Gespräche bei Mittagessen und in der Kaffecke bedanken.

Ebenso geht mein Dank an KEVIN LANGE und THOMAS STUBER, die Teile ihrer Freizeit der Korrektur dieser Arbeit gewidmet haben und zahlreiche hilfreiche Anstöße gegeben haben.

Abschließend gilt mein Dank natürlich meiner Familie und meinen Freunden, die mich über die gesamte Dauer der Arbeit unterstützt haben und gerade in arbeitsintensiven Phasen viel Verständnis aufgebracht haben.

Erklärung

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

Heidelberg, den

.....
(Aljoscha Auer)