

Dielektrische Relaxationsspektroskopie an Polymeren

1 Einleitung

Die Eigenschaften von Polymeren werden sowohl durch ihre Struktur (Kettenstruktur und Überstrukturen) als auch durch ihr molekulares Bewegungsverhalten bestimmt. Die Untersuchung molekularer Bewegungsprozesse in Polymeren und in „weicher Materie“ ganz allgemein ist daher von entscheidender Bedeutung zum Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung solcher Materialien. Hier setzen die so genannten Relaxationsmethoden an.

Die dielektrische Relaxationsspektroskopie bietet gegenüber der mechanischen Relaxationsspektroskopie den Vorteil, dass ein sehr großer Frequenzbereich untersucht werden kann. Die dielektrische Breitband-spektroskopie erlaubt Messungen in einem Bereich von 10^{-6} Hz bis 10^{12} Hz. Bei Polymeren erhält man dabei Informationen über die Dynamik der Kettensegmente, über den Glasübergang, aber auch über die elektrischen Eigenschaften der Polymere, wie z.B. die frequenzabhängige Leitfähigkeit. Der Versuch befasst sich mit der Dynamik molekularer Dipole, die mit der Polymerkette gekoppelt sind.

2 Grundlegende Größen

Die Definition der elektrischen Polarisation \vec{P} für ein bezüglich des elektrischen Feldes isotropes Material lautet:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}. \quad (1)$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und ϵ die dielektrische Permittivität.

Die Polarisation \vec{P} entsteht durch das Einbringen von Materie in ein elektrisches Feld \vec{E} und setzt sich aus der **Verschiebungspolarisation** und der **Orientierungspolarisation** zusammen. Die Verschiebungspolarisation entsteht durch Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber dem Kern. Bei der Orientierungspolarisation richten sich die vorhandenen permanenten Dipole im elektrischen Feld aus um in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen. In Gleichung 1 wurde die Annahmen gemacht, dass die Dielektrizitätszahl ϵ ein Skalar ist, d.h. dass die Materie zwischen den Kondensatorplatten bezüglich des elektrischen Feldes isotrop ist. Im Allgemeinen ist ϵ ein Tensor 2. Stufe. Außerdem wird ϵ zunächst als konstante Größe betrachtet, daher die Bezeichnung **Dielektrizitätskonstante**. Für das im Versuch untersuchte Polymer kann die letzte Annahme nicht mehr aufrecht erhalten werden, da die Dipolbeweglichkeit von der Messfrequenz und der Temperatur abhängt. Bei dem zu untersuchendem Polymer handelt es sich um **Polyvinylacetat** mit einem permanenten Dipolmoment senkrecht zur Kette. Man spricht dabei von einem **Typ A Polymer**, s. Abb. 1.

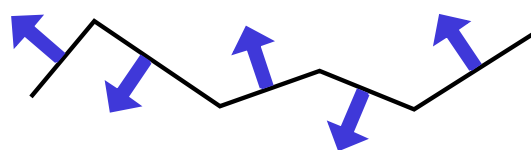


Abbildung 1: Typ A Polymere: Permanente Dipole senkrecht zur Polymerkette.

Bringt man polarisierbare Materie in ein elektrisches Wechselfeld

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

mit der Amplitude \vec{E}_0 und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$, so beobachtet man eine Frequenzabhängigkeit von ϵ . Zur einfacheren Darstellung verwendet man eine komplexe Darstellung der dielektrischen Funktion $\epsilon^*(\omega)$:

$$\epsilon \rightarrow \epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3)$$

Dabei sind ϵ' und ϵ'' der Real- und der negative Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl. Wenn die molekularen Dipole dem äußeren Feld nicht mehr folgen können, beobachtet man eine Phasenverschiebung zwischen dem angelegten elektrischen Feld \vec{E} und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} um einen Phasenwinkel δ :

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \sin(\omega t - \delta), \quad (4)$$

wobei die Größen ϵ' , ϵ'' und δ in folgender Beziehung stehen:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (5)$$

Die Dielektrizitätskonstante ϵ für Materialien ohne Phasenverschiebung wird definiert als Verhältnis der Kapazität eines Kondensators mit Materie C zu seiner Leerkapazität C_0 . Für ein elektrisches Wechselfeldes wird daraus:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{C^*}{C_0}, \quad (6)$$

wobei die komplexe Kapazität C^* über die folgende Beziehung mit der komplexen elektrischen Impedanz Z^* verknüpft ist:

$$C^* = \frac{1}{i\omega Z^*} \quad (7)$$

Damit sind die grundlegenden für den Versuch notwendigen Größen definiert.

3 Relaxationsprozesse

3.1 Relaxation in der Zeitdomäne

Abbildung 2 gibt das Verhalten der Polarisation \vec{P} in Abhängigkeit der Zeit t wieder, wenn ein zuvor angelegtes elektrisches Feld $\vec{E}(t)$ abgeschaltet wird. Man erkennt zwei Prozesse. Direkt nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes ($t = t_0$) kommt es zu einem nahezu instantanen Verschwinden der (durch das angelegte elektrische Feld induzierten) Verschiebungspolarisation \vec{P}_{ind} . Dies geschieht innerhalb einer typischen Zeitskala von etwa $\tau < 10^{-10}$ s. Als zweiter Prozess ist ein langsames (im einfachsten Fall exponentielles) Abfallen der Polarisation zu erkennen. Diesen Abfall in $\vec{P}(t)$ kann man damit erklären, dass die orientierten Dipole mit zunehmender Zeit durch thermische Stöße wieder in eine statistische Verteilung zurückkehren. Bei dieser Relaxation der permanenten Dipole fällt die durch das Feld eingebrachte Orientierungspolarisation \vec{P}_{or} auf Null ab. Bei einem exponentiellen Abfall der Orientierungspolarisation wird der Abfall auf den e -ten Teil durch die **Relaxationszeit** τ charakterisiert.

Diese Relaxation der Orientierungspolarisation geschieht bei Polymeren und anderen Glasbildnern bei Temperaturen oberhalb der **Glasübergangstemperatur**. Bei Polymeren ist die Relaxation der molekularen Dipole dabei mit kooperativen Umlagerungen der Kettensegmente verknüpft. Man nennt diesen Relaxationsprozess Segmentrelaxation oder α -Prozess.

Eine Untersuchung des Relaxationsverhaltens in Abhängigkeit der Zeit nennt man Relaxationsexperiment in der Zeitdomäne.

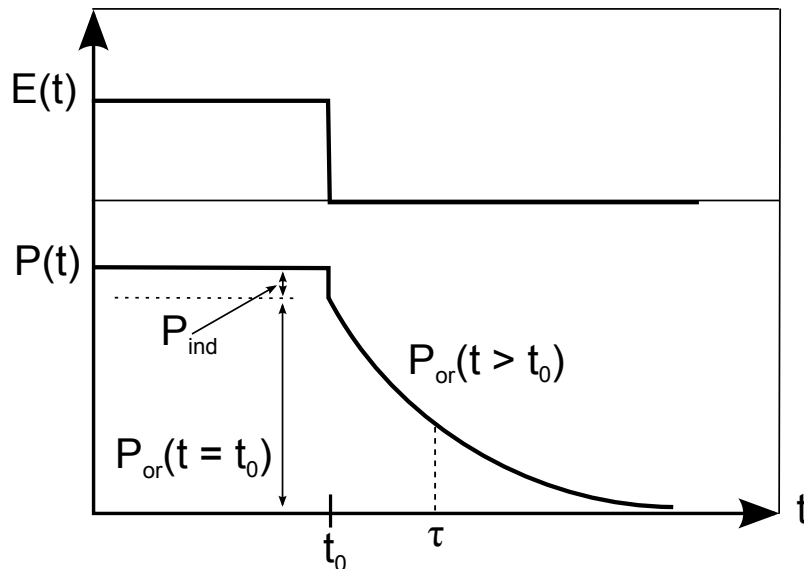


Abbildung 2: Relaxation in der Zeitdomäne.

3.2 Relaxation in der Frequenzdomäne

Relaxationsprozesse lassen sich vielfach besser in der so genannten Frequenzdomäne beobachten. Hierbei wird die Frequenz des angelegten elektrischen Wechselfeldes variiert. Im idealisierten Falle isolierter, permanenter Dipole im viskosen Medium beobachtet man dabei folgendes Verhalten für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion (s. Abbildung 3). Einen solchen Relaxationsprozess mit nur einer Relaxationszeit nennt man auch **Debye-Relaxation**.

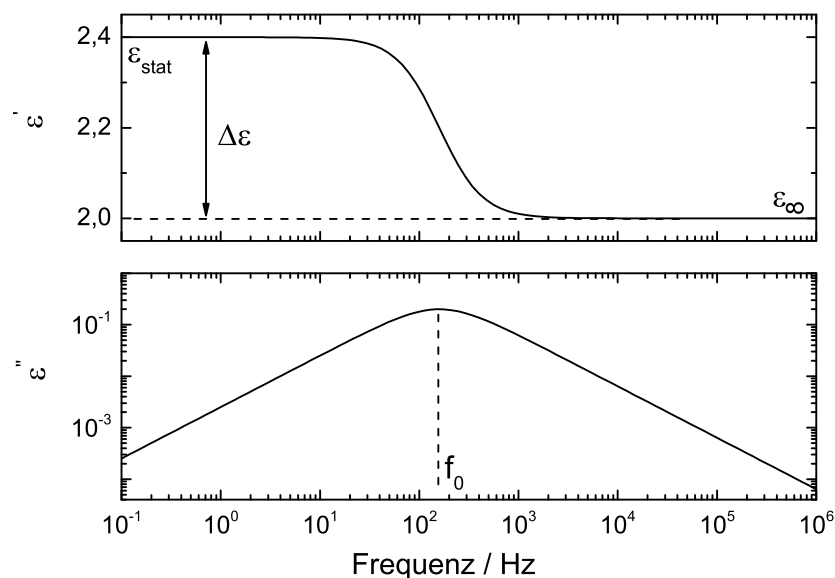


Abbildung 3: Debye-Relaxation.

Wie ist dieses Verhalten zu verstehen? Liegen niedrige Frequenzen an, können die Dipole des Materials ohne Verzögerung dem elektrischen Feld folgen. Bei höheren Frequenzen jedoch schaffen die Dipole es nicht mehr dem elektrischen Feld instantan zu folgen und der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ' fällt mit steigender Frequenz. Der Imaginärteil ϵ'' zeigt ein Maximum. Für den Debye-Relaxator

gilt am Maximum $\omega\tau = 1$, wobei τ der Relaxationszeit in der Zeitdomäne entspricht. Bei mittleren Frequenzen kommt es zwischen dem elektrischen Feld und dem Verschiebungsstrom zu einer Phasenverschiebung. Die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung des Kondensators ist ungleich $\pi/2$ und es kommt zu Energieverlusten für das elektrische Feld.

$\epsilon'(\omega)$ bezeichnet man auch als Speicher- und $\epsilon''(\omega)$ als Verlustanteil der dielektrischen Funktion.

Bei sehr hohen Frequenzen können die Dipole dem elektrischen Feld nicht mehr folgen und bleiben in ihrer statistischen Verteilung. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion geht für sehr große Frequenzen gegen Null. Der Beitrag der Orientierungspolarisation zum Realteil wird ebenfalls Null, jedoch verbleibt ein konstanter Beitrag zu ϵ' durch die sehr viel schnellere, induzierte Polarisation.

Treten bei anderen Frequenzen weitere Relaxationen auf, so kann es zu weiteren „Stufen“ in $\epsilon'(\omega)$ und Maxima in $\epsilon''(\omega)$ kommen. Ein solcher Relaxationsmechanismus ist z.B. die so genannte β - oder Johari-Goldstein-Relaxation in Glasbildnern, die von lokalen Bewegungen der Moleküle herrührt.

In realen Systemen kommt es häufig zu Verbreiterungen und Asymmetrien an den Flanken der $\epsilon''(\omega)$ -Kurven. Zur Begründung kann man zwei Modelle zur Betrachtung ziehen. Zum einen kann man annehmen, dass es eine Verteilung von Dipolen in der Probe gibt, die mit unterschiedlichen Relaxationszeiten relaxieren, da sie sich in unterschiedlichen Umgebungen befinden. In diesem Fall treten unterschiedliche Wechselwirkungen auf und dadurch relaxieren manche Dipole schneller und andere langsamer.

Ein anderer Ansatz zur Begründung der Verbreiterung der Relaxationsprozesse ist, dass sich alle Dipole zwar gleich verhalten, dass ihre Relaxationsgeschwindigkeiten jedoch nicht konstant sind, sondern mit fortschreitender Relaxation geringer werden. In den letzten Jahren wird ausgehend von NMR-Experimenten die erste Vorstellung (Dipole in verschiedenen Umgebungen) favorisiert.

Einen mathematischen Zugang zu den Verteilungsfunktionen erhalten wir über folgende (halbseitige) Fouriertransformation, die sich mit Hilfe des linearen Superpositionsprinzips ergibt:

$$1 - i\omega \int_0^{\infty} \phi(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{\epsilon_{\text{dip}}^*(\omega) - 1}{\epsilon_{\text{stat}} - 1} \quad (8)$$

$$\text{mit } \phi(t) = \frac{\epsilon^*(t) - \epsilon_{\infty}}{\Delta\epsilon}, \quad \Delta\epsilon = \epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_{\infty}, \quad \epsilon_{\text{stat}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon', \quad \epsilon_{\infty} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon' \quad (9)$$

Für die normierte Relaxationsfunktion $\phi(t)$ lassen sich nun verschiedene Ansätze machen. Beispielsweise kann man einen exponentiellen Abfall (Debye-Prozess, siehe Abbildung 3) ansetzen.

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich die Debye-Gleichung in der Frequenzdomäne:

$$\frac{\epsilon_{\text{dip}}^*(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (11)$$

Ein anderer Ansatz ist die gestreckte exponentielle Kohlrausch-(Williams-Watts)-Funktion:

$$\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \quad (12)$$

Dabei gilt für den Exponenten $0 < \beta \leq 1$. Für die Frequenzdomäne gibt es nur numerische Lösungen.

Ausgehend von der Debye-Gleichung wurden folgende empirische Relaxationsfunktionen vorgeschlagen:

$$\text{Cole-Cole Funktion: } \epsilon_{\text{CC}}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_{\text{CC}})^{\beta}} \quad \text{mit } 0 < \beta \leq 1 \quad (13)$$

$$\text{Cole-Davidson Funktion: } \epsilon_{\text{CD}}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau_{\text{CD}})^{\gamma}} \quad \text{mit } 0 < \gamma \leq 1 \quad (14)$$

$$\text{Havriliak-Negami Funktion: } \epsilon_{\text{HN}}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\beta})^{\gamma}} \quad \text{mit } 0 < \beta, \beta\gamma \leq 1 \quad (15)$$

Da es sich um empirische Funktionen handelt, liegt ihnen kein molekulares Modell zugrunde. Die genaueren mathematischen Zusammenhänge können bei Interesse in der Literaturliste nachgelesen werden.

Während die Cole-Cole Funktion noch die Symmetrie des Debye-Prozesses bewahrt und lediglich die Flanken durch den Parameter β verändern, kann man durch die Cole-Davidson Funktion das gemessene Spektrum auch bei einer verzögerten Abstiegsflanke anpassen, s. Abb. 4. Die Havriliak-Negami Funktion kann als eine Art Kombination aus beiden angesehen werden. Aufgrund der Asymmetrien, die durch den Parameter γ ausgedrückt werden, steht das Maximum in $\epsilon''(\omega_{\text{Max}})$ mit der Relaxationszeit τ folgendermaßen in Beziehung:

$$\frac{1}{\tau_{\text{Max}}} = \omega_{\text{Max}} = \frac{1}{\tau_{\text{CD}}} \tan\left(\frac{\pi}{2\gamma + 2}\right) \quad (16)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{Max}}} = \omega_{\text{Max}} = \frac{1}{\tau_{\text{HN}}} \left[\sin\left(\frac{\beta\pi}{2 + 2\gamma}\right) \right]^{\frac{1}{\beta}} \left[\sin\left(\frac{\beta\pi\gamma}{2 + 2\gamma}\right) \right]^{-\frac{1}{\beta}}, \quad (17)$$

wobei ω_{Max} die Frequenz im Maximum, τ_{Max} die Relaxationszeit, die sich durch die Annahme $\omega\tau = 1$ ergeben würde und τ_{CD} bzw. τ_{HN} die korrigierten Relaxationszeiten sind.

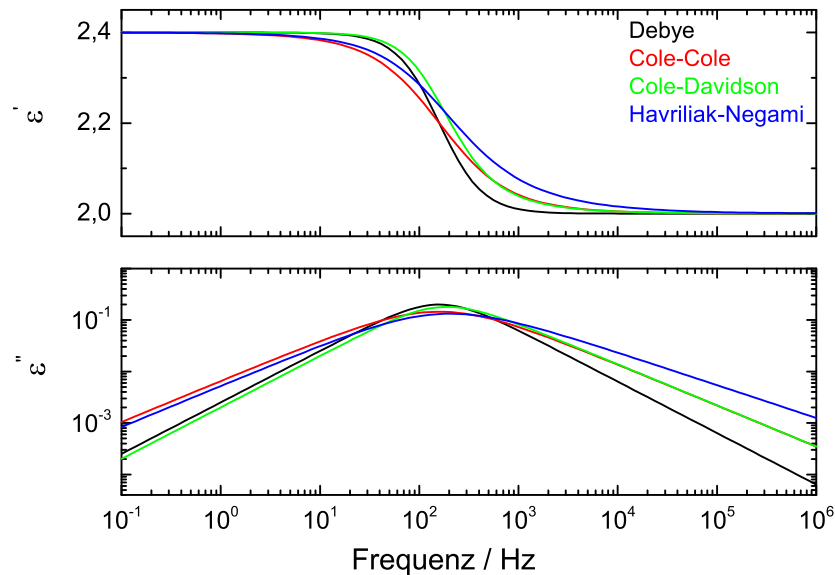


Abbildung 4: Vergleich der verschiedenen empirischen Funktionen.

Abgesehen vom Relaxationsprozess der permanenten Dipole in der Probe können auch weitere Phänomene in den Spektren $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ beobachtet werden. Zu nennen sind hierbei die Oberflächenpolarisation der Elektroden durch in der Probe enthaltene Ionen, so genannte mesoskopische Grenzflächeneffekte (Maxwell-Wagner-Sillars Effekt) und Gleichstromleitfähigkeitseffekte. Letzteres tritt in den Spektren dieses Versuchs für hohe Messtemperaturen auf. Mathematisch lässt sich der Beitrag aus der Betrachtung der Maxwell-Gleichungen ableiten. Für den Fall eines elektrischen Wechselfeldes $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ ergibt sich aus den äquivalenten Gleichungen für die Stromdichte \vec{j} und der zeitlichen Änderung des dielektrischen Verschiebungsstromes:

$$\vec{j} = \sigma^* \vec{E} \quad (18)$$

$$\frac{d\vec{D}}{dt} = i\omega\epsilon_0\epsilon^* \vec{E} \quad (19)$$

eine Beziehung zwischen der dielektrischen Funktion und der komplexen Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$ zu

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) \quad (20)$$

Daraus sieht man sehr schnell, dass sich für eine reine ohmsche, reelle Leitfähigkeit kein Beitrag im Realteil der dielektrischen Funktion, wohl aber ein Beitrag im Verlustanteil ergibt:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega} \quad (21)$$

Eine wichtige Darstellung für Relaxationsprozesse (zusätzlich zu den $\epsilon'(f)$ - und $\epsilon''(f)$ -Plots) sind die so genannten Cole-Cole-Plots, s. Abb. 5. Dabei wird der Realteil gegenüber dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion dargestellt. Es entsteht für den Debye-Prozess ein Halbkreis, der die ϵ' -Achse bei ϵ_∞ und $\epsilon_\infty + \Delta\epsilon$ schneidet. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht also der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$. Dies gilt auch für nicht halbkreisförmige Trajektorien. An den Cole-Cole-Plots erkennt man sehr schön die Abweichungen vom idealisierten Debye-Prozess. Außerdem kann man aus ihnen mittels Geraden die Parameter β und γ bestimmen.

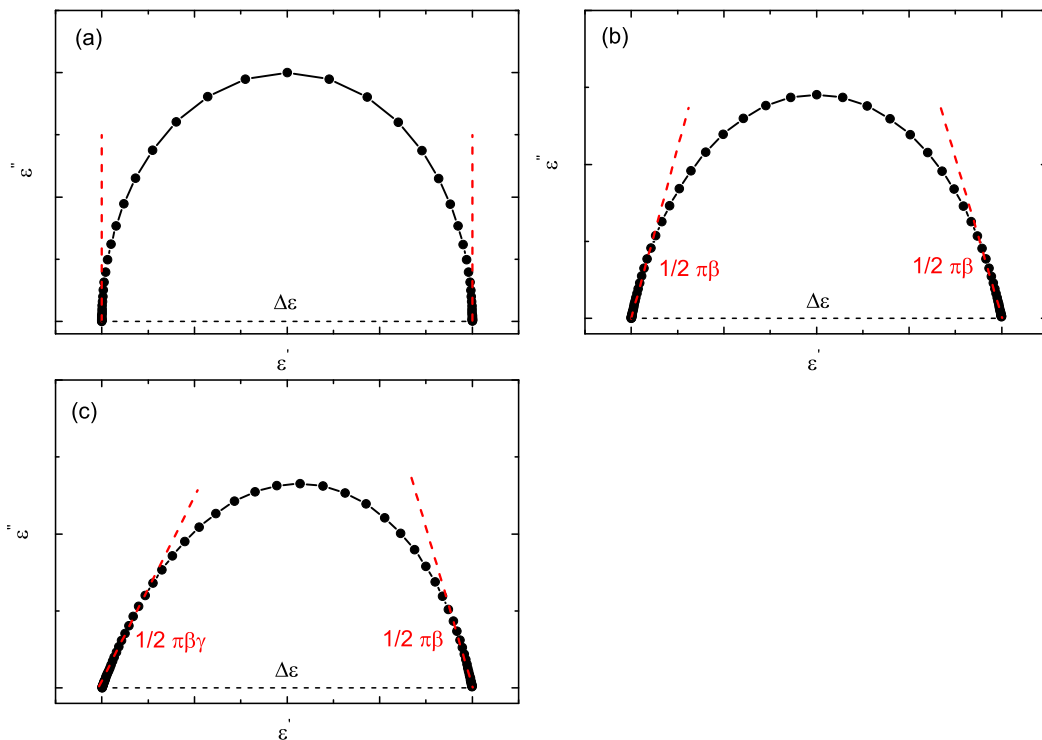


Abbildung 5: (a) Debye-, (b) Cole-Cole-, (c) Havriliak-Negami-Prozess im Cole-Cole-Plot.

4 Temperaturabhängigkeit des Relaxationsprozesses

Wegen der Kopplung der Dipolrelaxationen mit molekularen Bewegungsvorgängen in der Probe ist es bereits anschaulich klar, dass Relaxationsprozesse temperaturabhängig sind. Für die Orientierungspolarisation gilt, dass man ähnliche Relaxationskurven wie in Abbildung 3 erhält, wenn man die Temperatur konstant hält und die Frequenz variiert oder die Frequenz konstant hält und die Temperatur variiert. Dies ist mathematisch einsichtig, weil die meisten Relaxationsmodelle vom Produkt $\omega\tau$ abhängen. Hält man die Messfrequenz ω konstant, so hängt $\epsilon^*(\omega)$ nur noch von τ ab. Da die Relaxationszeit τ ein Maß für die charakteristische Zeit der molekularen Umlagerungsprozesse ist, ist diese temperaturabhängig. Für viele niedermolekulare Flüssigkeiten gilt analog zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität eine **Arrhenius**-Gleichung für die Relaxationszeit τ :

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (22)$$

Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie und τ_{∞} die Relaxationszeit im Limes hoher Temperaturen. Für Glasbildner kommt es bei tiefen Temperaturen (in der Nähe der Glasübergangstemperatur) zur Verlangsamung der molekularen Bewegungsvorgänge. Die Dipolrelaxation friert ein. Im einfachsten Fall kann man eine solche Singularität mit der **Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung** beschreiben:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (23)$$

T_0 die so genannte Vogel Temperatur oder auch ideale Glasübergangstemperatur und D ist eine Konstante.

5 Aufbau der Messapparatur

Das Messprinzip der verwendeten Kompensationsschaltung ist in Abbildung 6 dargestellt.

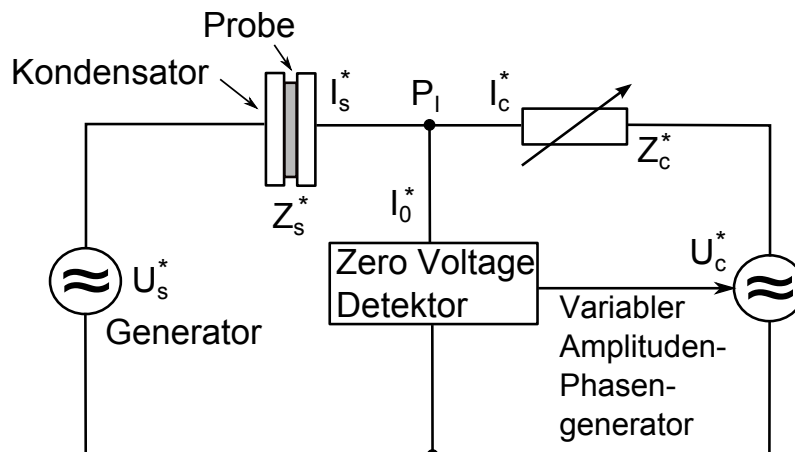


Abbildung 6: Aufbau der Impedanz - Messbrücke.

Verwendet wird eine Kompensationsschaltung zur Messung der komplexen Impedanz der Probe. $Z_s^*(\omega)$ ist die Probenimpedanz und $Z_c^*(\omega)$ eine einstellbare Kompensationsimpedanz. Der Generator erzeugt die gewünschte Wechselspannung $U_s^*(\omega)$, die einen Strom $I_s^*(\omega)$ über P_1 erzeugt. Gleichzeitig generiert ein variabler Amplituden-Phasen Generator (VAPG) einen Strom $I_c^*(\omega)$, der durch die Kompensationsimpedanz $Z_c^*(\omega)$ nach P_1 fließt. Die automatische Messbrücke versucht nun die beiden Ströme so einzustellen, dass am „Zero Voltage Detektor“ keine Spannung mehr gemessen wird. Bei Abweichung werden die Werte für den VAPG angepasst. Für die abgeglichene Brücke wird die Impedanz der Probe berechnet aus:

$$Z_s^*(\omega) = \frac{U_s^*(\omega)}{I_s^*(\omega)} = \frac{-U_c^*(\omega)}{I_c^*(\omega)} Z_c^*(\omega) \quad (24)$$

Der Frequenzbereich der im Versuch verwendeten Messbrücke (HP 4192A) liegt bei 100 Hz bis 1 MHz. Jedoch können an der oberen und unteren Frequenzgrenze keine genauen Werte bestimmt werden. Bitte verdeutlichen Sie sich diesen Sachverhalt anhand einer Überschlagsrechnung für den Stromfluss bei hohen und niedrigen Frequenzen für einen Kondensator mit einer Kapazität von $C = 100 \text{ pF}$.

Der geringe Stromfluss an der unteren Grenze des Frequenzbereichs ist ursächlich für den dort zunehmenden Messfehler. Die geringe Impedanz am oberen Frequenzbereich hat zur Folge, dass der Messfehler durch parasitäre Kapazitäten, Kabelimpedanzen und Signallaufzeiten dominiert wird.

Die temperaturabhängigen Messungen der Permittivitäten werden an dem *Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer* der Firma *Novocontrol* durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Nachfolgermodell der verwendeten Messbrücke. Der Vorteil dieses Analysers liegt in der automatischen Temperaturansteuerung des Kryostaten, in dem sich die Probe befindet, mittels Stickstoffkühlung. Zusätzlich kann der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion über einen größeren Frequenzbereich ($10^{-1} \text{ Hz} - 10^7 \text{ Hz}$) untersucht werden.

Bitte vertiefen Sie die angeschnittenen Themen durch die beigefügte Literaturliste (und weiterführende Literaturangaben der darin enthaltenen Texte). Dabei sind folgende zusätzliche Themen für das Verständnis des Versuchs zu erarbeiten:

- Polymere (z.B. Glasübergang von Polymeren)
- Open/Short- und Open/Short/Load-Korrektur
- Wiederholung der Grundlagen der Elektrotechnik (Wechselstrom im RC-Kreis)

6 Aufgaben

Das Ziel des Versuches ist es die Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteiles der dielektrischen Funktion $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon''$ für das Polymer Polyvinylacetat als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen. Aus den Messdaten für jede Temperatur ist die charakteristische Relaxationszeit zu bestimmen. Außerdem müssen die Daten in charakteristischen Plots dargestellt werden.

6.1 Vorgehensweise:

- Machen Sie sich mit der Messbrücke vertraut und bestimmen Sie die Leerkapazität bei 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz.
- Nehmen Sie die zur Open-, Short- und Load-Korrektur ($C_{\text{Load}} = 103 \text{ pF}$) erforderlichen Daten im Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz bei Raumtemperatur auf. Zu beachten ist, dass bei der Open-, Load- und DUT-Messung der Realteil G und Imaginärteil B der **Admittanz** ($Y^* = G + iB$) in der Tabelle gespeichert wird, während bei der Short-Messung der Realteil R und Imaginärteil X der **Impedanz** ($Z^* = R + iX$) gespeichert wird.
- Präparieren Sie die Messzelle mit der Probe auf einer Heizplatte bei $T \approx 150^\circ\text{C}$. Temperieren Sie anschließend die Zelle in dem Kryostaten auf 70°C . Die Temperierung geschieht mittels Druckluft. Ist die Temperatur stabil, führen Sie die DUT-Messung durch.
- Führen Sie mit einer bereits präparierten Polymerprobe (Plattenabstand: $100 \mu\text{m}$) am Alpha Analyser temperaturabhängige Messungen in dem Temperaturbereich von 90°C bis 50°C durch. Anmerkung: Bei den gewonnenen Daten (Real- und Imaginärteil der Permittivität) handelt es sich um bereits korrigierte Messwerte.

6.2 Auswertung:

- Berechnen Sie aus den Messwerten, gemessen an der Messbrücke HP 4192A bei Raumtemperatur, den Realteil der Kapazität $C'(f)$ und tragen Sie diesen zusammen mit dem mittels der Open, Short- und Load-Korrektur korrigierten Realteil der Kapazität $C'_{\text{kor}}(f)$ über den Logarithmus der Frequenz $\log(f)$ auf. Vergleichen Sie die Werte mit den bei den drei Frequenzen gemessenen Leerwerten. Was kann man daraus über den Fehler der Messung aussagen und welchen Einfluss spielt die dielektrische Eigenschaft der Glasfasern?
- Vergleichen Sie zudem die korrigierten und nicht korrigierten Kapazitäten, gemessen bei 70°C an der Messbrücke.
- Bestimmen Sie $\epsilon'(f)$ und $\epsilon''(f)$ aus den korrigierten Kapazitäten bei $T = 70^\circ\text{C}$ und tragen Sie die beiden Größen logarithmisch gegenüber der Frequenz auf. Vergleichen Sie diese Ergebnisse mit den temperaturabhängigen Permittivitäten, aufgenommen am Alpha Analyser. Diskutieren Sie die Kurven.
- Stellen Sie die $\epsilon'(T)$ und $\epsilon''(T)$ -Werte bei einer festen, günstigen Frequenz (z.B. $f = 10\text{ kHz}$) in einem Temperatur-Diagramm dar und interpretieren Sie die Ergebnisse.
- Stellen Sie die ϵ' und ϵ'' -Werte in Cole-Cole-Plots dar und interpretieren Sie die Ergebnisse. Was fällt Ihnen auf, wenn Sie die Cole-Cole Plots mit den temperaturabhängigen $\epsilon'(f)$ - und $\epsilon''(f)$ -Plots vergleichen?
- Bestimmen Sie exemplarisch für eine Temperatur mit welchem Fitmodell (Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson oder Havriliak-Negami) sich $\epsilon'(f)$ und gleichzeitig $\epsilon''(f)$ am besten beschreiben lassen und begründen Sie Ihre Entscheidung.
- Bestimmen Sie mit Ihrem ausgesuchten Modell die charakteristische Relaxationszeit τ_{Max} und den/ die Parameter β und/oder γ für verschiedene Temperaturen.
- Vergleichen Sie die gewonnenen Parameter mit den Parametern, die sich aus den Geraden, angepasst an die Cole-Cole Plots, ergeben und diskutieren Sie die Fehler. Was fällt Ihnen auf?
- Stellen Sie $-\log(\tau)$ gegenüber $1/T$ in K^{-1} dar und interpretieren Sie die Ergebnisse. Tragen Sie dazu auch die Glasübergangstemperatur $T(f = 10^{-2}\text{ Hz}) = 38^\circ\text{C}$ in Kelvin in das Diagramm ein.