

**DIE GEGENSEITIGE ANORDNUNG UNTERSCHIEDLICHER SIGNALE
DES GLASÜBERGANGS AMORPHER POLYMERE**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

Doktor

eines Wissenschaftszweiges (Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Wissenschaftlichen Rat
der Technischen Hochschule
"Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg
Fakultät für Naturwissenschaften

von

Dipl.-Phys. Konrad Schneider, geb. am 24. Nov. 1953 in Zwickau

Zwickau, Januar 1984

A handwritten signature in black ink, reading "K. Schneider". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.

Die vorliegende Arbeit entstand im Wissenschaftsbereich "Technische Physik" der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg unter der Betreuung von Herrn Doz. Dr. sc. nat. E.-J. Donth. Trotz teilweise unterschiedlicher Auffassungen verfolgte er die Arbeit stets mit großem Interesse und ermöglichte eine kritisch-konstruktive Zusammenarbeit. Dafür gilt ihm mein besonderer Dank.

Wesentliche Hilfe erhielt ich durch Herrn Dr. K. Schröter und Herrn Dr. W. Schenk, die die mechanischen bzw. einen Großteil der Kernresonanzmessungen durchführten; dafür möchte ich hiermit danken. Herr Dr. E. Schlosser besorgte einen Teil der dielektrischen Messungen, Herr Prof. W. Mischok und Herr Dr. Chr. Schick ermöglichten die Messungen am Unirelax in Güstrow. Ihnen möchte ich an dieser Stelle besonderen Dank sagen.

Weiterhin danke ich den vielen Mitarbeitern der Sektion, die durch Diskussion beim Zustandekommen meiner Arbeit mitgeholfen und mich bei ihrer Fertigstellung unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Häufig verwendete Variablen, Abkürzungen und Indizes	5
0. Einleitung	6
1. Dynamischer Messprozess	7
1.1. Theorie der linearen Reaktion	7
1.2. Fluktuation und Relaxation	10
1.3. Temperaturabhängigkeit von Relaxationserscheinungen	11
2. Glasübergang und Hauptrelaxationsgebiet	13
2.1. Phänomenologie des Glasübergangs	13
2.2. Phänomenologische Beschreibung des dynamischen Glasübergangs	15
2.3. Nachwirkungsfunktion von HAVRILIAK und NEGAMI (HN)	17
3. Experimente zum dynamischen Glasübergang	22
3.1. Mechanische Messungen	22
3.1.1. Mathematische Beschreibung	22
3.1.2. Darstellung und Diskussion der Messergebnisse	23
3.2. Dielektrische Messungen	33
3.2.1. Durchführung der Messungen	33
3.2.2. Auswertung und Diskussion der Messergebnisse	33
3.3. Kernresonanzrelaxationsmessungen	39
3.3.1. Mathematische Beschreibung verschiedener Relaxationzeiten	39
3.3.2. Darstellung und Diskussion der Messergebnisse	41
4. Thermischer Glasübergang	46
4.1. Fluktuation und Reaktion thermodynamischer Größen	46
4.2. Funktionelle Subsysteme und fiktive Temperatur	49
4.3. Mathematische Beschreibung von thermischem Glasübergang und Enthalpieretardation	51
4.4. Entropie beim thermischen Glasübergang	53
4.5. Glasübergangstemperatur und charakteristische Relaxationszeit	55
4.6. Eigenschaften des Ansatzes zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs	56
4.7. Bestimmung der Parameter zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs	57
4.8. Messungen zum thermischen Glasübergang	63
4.8.1. Durchführung der Messungen	63
4.8.2. Auswertung und Diskussion der thermischen Messungen	63
5. Die Nachwirkungsfunktion in kooperativen Systemen	69
5.1. Korrelierte Zustände und Anregungen geringer Energie	69

5.2.	Relaxationsfunktion nach DISSADO und HILL	69
5.3.	Temperaturabhängigkeit und Kooperativität	74
5.4.	Anwendbarkeit der Nachwirkungsfunktion für das Hauptrelaxationsgebiet amorpher Polymere	75
6.	Diskussion der Ergebnisse	77
6.1.	Die gegenseitige Lage der Relaxationssignale	77
6.1.1.	Verschiebungsfaktoren	77
6.1.2.	Charakteristische Frequenzen	78
6.1.2.	Charakteristische Frequenzen	79
6.1.3.	Kurvenformparameter	80
6.1.4.	Relaxationsintensitäten	81
6.2.	Vergleich mit der Fluktuationstheorie	81
7.	Zusammenfassung	83
Anhang 1		85
	Röntgenkleinwinkelstreuung an den verwendeten Proben	85
Anhang 2		86
	Das lineare kausale Schema (LKS)	86
Anhang 3		88
	Die HN-Nachwirkungsfunktion im LKS	88
Anhang 4		91
	Berücksichtigung des Geräteinflusses bei dynamischen kalorischen Messungen und die Entschmierung von Messkurven	91
	Das DSC-Modell	92
	Die mathematische Realisierung der Entschmierung	95
Literaturverzeichnis		97

Häufig verwendete Variablen, Abkürzungen und Indizes

f, g	Retardations-, Relaxationsspektrum
L, H	logarithmisches Retardations-, Relaxationsspektrum
α	Nachgiebigkeit, verallgemeinerte Suszeptibilität
χ	Modul
J^*, G^*	Schernachgiebigkeit, Schermodul
ε^*	komplexe relative Dielektrizitätskonstante
C_p, c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck (absolut, relativ)
C_V, c_V	Wärmekapazität bei konst. Volumen (absolut, relativ)
α_l, β_T	linearer Ausdehnungskoeffizient, isotherme Kompressibilität
$\omega = 2\pi\nu$	Kreisfrequenz, Frequenz
$\tau = 1/\omega$	Relaxationszeit
a_T	Temperaturverschiebungsfaktor
C_1, C_2	WLF-Konstanten
T_∞, Ω	Asymptoten der WLF-Gleichung in T und ω
$h = \hbar * 2\pi$	Plancksches Wirkungsquantum ($= 6.625 * 10^{-34} \text{ Ws}^2$)
k	Boltzmannkonstante ($= 1.380 * 10^{-23} \text{ Ws} * \text{K}^{-1}$)
K	Nachwirkungsfunktion
Γ, θ	Gammafunktion, Einheitsstufenfunktion
F_C, F_S	Fouriercosinus- bzw. -sinustransformierte
L	Laplacetransformierte
<i>HN</i>	HAVRILIAK-NEGAMI
<i>WLF</i>	WILLIAMS-LANDEL-FERRY
<i>PVAc</i>	Polyvinylacetat
<i>PS</i>	Polystyren
<i>PMMA</i>	Polymethylmethacrylat
T_g	Glastemperatur bei $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$
	Indizes
0	$\omega = 0$; $1/t = 0$; $t \rightarrow \infty$
∞	$\omega \rightarrow \infty$; $1/t \rightarrow \infty$; $t = 0$
g	Glaszustand
r	Referenz
<i>red</i>	reduziert

0. Einleitung

Der Glasübergang (Hauptrelaxationsgebiet) ist für viele Eigenschaften amorpher Stoffe verantwortlich. Eine geschlossene Theorie dieses Relaxationsgebietes fehlt, und es gibt sehr unterschiedliche, zum Teil kontroverse Auffassungen über die Natur des Glasübergangs /1 – 3/. Die einzelnen Konzeptionen beziehen sich meist auf bestimmte Substanzklassen und Teilaspekte dieses einheitlichen Phänomens, so dass die Ergebnisse oft nicht unmittelbar untereinander verglichen werden können.

In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, verschiedenartige Seiten des Phänomens Glasübergang, im Besonderen den thermischen und dynamischen Aspekt, mit unterschiedlichsten Messmethoden zu verfolgen. Durch ein einheitliches Konzept der Auswertung sollen einerseits Korrelationen zwischen verschiedenen Messgrößen gefunden werden, andererseits soll geprüft werden, ob und welche Aussagen über den zugrunde liegenden molekularen Mechanismus getroffen werden können. Die Ergebnisse werden mit Aussagen aus der phänomenologischen Beschreibung des Glasübergangs auf der Grundlage der Fluktuationstheorie nach DONTN /3/ verglichen. An einzelnen Stellen wird eine alternative Auffassung diskutiert.

Als Proben werden drei, kommerzielle, schon viel vermessene ataktische Polymere verwendet: Polyvinylacetat (PVAc), Polystyren (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Sie haben den Vorteil, dass sie unter keinen Umständen kristallisieren und vergleichbare Werte dazu in der Literatur zu finden sind. Alle Proben haben eine breite Molmassenverteilung. Sie sind in Tabelle 1 charakterisiert. Aus dem Suspensionspolymerisat wurden Platten und Folien für die jeweilige Messung durch Pressen bei Temperaturen weit über dem thermischen Glasübergang (PS bis ca. 470 K; PVAc bei ca. 390 K - etwa 5 min. Pressdauer) hergestellt. Bei Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) erwiesen sich die 3 Polymere als amorph und homogen (s. Anhang 1).

Tabelle 1: Charakterisierung der verwendeten Proben

	PVAc	PMMA	PS
Hersteller	VEB Chemische Werke Buna		VEB Stickstoffwerk Piesteritz
Polymerisation	Suspensionspolymerisat		Massepolymerisat
Molmassenverteilung (GPC) (g/mol)			
\overline{M}_n (Zahlenmittel)	67 445	83 390	$> 10^6$
\overline{M}_v (Viskositätsmittel)	165 790	146 330	
\overline{M}_w (Gewichtsmittel)	407 530	356 790	$> 5 \cdot 10^6$

Das Messprogramm erstreckt sich von Kernresonanzrelaxationsmessungen über dielektrische und mechanische Messungen bis zur dynamischen Kalorimetrie. Die Messergebnisse werden zunächst mit einer empirisch gefundenen Nachwirkungsfunktion beschrieben, deren Parameter über nichtlineare Parameteranpassung bestimmt werden. Ein halbmikroskopisches Modell gibt die Möglichkeit, die Parameter im Einzelnen zu diskutieren.

Die Arbeit soll einen Beitrag liefern, das Wesen des Glasübergangs aufzuklären.

1. Dynamischer Messprozess

1.1. Theorie der linearen Reaktion

Die klassischen Methoden der Relaxationsspektroskopie untersuchen das dynamische Verhalten eines Messobjekts, indem die Reaktion des Systems auf kleine Störungen eines Gleichgewichtswertes verfolgt wird. Dabei werden hauptsächlich zwei verschiedene Verfahren verwandt: Beim zeitabhängigen Experiment wird die zeitliche Reaktion des Systems auf eine (meist sprungartige) Störung verfolgt, der experimentell zugängliche Zeitbereich erstreckt sich von etwa $10^{-1} - 10^{-6}$ Hz. Beim periodischen Experiment werden Phasenverschiebung und Größe der Reaktion in Abhängigkeit von der einwirkenden Störfrequenz und -amplitude gemessen; die experimentell zugänglichen Frequenzen, liegen bei $10^{-2} - 10^{-8}$ Hz.

Unter der Voraussetzung von kleinen Störungen (Linearitätsbereich) und Kausalität folgt Additivität der Störungen/Reaktionen (Superponierbarkeit), was experimentell bei mechanischer und dielektrischer Relaxation im Bereich von $10^{-7} - 10^7$ Hz verifiziert wurde. Bezüglich der Anregung sind nun zwei Experimente grundsätzlich denkbar (und teilweise auch realisierbar), deren zeit- und frequenzabhängige Relaxationseigenschaften in Rahmen des linearen kausalen Schemas (LKS) ineinander umgerechnet werden können. (Ein recht guter Überblick wurde von SCHWARZL und STRUIK /4/ erarbeitet, vgl. auch FERRY /5/): Entweder wird die verallgemeinerte Verschiebung Y als Reaktion auf die Einwirkung einer verallgemeinerten Kraft X registriert (Retardation: z. B. mechanisches Kriechexperiment) oder die verallgemeinerte Kraft X als Reaktion auf eine verallgemeinerte Verschiebung Y (Relaxation: z. B. mechanische Spannungsrelaxation). Tabelle 2 zeigt einige physikalische Eigenschaften, deren Verhalten im Rahmen der linearen Relaxationstheorie beschrieben werden kann.

Aus Superponierbarkeit und Kausalität folgt für das zeitabhängige Experiment mit $X(t)$ bzw. $Y(t)$

$$Y(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-\tau) dX(\tau) = \alpha_{\infty} X(t) + \int_{-\infty}^t \dot{\alpha}(t-\tau) X(\tau) d\tau, \quad (1.1)$$

$$X(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t-\tau) dY(\tau) = \chi_{\infty} Y(t) + \int_{-\infty}^t \dot{\chi}(t-\tau) Y(\tau) d\tau, \quad (1.2)$$

wobei sich die Indizes ∞ auf $t=0$, $1/t \rightarrow \infty$ beziehen.

Da $\alpha(t)$ bzw. $\chi(t)$ vollständig das Relaxations- bzw. Retardationsverhalten beschreiben, werden sie "charakteristische Funktionen" genannt.

Für den Fall der Retardation wird angesetzt

$$\alpha(t) = \alpha_{\infty} + \Psi(t) + t/\eta \quad (1.3)$$

Dabei ist

$$\alpha_{\infty} > 0; \quad \lim_{t \rightarrow 0} \Psi(t) = \Psi_{\infty} = 0; \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \Psi(t) = \Psi_0.$$

$\eta > 0$ ist eine verallgemeinerte Flussgröße, z. B. im mechanischen Fall die Viskosität, im elektrischen die Gleichstromleitfähigkeit.

Tabelle 2: Einige physikalische Eigenschaften, deren Verhalten im Rahmen des LKS beschrieben werden kann

Typ der Relaxation	Verallg. „Kraft“ X	Verallg. „Verschiebung“ Y	Relaxation „Modul“ $\chi = X / Y$	Retardation „Nachgiebigkeit“ „verallgemeinerte Suszeptibilität“ $\alpha = Y / X$
Mechan. Relaxation	Scher-Spannung σ	Scher-Deformation γ	Scher-Modul G	Scher-Nachgiebigkeit J
	Druck	Volumenänderung	Kompressionsmodul β	Volumen-nachgiebigkeit
	Zugspannung	Quer-kontraktion	Elastizitätsmodul E	
Dielekt. Relaxation	elektr. Feldstärke E	dielekt. Verschiebung D		Dielektrizitätskonstante ϵ
Magnet. Relaxation	magnet. Feldstärke H	magnet. Induktion B		Permeabilität μ
Therm. Relaxation	Temperatur T	Entropie S	Temperat.-änd.-mod. χ^T	Entropie-nachgiebigkeit α^S

Für $1/\eta \neq 0$ liegt "Fließverhalten" vor; die mit t/η verbundene Verschiebung ist nicht retardierbar. Für die Grenzwerte in $\chi(t)$ gilt daher

$$\chi(0) = \chi_\infty = 1/\alpha_\infty$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \chi(t) = \chi_0 = \begin{cases} 0 & 1/\eta \neq 0 \\ 1/\alpha_0 & 1/\eta = 0 \end{cases} \quad (1.4)$$

Bei harmonischer Störung $Y(t) = X_0 \cos \omega t$ bzw. $Y(t) = Y_0 \cos \omega t$ (erzwungene Schwingung) folgt

$$Y(t) = \alpha'(\omega) X_0 \cos \omega t + \alpha''(\omega) X_0 \sin \omega t \quad \text{mit}$$

$$\alpha'(\omega) = \alpha_\infty + \int_0^\infty \dot{\Psi}(\tau) \cos \omega \tau d\tau > 0$$

$$\alpha''(\omega) = 1/(\omega\eta) + \int_0^\infty \dot{\Psi}(\tau) \sin \omega \tau d\tau \geq 0$$
(1.5)

bzw.

$$X(t) = \chi'(\omega) Y_0 \cos \omega t + \chi''(\omega) Y_0 \sin \omega t \quad \text{mit}$$

$$\chi'(\omega) = \chi_\infty + \int_0^\infty \dot{\chi}(\tau) \cos \omega \tau d\tau > 0$$

$$\chi''(\omega) = -\int_0^\infty \dot{\chi}(\tau) \sin \omega \tau d\tau \geq 0$$
(1.6)

Die ein- bzw. zweigestrichenen Größen werden wegen ihrer Phasenlage auch als Real- bzw. Imaginär- oder Speicher- bzw. Verlustanteil von Nachgiebigkeitsmodul bzw. Modul bezeichnet. In komplexer Schreibweise gilt

$$\alpha^*(i\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega) = \alpha_d e^{-i\delta}$$

$$\chi^*(i\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) = \chi_d e^{-i\delta}$$
(1.7)

Dabei bezeichnet der Index d den Absolutwert der komplexen Größe, δ den Verlustwinkel oder Verlustfaktor

$$\tan \delta = \alpha'' / \alpha' = \chi'' / \chi'$$
(1.8)

Bisher wurde verwendet, dass $\psi_0 - \psi(t)$ bzw. $\chi(t) - \chi_0$ streng monoton fallende Funktionen sind (reines Relaxations- bzw. Retardationsverhalten, kein Überschwingen). Nach BERNSTEIN /6/ kann jede solche Funktion als Superposition von Exponentialfunktionen $\alpha_i e^{-t/\tau_i}$ ($\alpha_i \geq 0$; $0 < \tau_i < \infty$) beschrieben werden. Daraus folgt als weitere Darstellungsmöglichkeit der charakteristischen Funktionen

$$\alpha(t) = \alpha_\infty + t/\eta + \sum_{k=1}^N \alpha_k (1 - \exp(t/\tau_k)) \quad \text{bzw.}$$

$$\alpha(t) = \alpha_\infty + t/\eta + \int_0^\infty f(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau ;$$
(1.9)

$$\chi(t) = \chi_\infty + \sum_{i=1}^M \chi_i e^{-t/\tau_i} = \chi_\infty - \sum_{i=1}^M \chi_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad \text{bzw.}$$

$$\chi(t) = \chi_\infty + \int_0^\infty g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau = \chi_\infty - \int_0^\infty g(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau .$$
(1.10)

Dabei heißt $f(\tau)$ Retardationsspektrum, $g(\tau)$ Relaxationsspektrum. Beim Übergang zu einer logarithmischen Zeitskala erfolgt die Integration über das logarithmische Retardationsspektrum $L(\ln \tau) = \tau * f(\tau)$ bzw. das logarithmische Relaxationsspektrum $H(\ln \tau) = \tau * g(\tau)$.

Über verschiedene Integraltransformationen hängen alle bisher erwähnten Größen zur Beschreibung der Relaxationseigenschaften zusammen. In Anhang 2 ist eine Übersicht über die gegenseitigen Transformationsbeziehungen gegeben (vgl. /4/). Die gegenseitige eindeutige Umrechenbarkeit der angeführten Größen unterstreicht ihre vollständige Gleichwertigkeit in Bezug auf eine Beschreibung des Relaxations-/Retardationsverhaltens. Sie lassen unmittelbar keinen Rückschluss über die Natur des physikalischen Prozess zu.

1.2. Fluktuation und Relaxation

Aus thermodynamischer Sicht werden Reaktionen auf äußere Einflüsse durch die dynamischen Eigenschaften des thermodynamischen Gleichgewichts (Fluktuationen) realisiert (vgl. LAN-DAU /7/). In Subsystemen, die sehr viel kleiner als das gesamte betrachtete System sein können, aber noch makroskopisch sein müssen, und sich in einem ausreichend großen Zeitintervall hinreichend oft in allen ihren möglichen Zuständen befinden, folgt aus der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Entropie, dass die Fluktuationen thermodynamischer Größen gaußverteilt sind. Bei der Berechnung der zeitlichen Korrelation der Fluktuationen kann, da bei hinreichend großen Subsystemen die Abweichungen vom Gleichgewicht sehr klein werden, durch Taylorentwicklung der Geschwindigkeit $\dot{x}(x)$ bis zum 1. Glied für die Korrelationsfunktion erhalten werden

$$\varphi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_{\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega = \overline{x^2} e^{-\lambda|\tau|} \quad (1.11)$$

bzw.

$$(x^2)_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) e^{i\omega t} dt = \frac{\lambda}{\pi(\omega^2 + \lambda^2)} \quad (1.12)$$

(Lorentzlinie); dabei ist λ eine Geschwindigkeitskonstante.

Für die Fluktuation nichtthermodynamischer Größen bzw. größere Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht kann keine solch allgemeine Formel gefunden werden. Wenn jedoch bei einer äußeren Einwirkung auf solche Größen im Hamiltonoperator des Körpers ein Störoperator der Gestalt

$$\hat{V} = -\hat{x} f(t) \quad (1.13)$$

auftritt, wobei \hat{x} der quantenmechanische Operator der gegebenen physikalischen Größe ist, die störende Kraft f eine Funktion der Zeit, kann der quantenmechanische Mittelwert dargestellt werden als

$$\overline{x(t)} = \int_0^{\infty} K(\tau) f(t-\tau) d\tau \quad (1.14)$$

Dabei ist $K(\tau)$ eine von den Eigenschaften des Körpers abhängende Funktion der Zeit. Die Fouriertransformierte von $K(\tau)$

$$\alpha^*(\omega) = \int_0^{\infty} K(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (1.15)$$

wird als verallgemeinerte Suszeptibilität bezeichnet. Der Vergleich mit Gl. (1.1) und Anhang 2 zeigt, dass $\alpha^*(\omega)$ den Charakter der dort verwendeten "verallgemeinerten Nachgiebigkeit" hat. α^* ist im allgemeinen komplex mit

$$\alpha^* = \alpha' - i\alpha'' \quad (1.16)$$

Aus der Beziehung (1.13) folgt, dass die mittlere Energiedissipation

$$\dot{Q} = \frac{\omega}{2} \alpha''(\omega) |f_0|^2 \quad (1.17)$$

nur mit dem Imaginärteil (Verlustanteil) von α^* verbunden ist. Zwischen $(x^2)_\omega$ (mittlere quadratische Fluktuation) und $\alpha''(\omega)$ (Verlustanteil der verallgemeinerten Suszeptibilität) lässt sich eine Beziehung herstellen, die für $kT \gg \hbar\omega$ die vereinfachte Form annimmt:

$$(x^2)_\omega = kT / (\pi\omega) \alpha''(\omega) \quad (1.18)$$

(Fluktuation-Dissipation-Theorem: GALLEN und WELTON /8/). Eine mathematische Umformung gibt die sog. Kuboformel /9/

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = -kT K(\tau) \quad (1.19)$$

Auch die mit (1.18) und (1.19) gewonnenen Formeln, die einen Zusammenhang zwischen Fluktuations- und Dissipationsgrößen eines Systems angeben, erlauben noch nicht, etwas über die Natur eines Relaxationsprozesses auszusagen. Sie verknüpfen nur die messbare Größe $\alpha'(\omega)$ bzw. $K(\tau)$ mit der sonst nicht direkt messbaren Größe $(x^2)_\omega$ bzw. $\frac{d\varphi}{d\tau}$. Sie sind also nur Beschreibungsgestaltungen.

Die bisher vorgestellten (ca. 10) Möglichkeiten der Beschreibung eines Relaxationsgebietes sind von ihrem Aussagegehalt gleichwertig. Sollen weitergehende Aussagen, z. B. über die molekularen Vorgänge eines Relaxationsprozesses, getroffen werden, so muss ein spezielles molekulares Modell erstellt und in seinen Konsequenzen betrachtet werden.

1.3. Temperaturabhängigkeit von Relaxationserscheinungen

Für kleine Temperaturbereiche kann die Temperaturabhängigkeit des Relaxationsverhaltens eines einzelnen Relaxationsgebietes oft durch eine Frequenzverschiebung mit dem Temperaturverschiebungsfaktor a_T beschrieben werden, wobei

$$\lg a_T(T, T_0) = \lg(\omega / \omega_0) \quad (1.20)$$

ω und ω_0 beziehen sich dabei auf eine charakteristische Stelle einer Relaxationsfunktion (z. B. Maximum in $\alpha''(\omega)$). Die Funktion $a_T(T, T_0)$ kann durch Verschiebung unterschiedlicher Messkurven bis zur Deckung (Masterkurvenkonstruktion) bestimmt werden. Dieses Prinzip der so genannten Temperatur-Zeit-Äquivalenz (oder -Superposition) erlaubt, das dynamische Verhalten durch Temperaturänderung und Reduzierung nach Gleichung (1.20) über relativ große Frequenzbereiche näherungsweise zu ermitteln /5, 10/.

Letztlich angestellte Studien über dielektrische Messungen /11, 12/ und mechanische Experimente /10/ zeigen, dass für die unterschiedlichsten Dispersionsgebiete die Form des Relaxationsverhaltens über recht weite Temperaturbereiche beschreibbar wird, wenn die Kurvenform der verallgemeinerten Suszeptibilität beschrieben wird durch

$$\alpha^*(\lg \omega, T) = \alpha_0(T) F(\omega / \omega_0) \quad . \quad (1.21)$$

Dabei ist F die komplexe spektrale Formfunktion bezüglich einer charakteristischen Frequenz ω_0 mit $\omega_0(T)$. Liegen gesicherte Messungen über jeweils genügend große Frequenzbereiche vor, so sind die Funktionen $\alpha_0(T)$ und $\omega_0(T)$ sowie $F(\omega / \omega_0)$ durch geeignete Verschiebung zu ermitteln. Sobald der Bereich des thermischen Glasübergangs erreicht wird, können Veränderungen in F auftreten. Es muss natürlich berücksichtigt werden, dass kein Dispersionsgebiet mit anderem Verschiebungsfaktor das Gebiet auch nur teilweise überlagert. In jenen Fällen, wo Überlagerung auftritt, versagt die nahe gelegte Verschiebung in doppelt-logarithmischer Darstellung, und eine Separierung kann nur noch durch numerische Methoden erreicht werden.

Die so bestimmten Verschiebungsfunktionen können im Rahmen der experimentell zugänglichen Präzision oft durch Hyperbeln beschrieben werden (WILLIAMS, LANDEL, FERRY /13/, WLF-Gleichung)

$$\lg(\omega / \Omega)(T - T_\infty) = \lg(\omega_0 / \Omega)(T_0 - T_\infty) \quad (1.22)$$

mit den Asymptoten $\lg \Omega$ und T_∞ , dem Referenzpunkt $(T_0, \lg \omega_0)$.

Eine Umformung mit $C_1 = \lg(\Omega / \omega_0)$, $C_2 = T_0 - T_\infty$ liefert die übliche Form

$$\lg a_T = C_1 (T - T_0) / (C_2 + T - T_0) \quad . \quad (1.23)$$

Liegt die Temperaturasymptote bei $T_\infty = 0 \text{ K}$, so geht (1.22) in die Arrheniusgleichung über:

$$\lg a_T(T, T_0) = \lg(\omega, \omega_0) = \lg(\omega_0 / \Omega)(T_0 / T - 1) \quad (1.24)$$

bzw.

$$\frac{d \ln \omega}{d(1/T)} = T_0 \ln(\omega_0 / \Omega) = -E_a / k \quad . \quad (1.25)$$

Dabei heißt E_a Aktivierungsenergie.

Über große Temperaturbereiche wird mitunter eine Veränderung der spektralen Formfunktion diskutiert /14/. Dabei sollen charakteristische Punkte der Formfunktion (z. B. Maximumlage, Halbwertslage) durch Hyperbeln mit denselben Asymptoten beschrieben werden /3/. In den hier angestellten Untersuchungen konnte diese Abhängigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit und der vermessenen Frequenz- bzw. Zeitbereiche nicht gefunden werden.

2. Glasübergang und Hauptrelaxationsgebiet

2.1. Phänomenologie des Glasübergangs

Bei allen amorphen Stoffen zeigt sich ein Relaxationsgebiet, das mit der Änderung einer gewissen molekularen Beweglichkeit ohne Strukturveränderung verbunden ist. Es äußert sich z. B. in einem kontinuierlichen Übergang von einer mehr oder weniger fließfähigen Beschaffenheit in den festen Zustand. Seine Temperaturlage lässt sich in recht guter Näherung durch die empirisch gefundene WLF-Gleichung (1.22) mit Temperaturasymptoten $T_\infty \neq 0 K$ beschreiben. Diese Beschreibung gilt im Rahmen der Messgenauigkeit, solange das thermodynamische Gleichgewicht im untersuchten System herrscht. Bei Störungen mit $\omega_s \gg \omega(T)$ kann das System der Störung nicht folgen; es erscheint dynamisch eingefroren (Glaszone).

Kommt das System ins thermodynamische Nichtgleichgewicht (thermischer Glasübergang), so überlagern sich die beiden Effekte der Gleichgewichtseinstellung und der Reaktion auf die Messstörung; eine einfache Trennung der Einflüsse ist nicht möglich.

Unter dem thermischen Glasübergang im engeren Sinne (Glasübergangszone) versteht man die mehr oder weniger breite Stufe in den Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)$ thermodynamischer Größen f (z. B. $C_p(T)$ bei $H(T)$, $\alpha(T)$ bei $V(T)$). Betrachtet man diese Temperaturkoeffizienten in ihrer Beziehung zu den mittleren quadratischen Fluktuationen der thermodynamischen Größen /7/

$$C_p = \overline{\Delta S^2} / k; C_v = kT^2 / \overline{\Delta T^2}; \alpha \sim \overline{\Delta V^2} \quad , \quad (2.1)$$

so bedeutet das, dass am Glasübergang die Mittelwerte der Fluktuationen deutlich verringert werden, der Anteil der „kooperativen Bewegungen“ an den Fluktuationen friert ein /3/ (Glaszustand). Misst man die Temperaturkoeffizienten der thermodynamischen Größen $f(T)$, z. B. mit Temperaturänderungsgeschwindigkeiten $\dot{T} = const.$, so hängt die Lage der Stufe deutlich von \dot{T} ab. Als Glastemperatur T_g soll hier stets die Temperatur bezeichnet werden, bei der sich der extrapolierte Verlauf der Größe $f(T)$ von deutlich oberhalb und unterhalb des Glasübergangs schneidet. Die Verschiebung der Glastemperatur mit \dot{T} entspricht etwa der Verschiebung des Hauptrelaxationsgebietes bei $T > T_g$ mit der Temperatur. Bild 1 gibt einen Überblick über die verwendeten Begriffe.

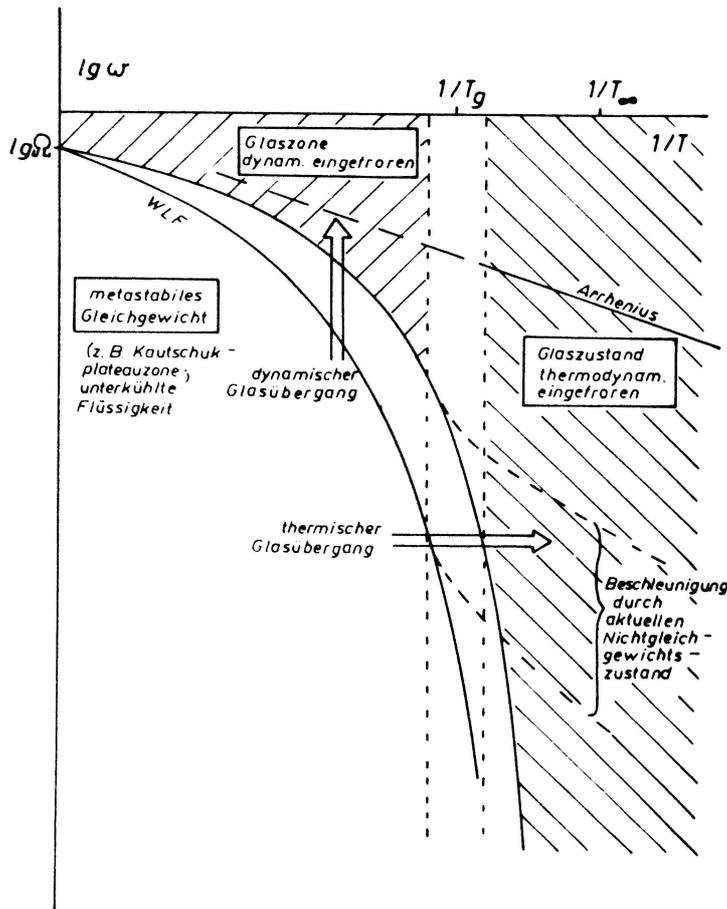


Bild 1: Glasübergang im Frequenz-Temperatur-Diagramm

Da die Frage des thermodynamischen Gleichgewichts durch den Kontakt des untersuchten Systems zur Umgebung (thermisch, mechanisch usw.) bestimmt wird /15/, können bezüglich unterschiedlicher Kontaktierung unterschiedliche Gleichgewichtsgrößen erhalten werden (T , p u. a.).

Die Aspekte des thermischen Glasübergangs (Gleichgewichtsgröße Temperatur T) können analog auch auf andere Gleichgewichtsgrößen bzw. das Erhalten eines Nichtgleichgewichts bezüglich anderer Kontakte erweitert werden, z. B. kann durch Druckerhöhung wie durch Temperaturerniedrigung ein spezielles thermodynamisches Nichtgleichgewicht "eingefroren" werden.

In Verallgemeinerung kann also der Term „dynamischer Glasübergang“ für eine Quasigleichgewichtsmessung (bei im allgemeinen kleinen Störampplituden) verwendet werden, der Term „thermischer Glasübergang“ für ein Messregime, bei dem im allgemeinen der Linearitätsbereich überschritten wird und ein spezifischer eingefrorener Nichtgleichgewichtszustand entsteht. Beide Effekte können sich beeinflussen, wenn z. B. bezüglich einer Größe eine dynamische Messung durchgeführt wird, während bezüglich eines anderen Kontaktes des Systems ein Nichtgleichgewichtszustand entsteht. Die Behandlung wird hier analog möglich sein, wenn die Kreuzterme der Reaktion berücksichtigt werden. Das soll hier aber nicht im Einzelnen betrachtet werden.

Da der Glasübergang nicht nur bei Polymeren, sondern bei allen amorphen Stoffen auftritt (und bei hinreichend großen Kühlgeschwindigkeiten lässt sich die Kristallisation bei fast allen Stoffen unterdrücken), muss seine Erklärung auf der Grundlage sehr allgemeiner physikalischer Vorstellungen möglich sein.

2.2. Phänomenologische Beschreibung des dynamischen Glasübergangs

Das Hauptrelaxationsgebiet ist bei einem speziellen dynamischen Experiment ($T = const.$) vor allem durch seine Lage ω_m und die Intensität $\Delta\alpha$ der entsprechenden verallgemeinerten Suszeptibilität gekennzeichnet. Reduziert man mit diesen Größen und betrachtet z. B. $\alpha''(\lg(\omega/\omega_m))/\alpha_m$ (Imaginärteil der verallgemeinerten Suszeptibilität, Index m bezeichnet die Maximumlage; entspr. spektrale Formfunktion), so zeigt sich experimentell, dass die Kurvenverläufe unterschiedlichster Stoffe und Messgrößen α_i ähnlich sind und sich im hauptsächlichen

Verlauf nur durch die Steilheit ihrer Flanken $\frac{d \lg(\alpha''/\alpha_m)}{d \lg(\omega/\omega_m)}$ für $\lg(\omega/\omega_m) \ll 0$ bzw. $\lg(\omega/\omega_m) \gg 0$ unterscheiden /11, 12, 16/. Dabei liegt der Anstieg für $\lg(\omega/\omega_m) \ll 0$ meist nur wenig unter 1, der Anstieg für $\lg(\omega/\omega_m) \gg 0$ variiert hingegen weit zwischen -1 bis gegen 0. Statt dieser Anstiege kann man als zwei andere unabhängige Größen zur qualitativen Charakterisierung die Halbwertsbreite b und die Unsymmetrie u über Frequenz (ω) bzw. Zeit (t) verwenden, die Definition ist in Bild 2 gegeben (SCHLOSSER, /17/).

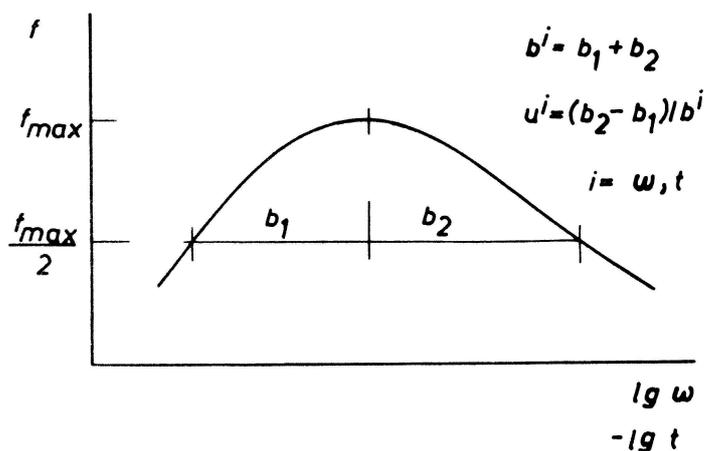


Bild 2: Definition von Halbwertsbreite b und Unsymmetriekoeffizient bei Peaks

In der Darstellung $u^\omega(b^\omega)$ zeigt sich, dass die Werte für verschiedene Stoffe weit streuen und keine Korrelation erlauben /17/.

Diese beiden Ergebnisse legen nahe, dass für die Beschreibung des Hauptrelaxationsgebietes mit einem phänomenologischen Ansatz zwei Form- und ein Lageparameter nötig und auch ausreichend sind. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Lage kämen die WLF-Konstanten (oder etwas Ähnliches) hinzu; die Temperaturabhängigkeit der Intensität wäre weiterhin extra zu betrachten. Wegen der leichten mathematischen Handhabbarkeit bietet sich besonders die empirisch gefundene Nachwirkungsfunktion von HAVRILIAK und NEGAMI /18/ an; der Ansatz von JONSCHER /23/ ist mathematisch nicht so günstig und wird deshalb selten verwendet. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die gebräuchlichsten modifizierten Standardfunktionen zur phänomenologischen Beschreibung eines Relaxationsgebietes.

Tabelle 3: Modifizierte Standardfunktionen zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens /17/

	$(\alpha^*(i\omega) - \alpha_\infty) / \Delta\alpha$		Literatur
DEBYE	$1/(1 + i(\omega/\omega_0))$		19
COLE-COLE	$1/(1 + (i\omega/\omega_0)^\beta)$	$0 < \beta < 1$	20
COLE-DAVIDSON	$1/(1 + i(\omega/\omega_0))^\gamma$	$0 < \gamma < 1$	21
HAVRILIAK- NEGAMI	$1/(1 + (i\omega/\omega_0)^\beta)^\gamma$	$0 < \beta < 1$ $0 < \gamma < 1$	18
	$\alpha''(\omega) / \Delta\alpha$		
DEBYE	$1/((\omega/\omega'_0)^{-1} + (\omega/\omega'_0))$		19
FUOSS- KIRKWOOD	$m/((\omega/\omega'_0)^{-m} + (\omega/\omega'_0)^m)$	$0 < m < 1$	22
JONSCHER	$\frac{m+n}{2} \frac{\sin(n\pi/(m+n))}{((\omega/\omega'_0)^{-m} + (\omega/\omega'_0)^n)}$	$0 < m < n < 1$	23
	$(\alpha(t) - \alpha_\infty) / \Delta\alpha$		
DEBYE	$1 - \exp(-t/\bar{\tau}_0)$		19
WILLIAMS- WATTS	$1 - \exp(- (t/\bar{\tau}_0)^{\bar{\beta}})$	$0 < \bar{\beta} < 1$	24

Nachwirkungsfunktionen mit nur 3 Parametern, die wegen ihrer leichten Anpassbarkeit oft verwendet werden (s. Tab. 3), sollen hier ausscheiden, da sie das Gesamtverhalten nicht hinreichend gut beschreiben können. Der Debyeansatz beschreibt praktisch in allen hier betrachteten Fällen das Verhalten nicht richtig.

2.3. Nachwirkungsfunktion von HAVRILIAK und NEGAMI (HN)

Die Nachwirkungsfunktion von HAVRILIAK und NEGAMI (HN) /18/ folgt formal durch Verknüpfung der Modifikationen der Funktionen von

COLE-COLE /20/ und COLE-DAVIDSON /21/ (s. Tab. 3) als

$$\begin{aligned} (\alpha^*(i\omega) - \alpha_\infty) / \Delta\alpha = 1 / [1 + (i\omega / \omega_0)^\beta]^\gamma, & \quad (2.2) \\ 0 < \beta < 1, & \\ 0 < \gamma < 1. & \end{aligned}$$

Aus (2.2) folgen die anderen dynamischen Größen entsprechend dem linearen kausalen Schema (Anhang 2), sie sind zum großen Teil analytisch angebbbar. Eine Übersicht über das LKS mit der HN-Funktion als verallgemeinerter Suszeptibilität ist in Anhang 3 gegeben. Daraus folgen Grenzwerte für große und kleine Zeiten bzw. Frequenzen, die in Tabelle 4 zusammengefasst sind. Sie können für die Parameterschätzung nützlich sein.

Tabelle 4: Anstiegs-Grenzwerte der HN-Funktion bei $1/\eta=0$

Größe	$t \omega_p \ll 1$	$t \omega_p \gg 1$
	$\omega / \omega_p \gg 1$	$\omega / \omega_p \ll 1$
$d \ln(\alpha'(\omega) - \alpha_\infty) / d \ln \omega$	$-\beta\gamma$	0
$d \ln(-\alpha'(\omega) + \alpha_0) / d \ln \omega$	0	β
$d \ln(\alpha''(\omega)) / d \ln \omega$	$-\beta\gamma$	β
$d \ln(\alpha(t) - \alpha_\infty) / d \ln t$	$\beta\gamma$	0
$d \ln(-\alpha(t) + \alpha_0) / d \ln t$	0	$-\beta$
$d \ln(L(t)) / d \ln t$	$\beta\gamma$	$-\beta$
$d \ln(-\chi'(\omega) + \chi_\infty) / d \ln \omega$	$-\beta\gamma$	0
$d \ln(\chi'(\omega) - \chi_0) / d \ln \omega$	0	β
$d \ln(\chi''(\omega)) / d \ln \omega$	$-\beta\gamma$	β
$d \ln(-\chi(t) + \chi_\infty) / d \ln t$	$\beta\gamma$	0
$d \ln(\chi(t) - \chi_0) / d \ln t$	0	$-\beta$
$d \ln(H(t)) / d \ln t$	$\beta\gamma$	$-\beta$

Da die Grenzwerte oft nicht mit der nötigen Genauigkeit gemessen werden können bzw. durch benachbarte Relaxationsgebiete verfälscht werden, bietet sich auch die sog. Schwerpunktauswertung /17/ an.

Bild 3 - 5: Diagramme zur Schwerpunktauswertung von Zeitkurven

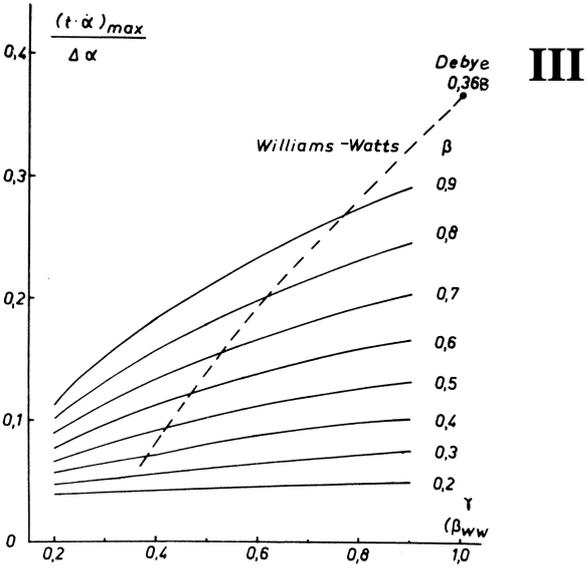
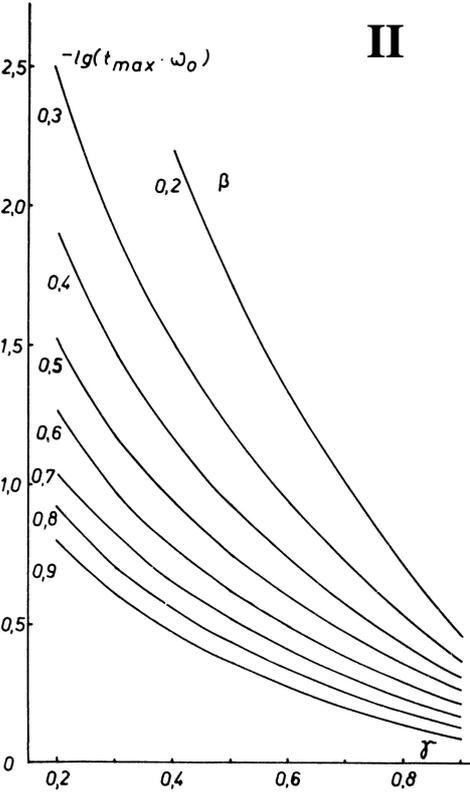
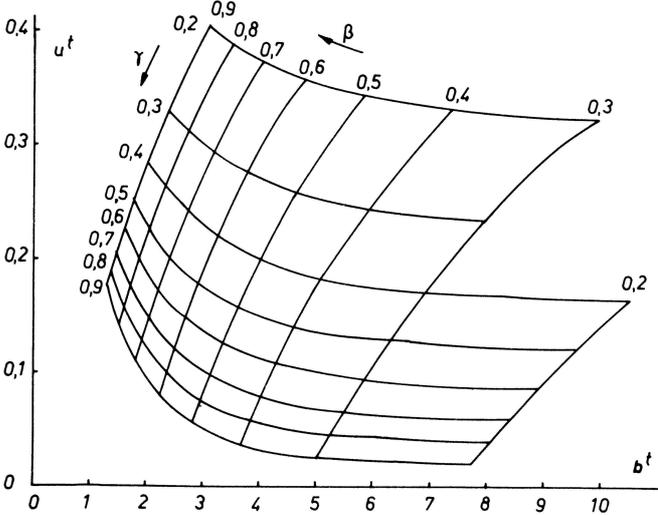


Bild 6 - 8: Diagramme zur Schwerpunktauswertung von Frequenzkurven

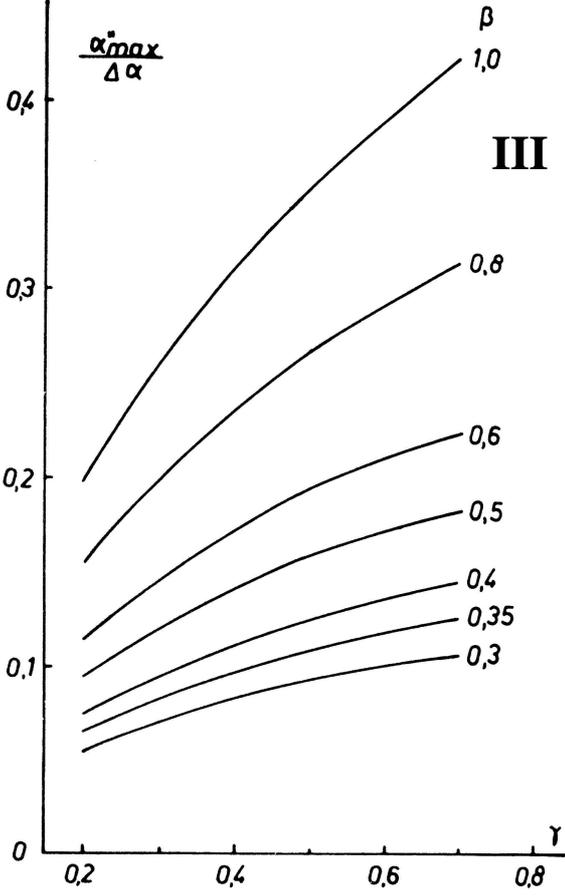
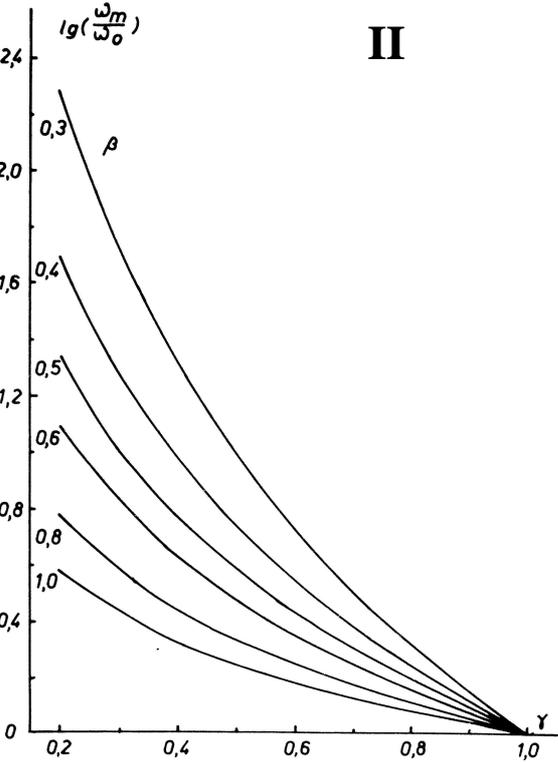
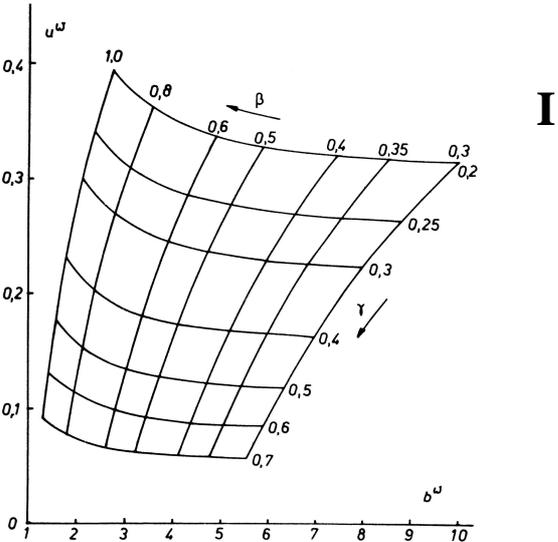
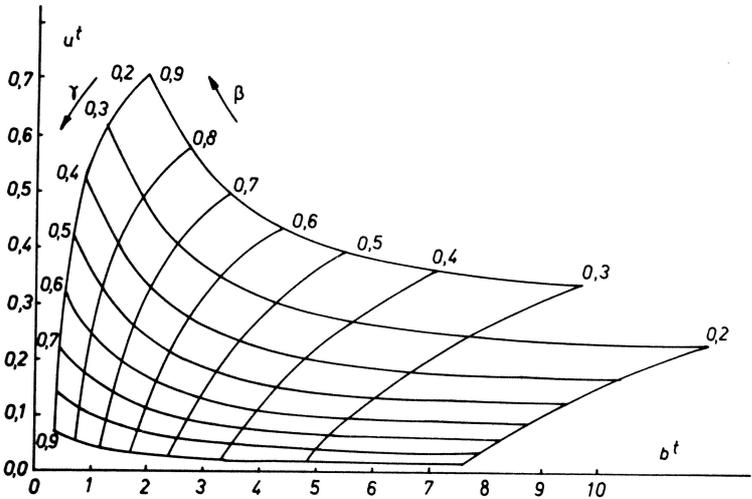
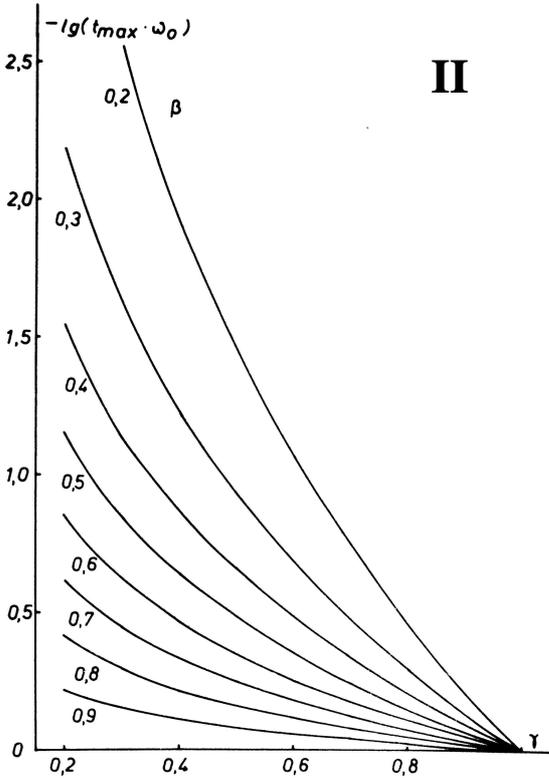


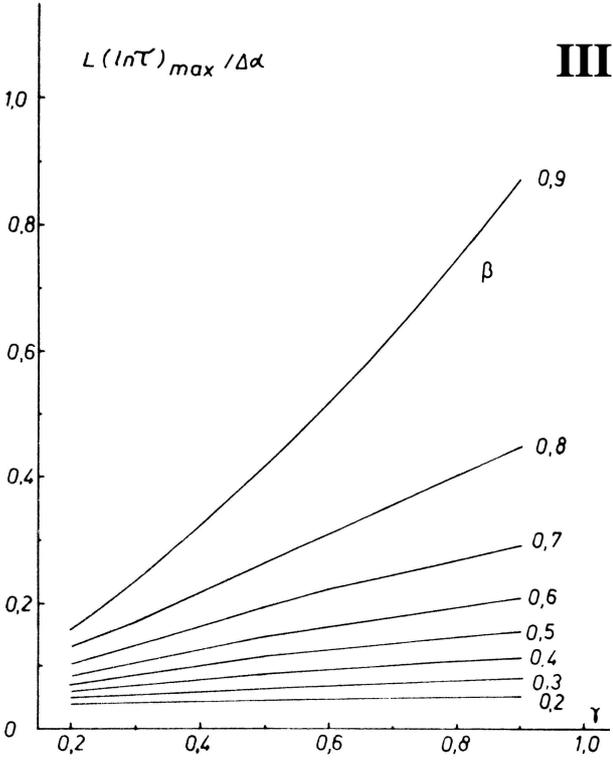
Bild 9 - 11: Diagramme zur Schwerpunktauswertung von HN-Spektren



I



II



III

Bei der Schwerpunktauswertung werden Halbwertsbreite b und Unsymmetriekoeffizient u der Frequenzkurve $\alpha''(\omega)$ bzw. der Zeitkurve $t\dot{\alpha}(t)$ bestimmt (s. Bild 2). Im Diagramm I zur Schwerpunktauswertung kann damit unmittelbar der Parametersatz (β, γ) erhalten werden, Diagramm II liefert den Zusammenhang zwischen Maximumlage und charakteristischer Frequenz, Diagramm III den zwischen Maximumhöhe und Relaxationsintensität.⁺

Die Bilder 9-11 zeigen analog den Diagrammen I - III der Schwerpunktauswertung die Charakteristik des Retardationsspektrums der HN-Nachwirkungsfunktion. Der Spektrungsverlauf ist ähnlich dem von $\alpha''(\omega)$, nur ist das Spektrum etwas schmaler über der Frequenz.

Zur weiteren Verbesserung der Anpassung der nach obiger Beschreibung näherungsweise bestimmten Parameter wurden für einzelne dynamische Messungen spezielle Programme auf der Grundlage des Rahmenprogramms NVPER des ORZ der MLU Halle geschaffen. Dabei wird die Fehlerquadratsumme FQS , mit einer frei wählbaren Gewichtsfunktion w_i für die einzelnen Fehlerquadrate, minimiert:

$$FQS = \sum_i \left(f_m^i - f_{calc}^i \right)^2 * w_i \rightarrow \min, \quad (2.3)$$

(f_m = Messwert; f_{calc} = berechneter Wert). Als Gewichtsfunktion hat sich bei großen relativen Relaxationsintensitäten $\Delta\alpha/\alpha_\infty$ bewährt

$$w_i = 1/f_m^i. \quad (2.4)$$

Diese Gewichtsfunktion bewirkt, dass in der logarithmischen Darstellung $\lg(f^i)$ die linearen Abstände zwischen gemessenen und berechneten Werten berücksichtigt werden (Minimierung des relativen Fehlers).

Bei der Anpassung können gleichzeitig Messwerte mehrerer Frequenzen (Zeiten) und verschiedener Temperaturen berücksichtigt werden. Durch letztere werden die entsprechenden Temperaturverschiebungsgrößen (WLF-Konstanten, Aktivierungsenergie für die verallgemeinerte Flussgröße) und die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsintensität bestimmt. Bei ungenügender Genauigkeit der Startwerte empfiehlt es sich, zunächst einige Parameter, deren Einfluss nicht sehr gravierend ist, festzuhalten und in einem ersten Iterationsschritt die Ausgangswerte für die anderen Parameter zu verbessern. Außerdem muss jeweils abgeschätzt werden, ob der Messfehler eine Bestimmung aller Parameter zulässt. Mitunter ist es günstig, eine z. B. geringe Temperaturabhängigkeit der Relaxationsintensität oder einen kleinen Wert von $1/\eta$ fest vorzugeben. Mit den optimierten Parametern können wahlweise für unterschiedliche Temperaturen bzw. Frequenzen die angepassten Größen berechnet werden.

Ein weiteres Programm erlaubt die Berechnung sämtlicher Größen des linearen kausalen Schemas auf der Grundlage der HN-Nachwirkungsfunktion unter Berücksichtigung der verallgemeinerten Flussgröße $1/\eta$ sowie des in Kapitel 3.1. diskutierten Andradespektrums (Nachgiebigkeiten, Moduln und Spektren). Dadurch wird ein Vergleich von Kurvenformen und Peaklagen der unterschiedlichen Größen sowie deren Veränderung bei Parametervariation möglich. Ein Beispiel ist in Kap. 3.1. dargestellt.

⁺ Die Diagramme zur Schwerpunktauswertung von Frequenzkurven wurden freundlicherweise von Herrn Dr. E. Schlosser zur Verfügung gestellt.

3. Experimente zum dynamischen Glasübergang

3.1. Mechanische Messungen

Zur mechanischen Charakterisierung (Torsionsmodul bzw. Schernachgiebigkeit) wurden zwei Experimente ausgeführt: Temperaturabhängige Pendelmessungen (erzwungene Schwingungen bei annähernd konstanter Frequenz) und Kriechmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Fehler der Temperaturskale waren dabei kleiner als 1 K. Die Einzelheiten der Versuchsdurchführung und -auswertung sind von SCHRÖTER /25/ ausführlich dargestellt worden.

Unter der Voraussetzung eines einzigen Relaxationsgebietes mit einem eindeutigen, bekannten Temperaturverschiebungsfaktor kann aus der Pendelmessung $G''(\omega, T)$ (Modul) bzw. $J''(\omega, T)$ (Nachgiebigkeit) bei $\omega = const.$ leicht die Frequenzabhängigkeit dieser Größen ermittelt werden (Gl. (1.20)). Weil jedoch meist weder der Verschiebungsfaktor bekannt (und mit diesem Experiment nicht bestimmbar) noch ersichtlich ist, ob die grundsätzliche Voraussetzung nur eines Dispersionsgebietes mit eindeutigem Verschiebungsfaktor erfüllt ist, macht die Interpretation nur dieser Messung Schwierigkeiten. Dagegen erlauben Kriechkurven im Allgemeinen recht gut eine Masterkurvenkonstruktion /10/; die stückweise exakte Superponierbarkeit deutet auf einen eindeutigen Temperaturverschiebungsfaktor hin.

Grundsätzlich wurden auch im mechanischen Fall zwei sich durchdringende Phänomene beobachtet: Einerseits das mechanische Hauptrelaxationsgebiet mit seiner eindeutigen Temperaturabhängigkeit nach WLF (Gl. 1.23), andererseits die Modifizierung dieser Verschiebung durch den thermischen Glasübergang und die damit verbundene Retardation in Richtung Gleichgewicht im Verlauf der Messung. Bei den dynamischen Messungen mit fester Kühl- bzw. Heizgeschwindigkeit wurde dieser Effekt als Aufspaltung der Kurven (besonders deutlich bei den Verlustanteilen $G''(T)$ bzw. $J''(T)$) beobachtet.

3.1.1. Mathematische Beschreibung

Wie aus der Literatur bekannt ist /26 - 28/, lässt sich das Kurzzeitverhalten der aus den Kriechkurven bestimmten Schernachgiebigkeit $J(t)$ gut durch die empirisch gefundene Andradegleichung

$$J(t) = J_g + \beta_A t^{1/3} \quad (3.1)$$

mit ihrem dazugehörigen Spektrum /5/

$$f_A(\tau) = 0.24616 \beta_A \tau^{-2/3} \quad (3.2)$$

beschreiben Der Index g bezieht sich auf $t=0$. Im Grenzwert für kleine Zeiten ist das HN-Spektrum proportional $\tau^{(\beta\gamma-1)}$ wobei schon in Kapitel 2 darauf hingewiesen wurde, dass ein Zusammenhang $\beta\gamma=1/3$ im allgemeinen nicht gefunden werden kann. Deshalb wurde die Kriechkurve hier in zwei Bereiche gegliedert: Der Kurzzeitbereich wird durch die Andradegleichung befriedigend beschrieben, der Bereich größerer Zeiten durch einen HN-Ansatz. Die Überlagerung beider Spektren bei kleinen Zeiten ist wegen der kleinen Vorfaktoren für das HN-Spektrum in diesem Bereich nicht problematisch. Bei einer großen Zeit $\tau_{Ag} > 1/\omega_0$ wird das Andradespektrum scharf abgebrochen.

Die von STRUIK /29/ gefundene universelle Kriechformel

$$\lg J(t) = \lg J_g + \gamma t^{1/3}; \quad \gamma = \beta_A / (J_g \ln 10) \quad , \quad (3.3)$$

die das Kurzzeitkriechverhalten über einen größeren Bereich als die Andradegleichung gut beschreibt, wurde der Auswertung hier nicht zugrunde gelegt, da das Spektrum beider Kriechformeln für kleine τ wieder zusammenfällt. Das Spektrum (3.1) lässt sich aber leichter handhaben, und die bei (3.3) auftretende Abweichung vom Anstieg 1/3 beim Spektrum kann gut durch die HN-Funktion beschrieben werden. Außerdem würde (3.3) eine strengere Abbruchbedingung für das Spektrum erfordern.

Da das Kurzzeitverhalten bei den unterschiedlichsten Stoffklassen durch die Andradegleichung bzw. die universelle Kriechformel beschrieben werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass diese Gleichungen durch sehr allgemeine Voraussetzungen, herzuleiten sind, was bisher noch nicht überzeugend gelang. An einem neuen Versuch wird momentan gearbeitet /30/.

Sofern die Kriechkurve im Gleichgewicht aufgenommen wurde, liefert, die Multiparameteranpassung eindeutig die WLF-Konstanten (entspr. den Verschiebungsfaktoren) sowie die Charakteristik für das Spektrum, dessen Form sehr ähnlich der von PLAZEK /10/ gefundenen Form ist. Der relativ breite lineare Bereich in $\lg J''(\lg t)$ hat die Vermutung einer skalierten Bewegung in Ähnlichkeit zu den Rouse-Moden /31, 3/ nahe gelegt. Die sehr gute Beschreibung durch das HN-Spektrum in diesem Bereich, das sich vom Rouse-Spektrum deutlich unterscheidet, weist darauf hin, dass auch grundlegend andere Bewegungsarten hierfür denkbar sind (vgl. die Diskussion in Kapitel 5).

3.1.2. Darstellung und Diskussion der Messergebnisse

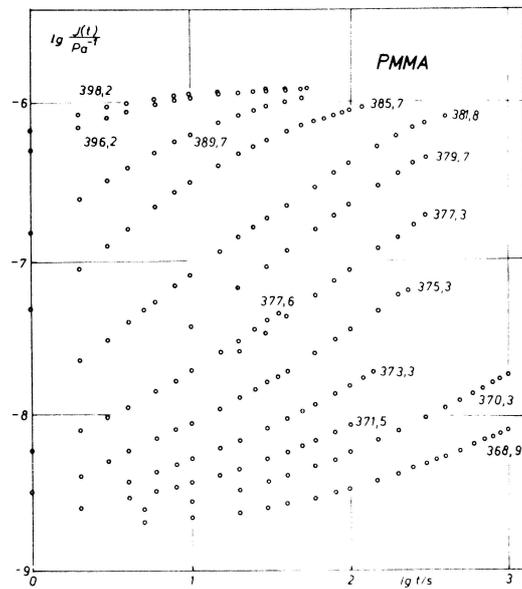
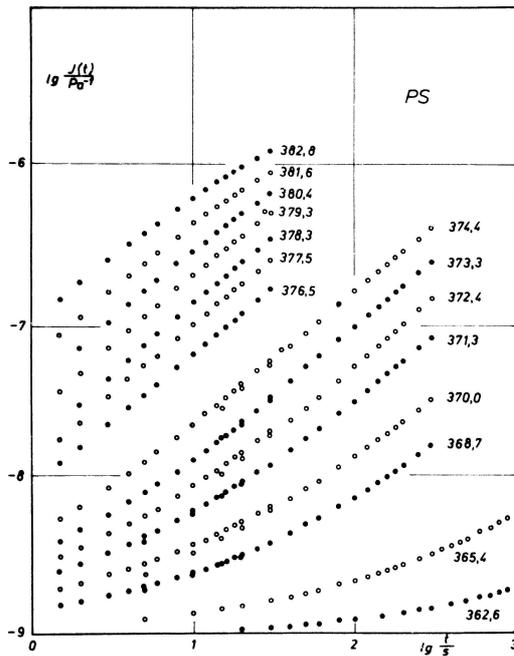
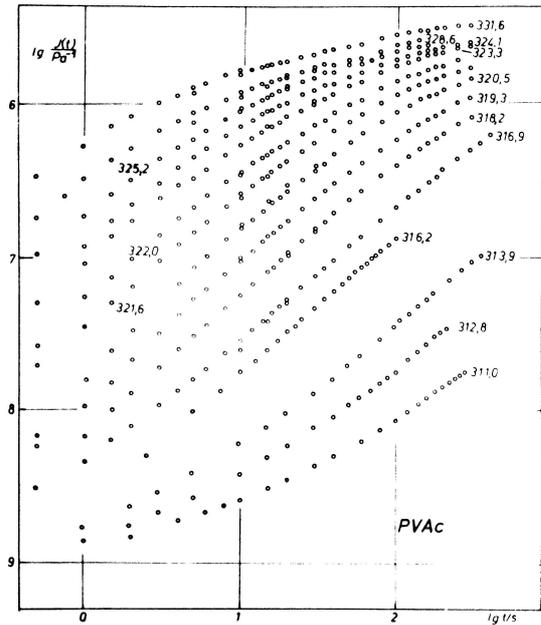
Im Folgenden werden die Messergebnisse der 3 untersuchten Polymere (PVAc, PS, PMMA) parallel diskutiert.

a) Kriechmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei den tiefsten Temperaturen ($T \leq T_g$) wurden über längere Zeit

immer wieder Kriechkurven aufgenommen und dabei die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts als Verschiebung der Kurven verfolgt. Die hier eingezeichneten Werte entsprechen dem Gleichgewicht.

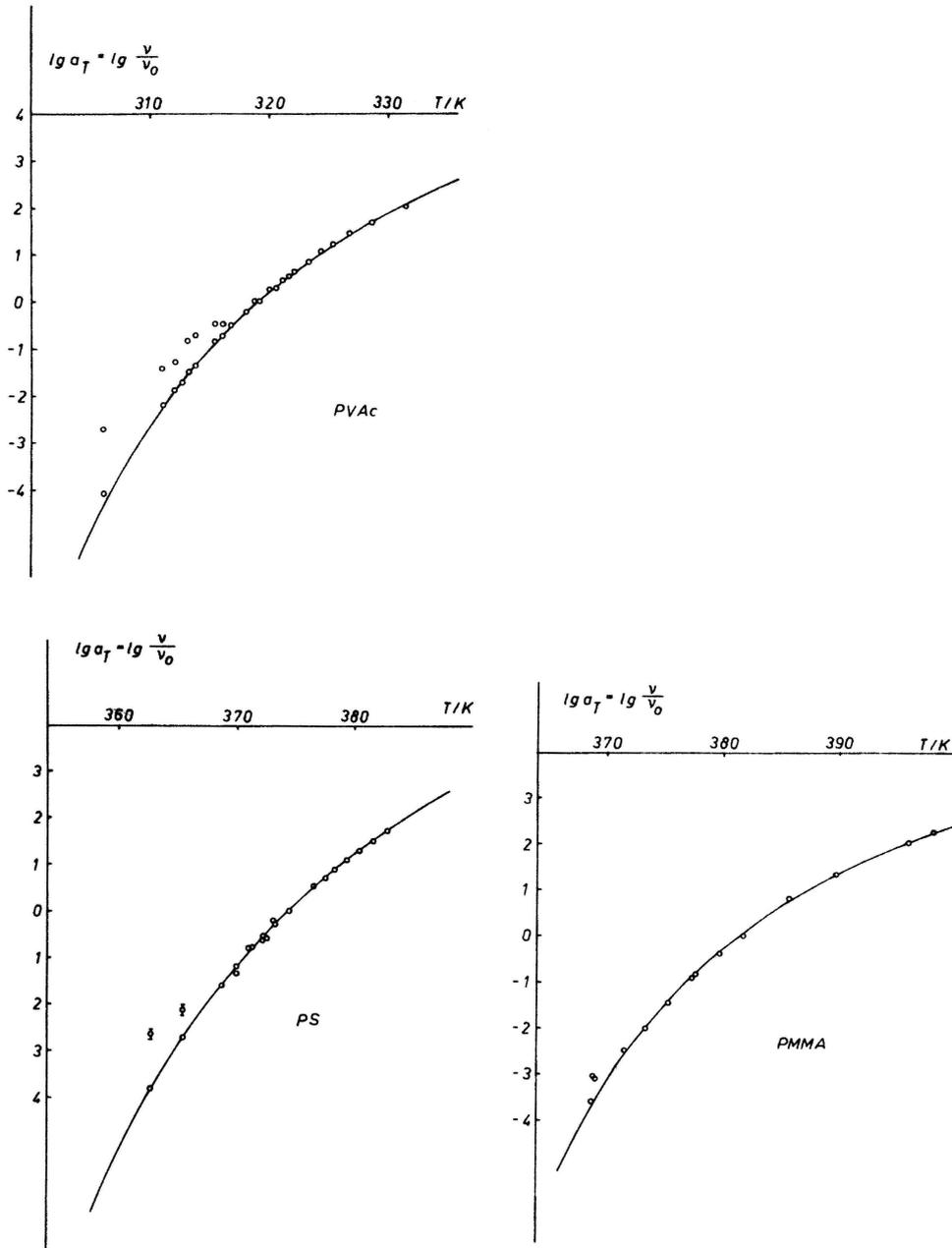
Bild 12 - 14: Zeitabhängige Schernachgiebigkeit (Kriechkurven), Temperatur in K als Parameter



b) Verschiebungsfaktoren der Masterkurvenkonstruktion

Bei den niedrigsten Temperaturen sind die verschiedenen Werte infolge der thermischen Relaxation mit angegeben; die optimierte WLF-Hyperbel ist eingezeichnet. Wegen des relativ kleinen vermessenen Bereichs können die WLP-Parameter nicht als repräsentativ für weitabliegende Temperaturen bzw. Frequenzen angesehen werden. Lokal beschreiben sie die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren recht gut.

Bild 15 - 17: Verschiebungsfaktoren der Masterkurvenkonstruktion; die optimierte WLF-Hyperbel ist mit eingezeichnet



c) Masterkurven

Neben den durch Verschiebung erhaltenen Masterkurven ist jeweils die angepasste Kurve (Andradegesetz + HN-Spektrum) mit eingezeichnet. In Tabelle 5 sind alle Parameter enthalten, die für die Beschreibung der Messergebnisse ermittelt wurden. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Nachgiebigkeiten im Glaszustand (J : Zunahme von etwa $1\%/K$) bzw. in der Plateauzone ($J_0 \approx 1/T$) ist bei der Parameterbestimmung nicht berücksichtigt worden.

Tabelle 5: Parameter zur Beschreibung des dynamischen mechanischen Verhaltens

		PVAc	PS	PMMA
WLF-Konstanten	$C_1 = \lg(\Omega / \beta \omega_0)$	8.45	11.5 ±2	7.16
	$\lg(\Omega / \text{Hz})$	5.70	7.6 ±2	4.64
	$C_2 = T_0 - T_\infty$ in K	38.57	46.8 ±5	57.65
	T_∞ / K	280.68	327.6 ±5	344.15
	T_0 / K	319.25	374.40	381.80
	$\lg(\omega_0(T_0) / \text{Hz})$	-2.926	-3.857	-2.54
HN-Parameter	β	0.8403	0.8745	0.8822
	γ	0.9657	0.9750	0.9205
	$J_0 \cdot 10^9 \cdot \text{Pa}$	0.9856	0.833 4	1.443
	$\Delta J \cdot 10^6 \cdot \text{Pa}$	2.73	4.277	1.125
Andradeparameter	$\beta_A(T_0) \cdot 10^9 \cdot \text{Pa}$	0.566	1.338	4.574
	$\lg(\tau_{Ag} / \text{s}) / 10$	1.0	1.0	1.0
Viskosität	T_{\max} / K ;	331.6	384.1	398.2
	höchste Messtemperatur $1/\eta_0(T_{\max}) \cdot 10^9 \cdot \text{Pa s}$;	2.95	1.4	1.08
	obere Grenze $1/\eta(T_0) \cdot \text{Pa s}$	2.95	8.87	1.5
	angepasster Wert	10^{-11}	10^{-13}	10^{-17}
Fehlerquadratsumme, rel. Fehler		0.171	0.358	0.0355

Zur Rechtfertigung der Masterkurvenkonstruktion wurde die Scherviskosität η_0 abgeschätzt. Dabei ergibt sich (s. Anhang 2)

$$\frac{1}{\eta_0} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dJ(t)}{dt} \quad . \quad (3.4)$$

Da die experimentell zugänglichen Werte teilweise noch vom Hauptrelaxaktionsgebiet bestimmt waren, konnte durch lineare Auftragung von $J(t)$ über t nur eine Grenze für μ_0 gefunden werden; die Werte für die größte Messtemperatur sind auch in Tabelle 3 enthalten. Sie verdeutlichen, dass die Masterkurvenkonstruktion angewendet werden kann. Die bei der Parameteranpassung bestimmten Werte liegen weit unter den Grenzen.

Der sich an das Hauptrelaxaktionsgebiet anschließende Terminal-Bereich für den PLAZEK /10/ andere Verschiebungsfaktoren als für das Hauptrelaxaktionsgebiet gefunden hat, war den hier ausgeführten Messungen nicht zugänglich.

Bild 18 - 20: Masterkurven. Die angepassten Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit etwas versetzt gezeichnet.

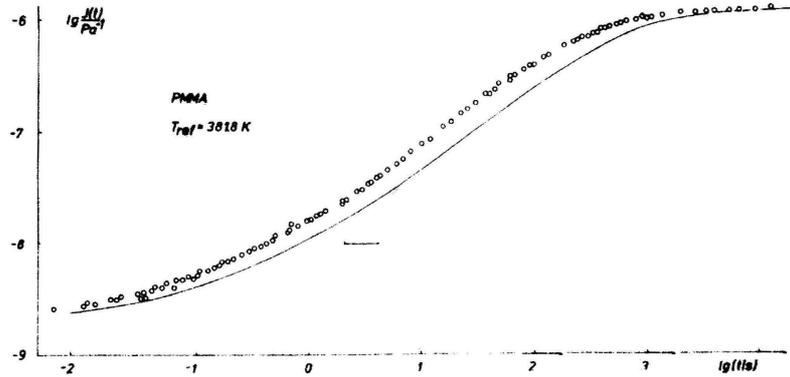
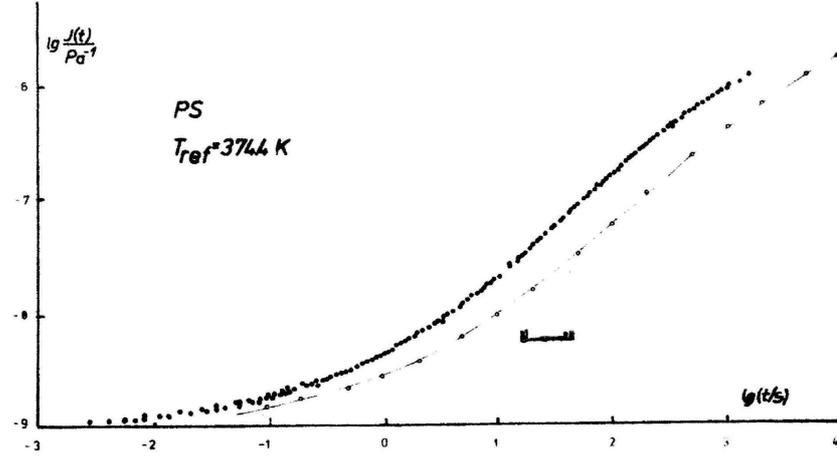
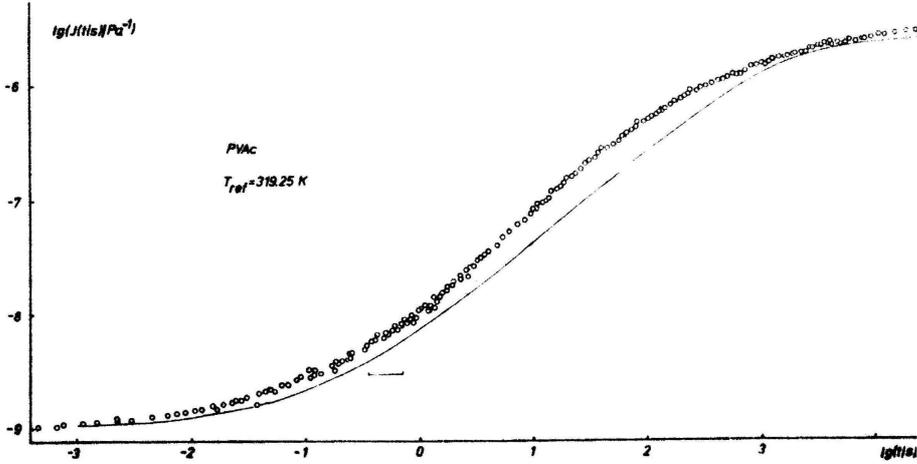
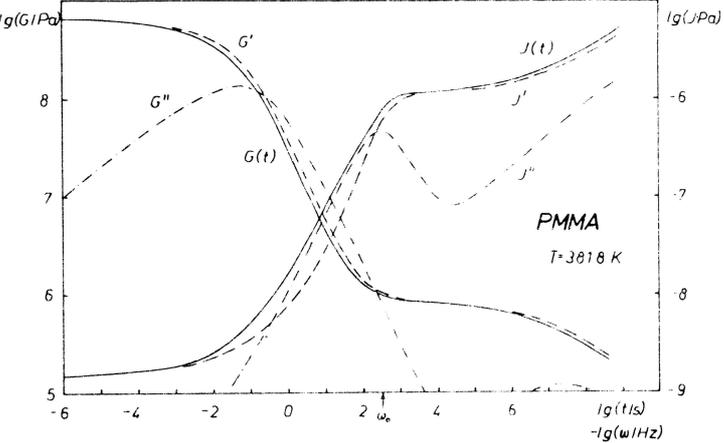
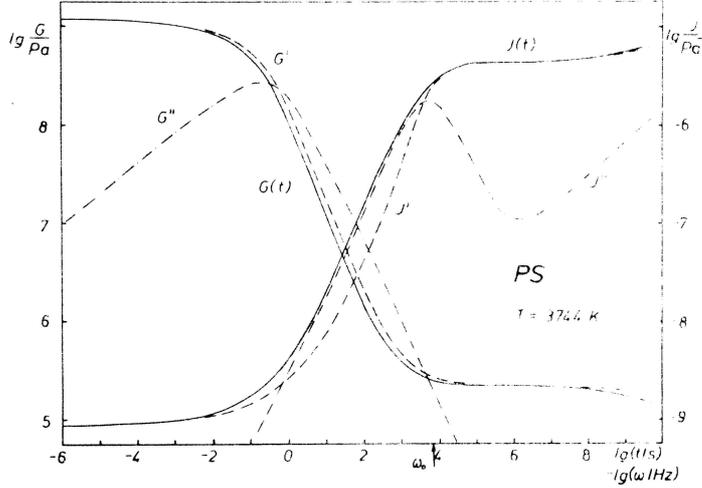
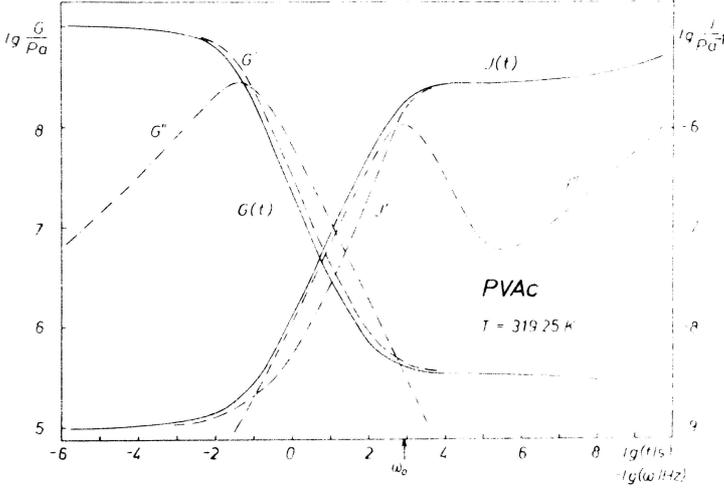


Bild 21 - 23: Die Funktionen des linearen kausalen Schemas (außer den Spektren)



d) Die nach dem LKS berechneten Kurven

In den Darstellungen wird die unterschiedliche Lage der Maxima in $G''(\omega)$ und $J''(\omega)$ besonders deutlich. Die von DONTN /3/ vorgeschlagene Tangentenkonstruktion⁺ zur Bestimmung der Lage der Glasübergangszone zeigt hier recht überzeugend ihre unzureichende Eindeutigkeit. In der Darstellung ist gut der nahezu gleiche Anstieg verschiedener Kurven neben den Peaks zu sehen (vgl. Tabelle 4 zur Grenzwertabschätzung). Kleine Abweichungen sind durch die Andrade-Anteile verursacht. Diese Abweichungen verdeutlichen die Empfindlichkeit der Anstiege gegen andere Dispersionsgebiete, was die Diskussion der Exponenten /3/ erschwert.

Für große Zeiten (kleine Frequenzen) ist die Darstellung nicht aussagekräftig, da hier einerseits keine Messwerte für die Anpassung vorlagen, andererseits das Andradespektrum schlagartig bei $\lg(\tau_{Ag})=10$ abgebrochen wurde.

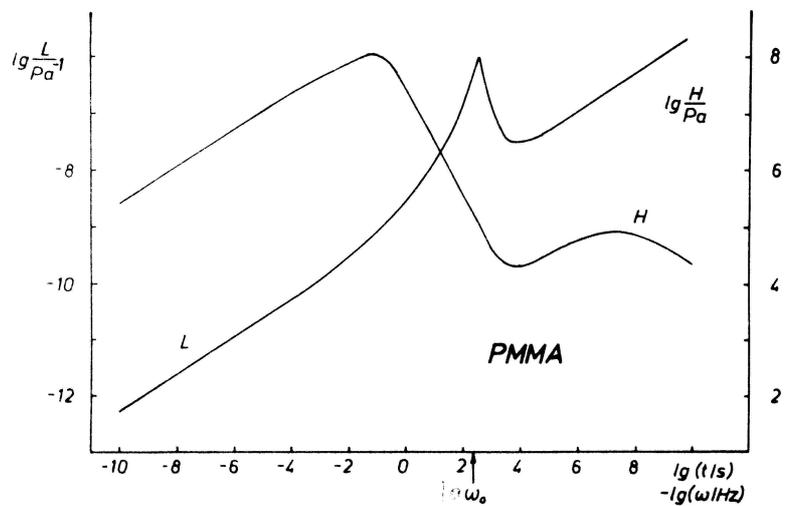
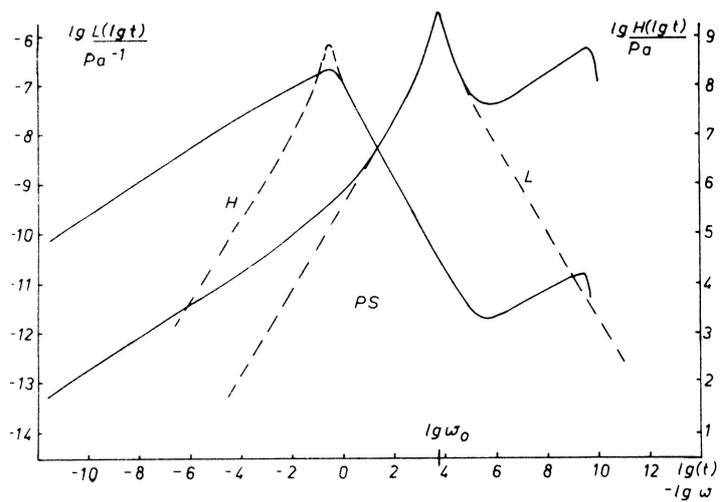
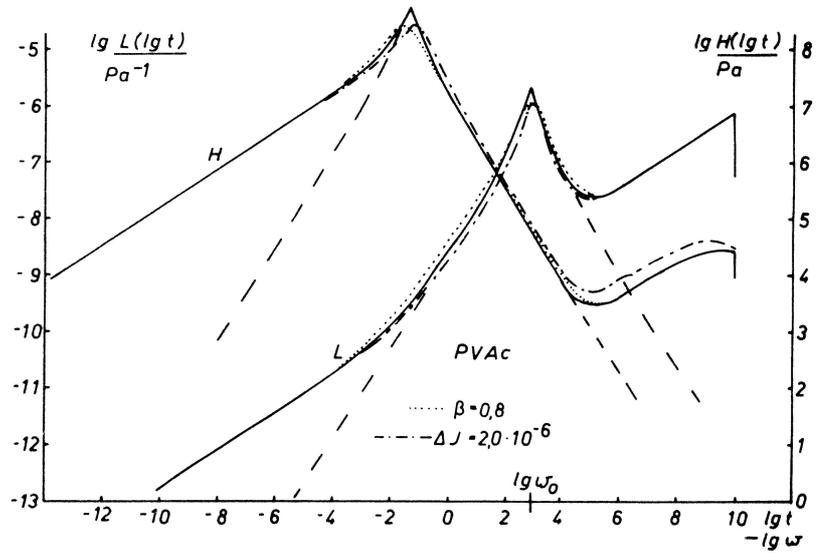
e) Die logarithmischen Retardations- und Relaxationsspektren

Diese Spektren sind im gesamten Verlauf den von PLAZEK /10/ bestimmten Spektren ähnlich. Nur im Bereich des durch den HN-Ansatz bestimmten Maximums sind die hier verwendeten Spektren etwas spitzer.

Am Beispiel von PVAc wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter näher verfolgt. Während das reine HM-Spektrum einen Peak liefert (strichliert), wird durch den Andradeteil der Anstieg von 1/3 bei kleinen und großen Zeiten bestimmt. Eine Vergrößerung des wesentlich die Breite des HN-Spektrums bestimmenden Parameters β (punktiert) ist neben einer Verbreiterung des Peaks auch mit einer Verringerung der Peakhöhe verbunden. Der Vergleich mit dem logarithmischen Relaxationsspektrum zeigt bei der Variation besonders deutlich den Zusammenhang verschiedener Bereiche des Spektrums: Der relativ breite Abfall in H im Bereich des Peaks in L entspricht der Langzeitflanke des HN-Relaxationsspektrums; die Kurzzeitflanke geht fast vollständig in dem Andradeteil unter. Die Peaklagen in L und H sind ähnlich den Maxima in $J''(\omega)$ und $G''(\omega)$ gegeneinander verschoben. Kurz- und Langzeitbereich in H können wieder durch Andrade beschrieben werden. Die Verschiebung zwischen beiden Teilen wird durch die Stufenhöhe ΔJ bestimmt.

⁺ Im Glas- und im Plateaubereich werden an die Stufenfunktionen Tangenten angelegt und die Schnittpunkte mit der Tangente im Punkte des steilsten Anstieges bestimmt. Die Schnittpunkte sollen die Breite und Lage des Dispersionsgebietes charakterisieren

Bild 24 - 26: Logarithmische Retardations- und Relaxationsspektren mit den optimierten Parametern. Bei PVAc ist der Einfluss einer Parametervariation gezeigt.



f) Die mechanisch-dynamische Messung $G'(T)$ und $G''(T)$

Bei Temperaturen weit unter der thermischen Glasübergangstemperatur T_g äußert sich die sog. sekundäre Relaxation als Maximum in $G''(T)$. Sie ist nur bei PMMA deutlich ausgebildet.

Bild 27 - 29: Die dynamisch gemessenen Schubmoduln über der Temperatur

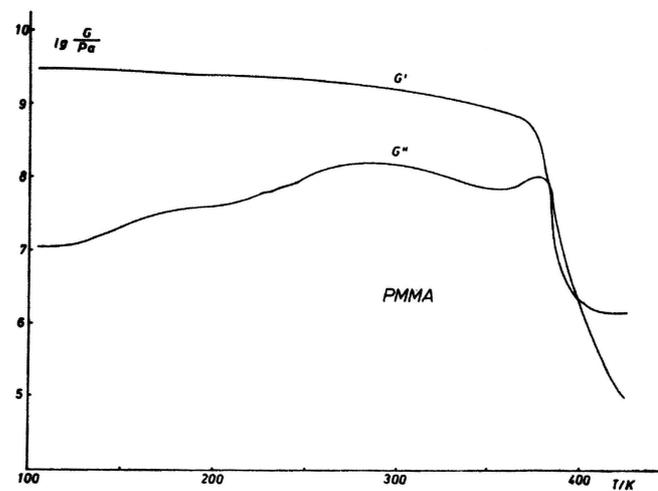
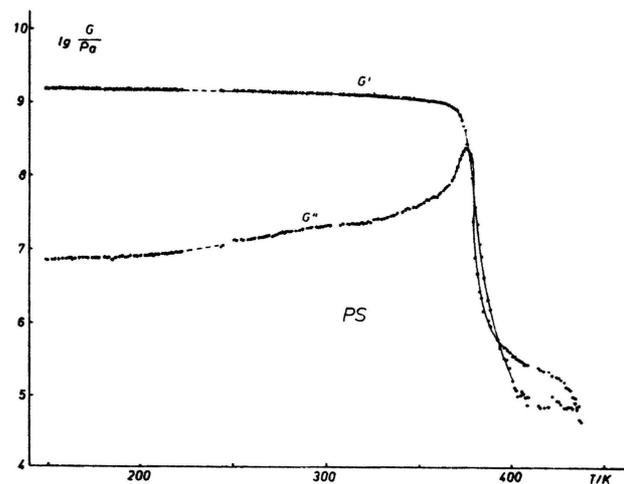
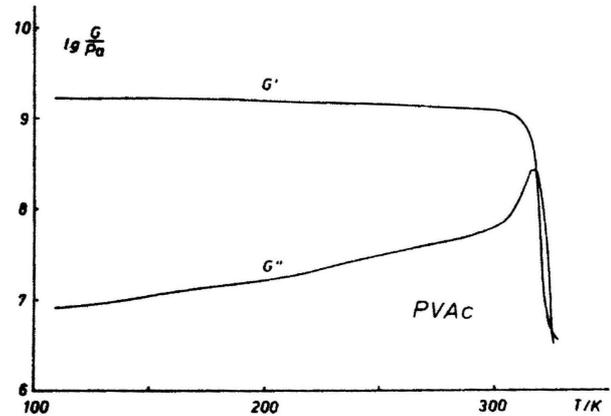
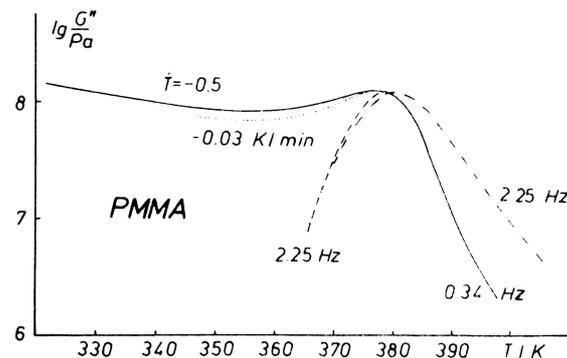
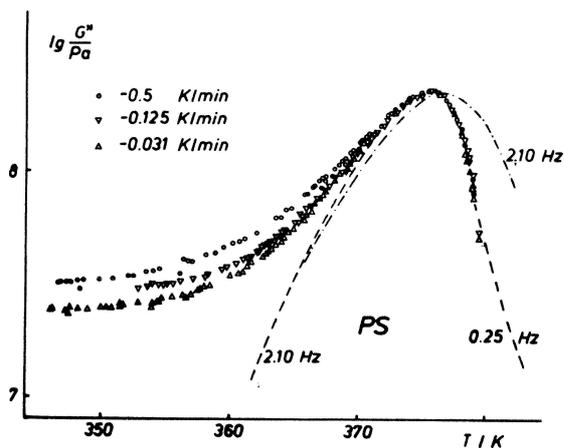
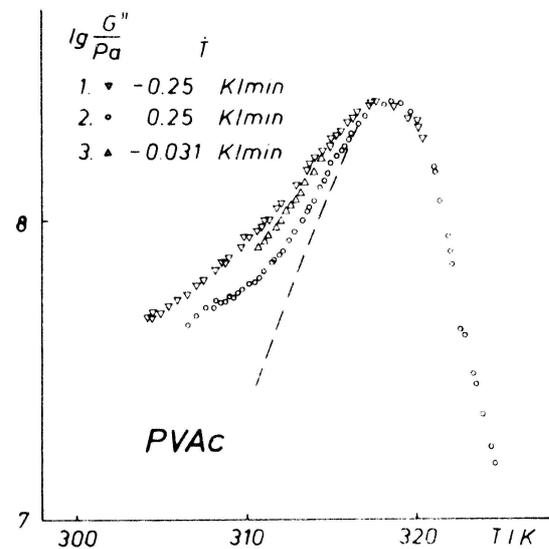


Bild 30 - 32: Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf den $G''(T)$ -Verlauf. strichliniert: berechnete Gleichgewichtskurve zur Messfrequenz; strichpunktiert: berechnete Gleichgewichtskurve



g) $G''(T)$ in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte

Die Kurven unterschiedlicher Kühlgeschwindigkeit spalten bei Temperaturniedrigung infolge des thermischen Glasübergangs auf. Die berechneten Kurven mit den Parametern der Kriechmessung entsprechen unterhalb des thermischen Glasübergangs den Gleichgewichtswerten. Die Aufspaltung beginnt recht genau bei der Temperatur, wo auch im thermischen Experiment $C_p(T, \dot{T})$ der Gleichgewichtsverlauf verlassen wird (s. Kapitel 4.8.).

Zur Verdeutlichung des Einflusses, den die Änderung Eigenfrequenz des Pendels beim Glasübergang durch die drastische Änderung der Probendämpfung auf das Messergebnis hat, wurde die berechnete Kurve für die Messfrequenz bei den niedrigsten Temperaturen bei PS und PMMA strichpunktiert eingezeichnet.

Bei der Berechnung der dynamischen Kurven mit den Parametern der Kriechmessung zeigte sich, dass das Gebiet des G'' -Maximums sehr empfindlich auf den Andradeteil des Spektrums reagiert. Dieser Bereich ist jedoch bei der Masterkurve wegen des sehr flachen Verlaufes mit merklichen Fehlern behaftet. Es würde sich daher anbieten, bei einer Bestimmung von Retarda-

tionsspektren neben der Kriechmessung auch die Werte im Bereich des $G''(T)$ -Maximums zu berücksichtigen. Die Übereinstimmung des berechneten Kurvenverlaufs an Maximum und Hochtemperaturflanke wurde bei den Bildern 30 - 32 durch eine Verschiebung der berechneten Kurven um einige Prozent erreicht.

Der Vergleich von berechneten und gemessenen Werten zeigt hier besonders deutlich, dass große Teile der über der Temperatur vermessenen mechanischen Kurven nur verstanden werden können, wenn der Einfluss des thermischen Glasübergangs unmittelbar berücksichtigt wird.

Das mechanische Verhalten lässt sich recht gut durch den hier verwendeten Ansatz beschreiben, wie die kleinen Fehlerquadratsummen - besonders bei PMMA (Tabelle 5) - belegen. Für eine detailliertere Auswertung /10/ wäre eine weitere Erhöhung der Messgenauigkeit nötig.

3.2. Dielektrische Messungen

Im dielektrischen Fall sind von den im Rahmen des LKS beschriebenen Messungen experimentell nur diejenigen durchführbar, bei denen der Strom (entsprechend der dielektrischen Verschiebung) in Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen Feld verfolgt wird (bzw. daraus abgeleitete Experimente), weil es praktisch nicht möglich ist, einen konstanten Verschiebungsstrom einzustellen. Unbeachtet dieser experimentellen Schwierigkeit können natürlich auch für jene nicht direkt zugänglichen Größen die zu erwartenden Messwerte berechnet werden.

3.2.1. Durchführung der Messungen

Für die Auswertung wurden zwei Messregime verwendet: Messungen von ϵ' und ϵ'' über der Temperatur bei einigen Frequenzen, über 3 Dekaden verteilt; bei PVAc war eine Messung bei 3 Temperaturen über 5 Dekaden der Frequenz möglich. Bei den letzten Messungen wurde die Messzelle in einem Thermostaten auf die jeweilige Messtemperatur gebracht und nach dem thermischen Ausgleich über eine Brücke gemessen. Bei ersteren Messungen wurde bei stetig sich ändernder Temperatur (im günstigsten Fall linear mit der Zeit) ϵ' und ϵ'' bei jeweils 4 Frequenzen (0.1 - 100 kHz) in periodischer Folge automatisch abgeglichen (Unirelax). Da hierbei die Temperatur an der unteren Platte des Messkondensators mit einem Thermoelement bestimmt wurde, war eine Eichung der mittleren Proben temperatur nötig. Günstig erwies sich hierbei die dielektrisch deutlich messbare Veränderung der molekularen Beweglichkeit von Naphthalin am Schmelzpunkt bei $T_m = 353.4 \text{ K}$. Die Kristalle wurden zunächst zwischen zwei dünnen PTFE-Folien im Kondensator aufgeschmolzen; dabei änderten sich deutlich die Wärmeübergänge und die Geometrie (Verringerung des Plattenabstandes). Für die Eichung wurde dann wiederholtes Aufschmelzen verfolgt. Es ergab sich damit eine \dot{T} -abhängige Temperaturskala mit

$$T_{\text{Probe}} = T_{\text{Anzeige}} + \Delta T_0 - c_X \dot{T} \quad (3.5)$$

mit $\Delta T_0 = -0.5 \text{ K}$, $c_X = 170 \text{ s}$. Die Lage des $\epsilon''(T)$ -Peaks des Hauptrelaxationsgebietes beim Kühlen und Heizen bestätigte diese \dot{T} Abhängigkeit. Die Temperaturskala war damit auf etwa 1 K genau festlegbar.

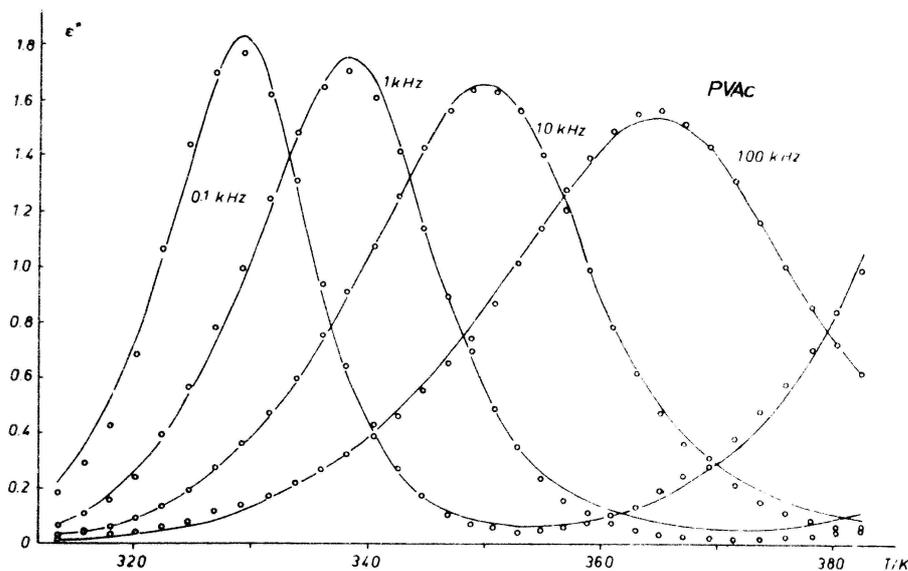
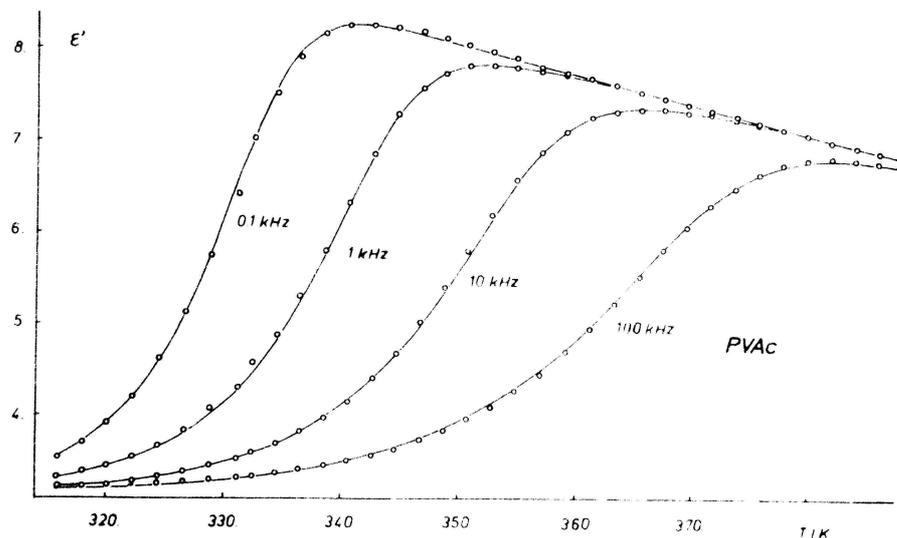
3.2.2. Auswertung und Diskussion der Messergebnisse

Für die numerische Anpassung wurden nur die Werte von $T > T_g$ verwendet, um den Einfluss des thermischen Glasübergangs nicht berücksichtigen zu müssen. Neben dem durch HN zu beschreibenden Hauptrelaxationsgebiet spielt besonders bei höheren Temperaturen die Gleichstromleitfähigkeit σ eine wesentliche Rolle. Ihre Temperaturabhängigkeit wurde durch einen Arrheniusansatz berücksichtigt als

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) \exp\left(-\frac{E_a^\sigma}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right). \quad (3.6)$$

Die Messwerte und die angepassten Kurven für PVAc (HN nach WLF + Leitfähigkeit) über der Temperatur bzw. der Frequenz sind in den Bildern 33 - 36 dargestellt. Dabei wurden die Parameter für jede Messreihe separat angepasst. Bei der gleichzeitigen Anpassung verschiedener Messreihen (z. B. $\epsilon'(T)$ und $\epsilon''(T)$) tritt ein größerer Fehler auf wegen geringfügiger Differenzen in den Temperaturskalen der nacheinander durchgeführten Messungen. Wegen der nur 3 vermessenen Temperaturen bei der frequenzabhängigen Messung an PVAc (Bild 35, 36) sind die daraus bestimmten WLF-Konstanten nicht repräsentativ, lediglich die lokalen Verschiebungsfaktoren. Die unabhängige Anpassung der temperaturabhängigen Messungen ergab bei den Formparametern nur kleine Differenzen.

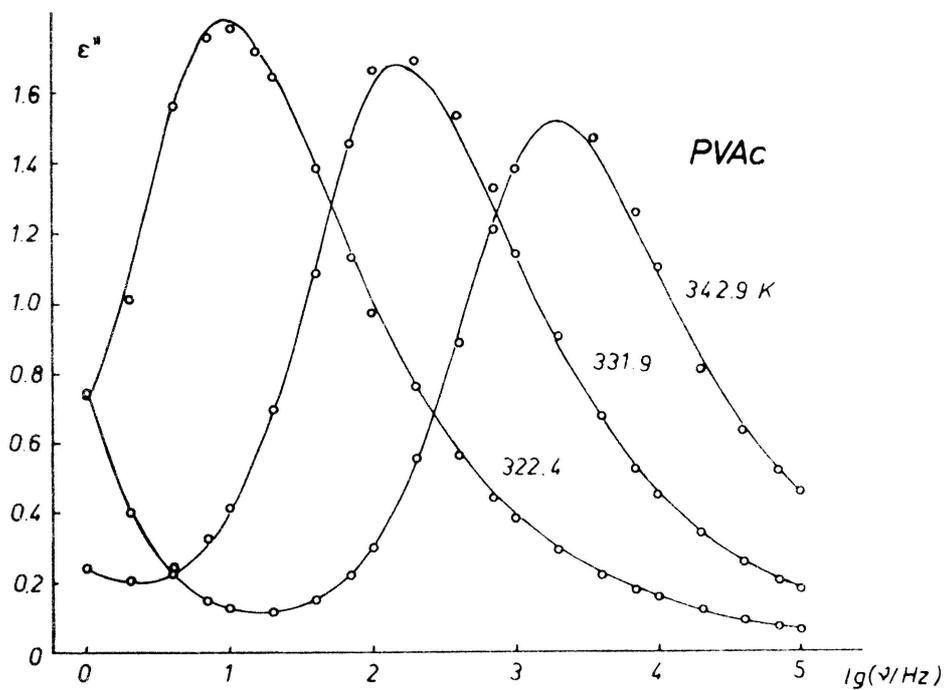
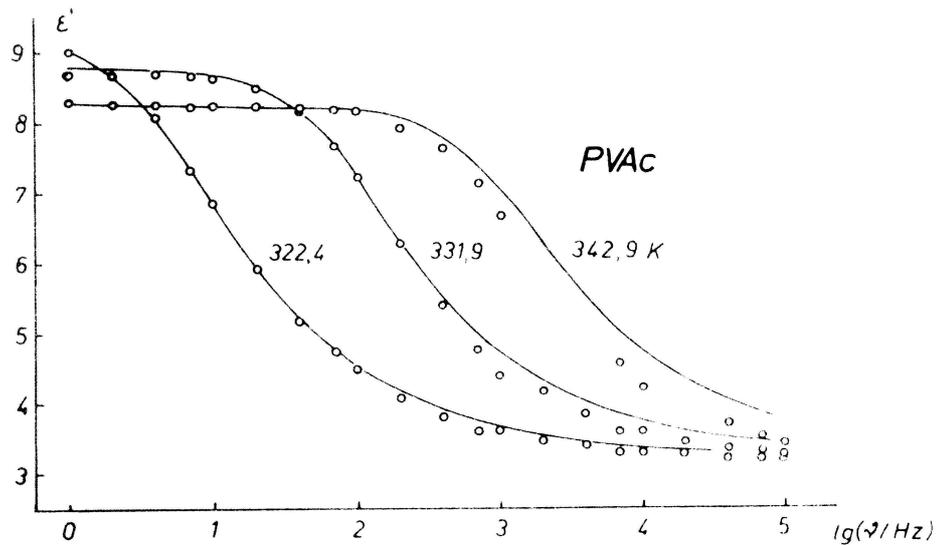
Bild 33 - 34: Dielektrische Messungen an PVAc über der Temperatur. Die berechneten Werte sind durch ausgezogene Kurven dargestellt.



In Anlehnung an die Langevinnäherung für die Orientierungspolarisation mit der Temperaturabhängigkeit $\sim 1/T$ wurde bei der Anpassung für die Relaxationsintensität formal verwendet

$$\Delta\epsilon(T) = \Delta\epsilon_0(T_0) \left(1 + C_3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \quad (3.7)$$

Bild 35 - 36: Dielektrische Messungen an PVAc über der Frequenz. Die berechneten Werte sind durch ausgezogene Kurven dargestellt.



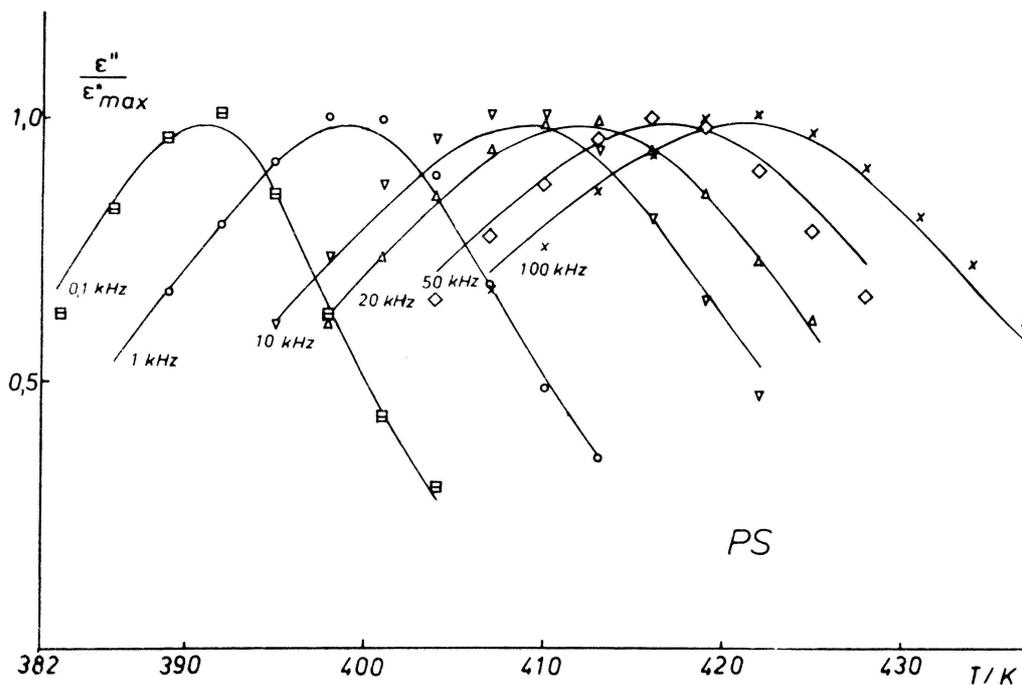


Bild 37: Dielektrische Messungen an PS über der Temperatur. Die berechneten Werte sind durch ausgezogene Kurven dargestellt.

Die angepassten Parameter zur Beschreibung; der dielektrischen Messungen sind, in Tabelle 6 zusammengefasst.

Wegen der geringen Relaxationsintensität von PS im Vergleich zur Messgenauigkeit sind hier nur die $\epsilon''(T)$ -Messungen bei Frequenzen. von 0.1 - 100 kHz ausgewertet worden (Bild 37). Da der Nullpunkt der Messung nicht exakt bestimmt war, wurden hier die Verlustmaxima gleich reduziert. Auch hier sind die WLF-Konstanten nur als Repräsentation im Bereich der Maximumlagen zu verstehen. Ansonsten ist die Beschreibung mit dem HN-Ansatz recht gut. Die ermittelten Parameter sind, in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6: Parameter zur Beschreibung der dielektrischen Messungen

		PVAc	PS
WLF-Konstanten	$C_1 = \lg(\Omega / \omega_0)$	6.25	8.78
	$\lg(\Omega / \text{Hz})$	11.68	13.05
	$(C_2 = T_0 - T_\infty) / K$	108.3	98.25
	T_∞ / K	255.5	311.75
	T_0 / K	363.8	410.0
	$\lg(\omega_0(T_0) / \text{Hz})$	5.43	4.27
HN - Parameter	β	0.905 ± 0.02	0.742

	γ	0.490 ± 0.05	0.297
Intensität, T-abhängig	ε^+	2.977	2.40
	$\Delta\varepsilon_0(T_0)$	4.148	0.18
	C_3/K	$1070. \pm 70.$	
Leitfähigkeit	$(\sigma(T_0)=1/\eta(T_0)) \cdot s$	82.8	
	$(E_a^\delta/k)/K$	$14900. \pm 500.$	
	$(E_a^\delta/(kJ/mol))$	$124. \pm 4.00$	

Bei PMMA war die übliche Anpassung nicht möglich. Bild 38 zeigt die Messwerte für $\varepsilon''(T)$ bei 4 Frequenzen. Wie im mechanischen Fall spalten auch hier Kühl- und Heizkurve infolge des thermischen Glasübergangs auf. Der Bereich der Aufspaltung entspricht etwa der Breite der Stufe des kalorisch bestimmten thermischen Glasübergangs vom ersten Abweichen vom Gleichgewichtsverlauf c_p^l über T_g ($=368\text{ K}$) bis zum Einmünden in den eingefrorenen Wert c_p^g weit unter T_g . Infolge des Messregimes ist dieser Einfluss der Dynamik des thermischen Glasübergangs bei den meisten in der Literatur diskutierten Messungen nicht zu sehen /32 - 36/.

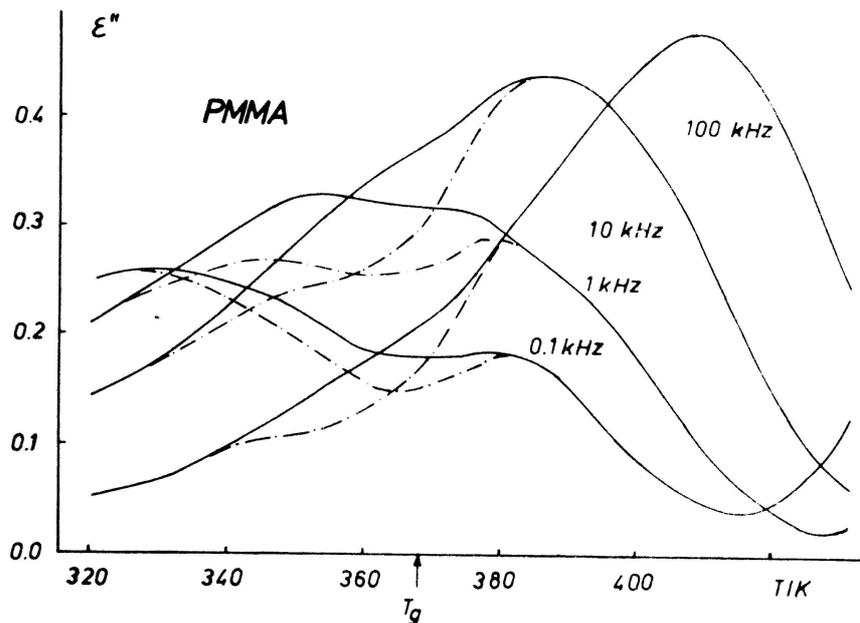


Bild 38: Temperaturabhängige dielektrische Messungen an PMMA. Ausgezogene Kurven: Kühlen mit $\dot{T} \cong -2\text{ K/min}$; strichpunktiert: aufgespaltene Kurven beim Heizen mit $\dot{T} \cong 2\text{ K/min}$

⁺ Es wurde hier stets nur die komplexe relative Dielektrizitätszahl ε^* verwendet. Bei der Berechnung des Zusammenhangs von elektrischem Feld E und dielektrischer Verschiebung D als $D = \varepsilon^* E$ muss ε^* noch mit der absoluten Dielektrizitätszahl $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ multipliziert werden.

In Bild 39 sind ε'' -Messungen von ISHIDA an PMMA /32/ doppeltlogarithmisch über der Frequenz aufgetragen sowie die eigenen Messungen (über einen wesentlich kleineren Frequenzbereich). Dabei zeigt sich, dass bei keiner der Temperaturen (weder $T > T_g$ noch $T < T_g$) zwei Relaxationsgebiete zu sehen sind. Die Verschiebung der Peaklage zeigt im Aktivierungsdiagramm ein Abweichen vom Hauptrelaxationsgebiet bei Temperaturen $T \approx 400\text{ K}$. Insofern ist der relaxationsintensitätsbestimmende Beitrag auf jeden Fall die sogenannte "sekundäre Relaxation". Diese ändert ihre Kurvenform über der Frequenz nur unwesentlich für $T < T_g$; bei höheren Temperaturen scheint die Kurve über der Frequenz schmaler zu werden. Bei den höchsten Temperaturen wird der Einfluss der steigenden Gleichstromleitfähigkeit zunehmend sichtbar; der charakteristische Anstieg ist punktiert angedeutet.

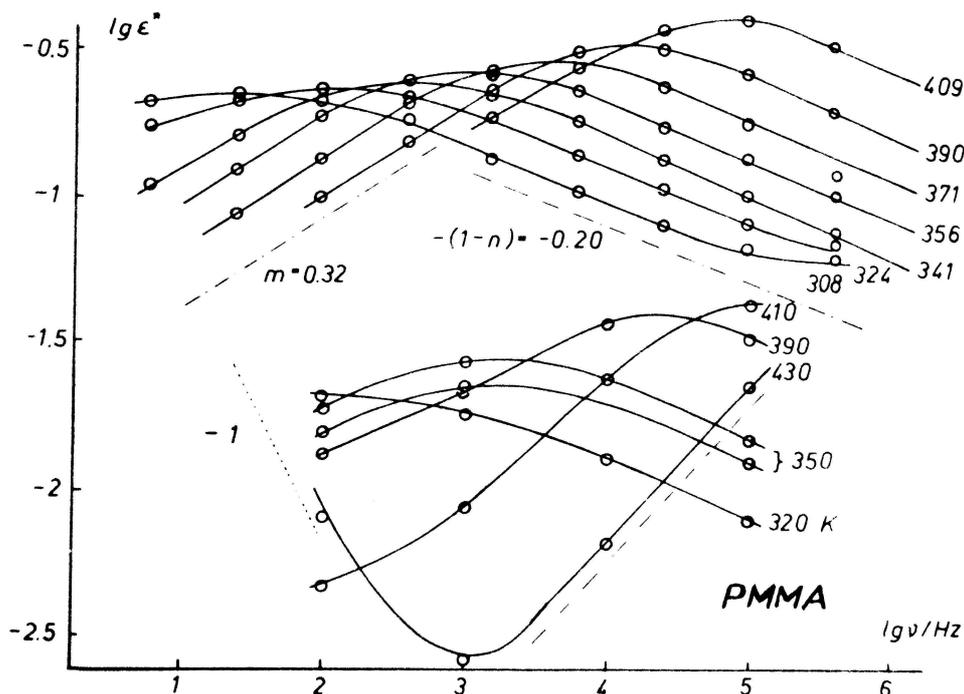


Bild 39: Frequenzabhängige dielektrische Messungen an PMMA. oberer Teil nach /32/; unterer Teil eigene Messungen (aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben).

Im Bereich unter T_g liefert die Messregimeabhängigkeit von $\varepsilon''(\lg \omega)$ z. B. beim Kühlen und Heizen wesentlich eine Veränderung der Relaxationsintensität ohne deutliche Änderung der Kurvenform. Zwei Interpretationen liegen hier vorerst nahe:

1. Die sekundäre Relaxation entfaltet sich in einer durch die Dynamik des thermischen Glasübergangs sich verändernden Umgebung und kann somit als Messsonde für diese Dynamik angesehen werden.
2. Das Hauptrelaxationsgebiet mit wesentlich geringerer Intensität als die sekundäre Relaxation verschiebt sich infolge der Reaktion auf die thermische Störung und liefert somit einen sich verändernden additiven Beitrag zum gesamten ε'' .

Eine gesonderte Arbeit zur Entscheidung dieser Frage ist in Vorbereitung /37/. Im ersten Fall würden die bei der Auftragung $\varepsilon''(T)$ (Bild 38) erscheinenden Peaks wesentlich durch die Relaxationsdynamik bestimmt sein. Die Peakform kann wesentlich durch die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\varepsilon$ sowie die Verschiebung des Relaxationsgebietes als Artefakt entstehen. Im zweiten Fall müssten sich beide Relaxationsgebiete mit ihren unterschiedlichen Verschiebungsfaktoren trennen lassen.

Es sei noch bemerkt, dass auch der Beitrag $\varepsilon''(\lg \omega)$ der sekundären Relaxation durch einen HN-Ansatz beschrieben werden kann. Aus den abgeschätzten Grenzwerten für den Anstieg in der doppeltlogarithmischen Darstellung von $\varepsilon''(\lg \omega)$ folgt näherungsweise $\beta=0.32$; $\gamma=0.625$.

3.3. Kernresonanzrelaxationsmessungen

3.3.1. Mathematische Beschreibung verschiedener Relaxationzeiten

Betrachtet man N identische Kernmomente, so kann die longitudinale magnetische Relaxationszeit T_1 als Mittelwert der durch das lokale magnetische Feld $\vec{H}_{loc}(t)^+$ induzierten Dipolübergänge zwischen den Zeeman-Niveaus betrachtet werden /38/. Bei nur zwei Zeeman-Niveaus gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{a \rightarrow b}$ zwischen den Niveaus näherungsweise

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{1}{2} T_1^{-1} \quad (3.8)$$

Die goldene Regel der Quantenmechanik verknüpft, diese Übergangswahrscheinlichkeit mit der lokalen Feldstörung $H_1(t)$, die über das Wiener-Хинчин-Theorem mit der Zeitkorrelationsfunktion $K(\tau)$ der Elemente der Übergangsmatrix verbunden ist

$$\begin{aligned} K(\tau) &= \lim_{t'' \rightarrow \infty} \frac{1}{2t''} \int_{-t''}^{t''} f(t') f^*(t'+\tau) dt' \\ &= \langle f(t') f^*(t'+\tau) \rangle_{av, t'} \quad , \\ f(t') &= \langle a | H_1(t') | b \rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} W_{a \rightarrow b} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{\hbar^2} J(\omega) \quad , \\ \omega &= \frac{E_a - E_b}{\hbar} \quad . \end{aligned} \quad (3.10)$$

⁺ Wie in der Kernresonanz üblich wurde hier statt des wahren \vec{H} -Feldes unter der Bezeichnung \vec{H} das \vec{B} -Feld mit $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ verwendet.

Unter der Annahme eines Poisson-Prozesses für die Beschreibung von $\vec{H}_{loc}(t)$ folgt mit

$$H_1(t) = -\gamma \hbar \vec{I} \vec{H}_{loc}(t) \quad , \quad (3.11)$$

$$\langle a | I_x | b \rangle = \langle a | I_y | b \rangle = \frac{1}{2} \quad ;$$

$$\langle a | I_z | b \rangle = 0 \quad (3.12)$$

und

$$J(\omega) = \frac{1}{3} \gamma^2 \hbar^2 \left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.13)$$

(Intensitätsspektrum) letztlich in diesem Modell mit isotropen Fluktuationen für T_1

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \gamma^2 \left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.14)$$

γ ist dabei das gyromagnetische Verhältnis $\gamma = \omega / H$ bei der Larmorfrequenz $\gamma = \omega / 2\pi$. Für Protonen gilt $\gamma 2.67 \cdot 10^8 (T_s)^{-1}$.

Analog kann auf der Grundlage einer Kubo-Formel (1.19) die Beziehung zwischen T_1 und (beliebigen) Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes aufgeschrieben werden. Dabei geht die konkrete Form der Wechselwirkung in den Hamiltonoperator für die Störung ein. Sie wäre für das entsprechende System extra zu bestimmen.

In dieser Arbeit soll die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Kernresonanzrelaxationszeiten dadurch beschrieben werden, dass für die verallgemeinerte Suszeptibilität $\alpha''_{H_{loc}}$, im Fluktuation-Dissipation-Theorem (FDT) mit der mittleren quadratischen Fluktuation des lokalen Magnetfeldes verknüpft, der HN-Ansatz verwendet wird. Daraus lässt sich dann eine entsprechende Form der Fluktuation des lokalen Magnetfeldes berechnen.

Der Vergleich von (3.8) und (3.10) mit dem FDT (1.18) und der Kubo-Formel (1.19) liefert für den einfachen Poissonprozess

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1(\omega, T)} &= \frac{2}{\hbar^2} \left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle_{\omega} \\ &= \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \vec{H}_{loc}(t+\tau) \vec{H}_{loc}(t) \right\rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{2}{\hbar^2} \alpha''_{H_{loc}}(\omega, T) \frac{kT}{\omega} = \frac{2 \left\langle \vec{H}_{loc} \right\rangle \gamma^2 \tau}{3(1 + \omega^2 \tau^2)} \\ &= \frac{2}{3} \gamma^2 \frac{\left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle}{\Delta \alpha_{H_{loc}}} \frac{1}{\omega} \alpha''(\omega, T) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Für die verallgemeinerte Suszeptibilität $\alpha''_{H_{loc}}$ gilt somit

$$\alpha''_{H_{loc}}(\omega, T) = \frac{\hbar^2 \omega}{2kT \cdot T_1(\omega, T)} \quad (3.16)$$

mit

$$\Delta\alpha_{H_{loc}} = \frac{\left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle \gamma^2 \hbar^2}{3kT} . \quad (3.17)$$

Wird $\frac{\omega}{T_1(\omega, T)}$ mit dem HN-Ansatz beschrieben, so liefert die temperaturabhängige "Relaxati-

onsintensität“ $\frac{\left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle 2\gamma^2}{3}$. Analog (3.14) können für einen Einzelprozess auch die anderen

NMR-Relaxationszeiten gewonnen werden /39/; bei der Verallgemeinerung für entsprechende Korrelationsfunktionen folgt z. B.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho}(\omega_1, \omega_0, T)} &= \frac{\gamma^2}{3} \left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle \left[\frac{\tau_0}{1 + 4\omega_1^2 \tau_0^2} + \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \right] \\ &= \frac{\gamma^2}{3} \frac{\left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle}{\Delta\alpha_{H_{loc}}} \left[\frac{1}{2\omega_1} \alpha''(2\omega_1, T) + \frac{1}{\omega_0} \alpha''(\omega_0, T) \right] \\ &= \gamma^2 \left[\frac{1}{2} J^0(2\omega_1) + \frac{1}{4} J^1(\omega_0) \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

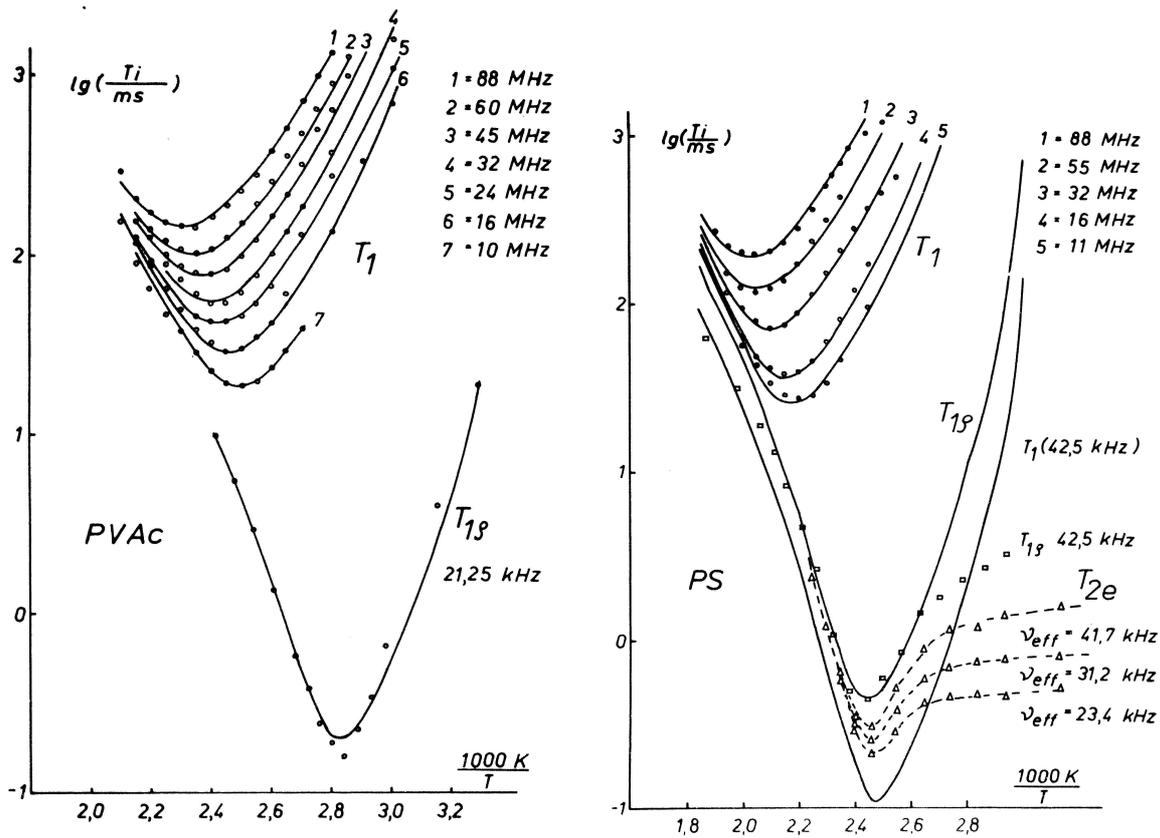
$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2e}(\omega_e, \omega_0, T)} &= \frac{\gamma^2}{3} \left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle \left[\frac{\tau_0}{1 + 4\omega_e^2 \tau_0^2} + \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \right] \\ &= \frac{\gamma^2}{3} \frac{\left\langle \vec{H}_{loc}^2 \right\rangle}{\Delta\alpha_{H_{loc}}} \left[\frac{1}{2\omega_e} \alpha''(2\omega_e, T) + \frac{1}{\omega_0} \alpha''(\omega_0, T) \right] \\ &= \gamma^2 \left[\frac{1}{2} J^0(2\omega_e) + \frac{1}{4} J^1(\omega_0) \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

3.3.2. Darstellung und Diskussion der Messergebnisse

Bei den NMR-Relaxationsmessungen konnte die Temperatur jeweils auf etwa 2 K genau bestimmt werden. In Bild 40 - 42 sind die Messwerte und die nach den angepassten Parametern berechneten Werte für die 3 untersuchten Proben dargestellt. Dabei wurde der Ausgleich stets über die Relaxationszeiten T_1 und $T_{1\rho}$ bei allen Frequenzen und Temperaturen gleichzeitig vorgenommen. Die optimierten Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Bei der gleichzeiti-

gen Anpassung von $T_{1\rho}$ und T_{2e}^+ bei PS zeigte sich eine kleine Diskrepanz. Die $T_{1\rho}$ -Werte waren durchschnittlich zu groß bzw. die T_{2e} -Werte zu klein. Wegen der unterschiedlichen spezifischen Voraussetzungen bei der Ableitung von (3.18) und (3.19) wurden im Weiteren zugunsten von $T_{1\rho}$ die T_{2e} -Werte in die Parameterbestimmung nicht mit einbezogen, zumal auch die Messfehler bei den T_{2e} -Messungen größer waren.

Bild 40 - 41: NMR-Relaxationsmessungen an PVAc und PS. Die berechneten Kurven sind durch ausgezogene Linien dargestellt. Die T_{2e} -Messungen von PS sind für die Parameteranpassung nicht berücksichtigt worden.



+ MW4-Methode $\frac{\pi}{2}, \tau, \left(\frac{\pi}{2}, 2\tau\right)_n$

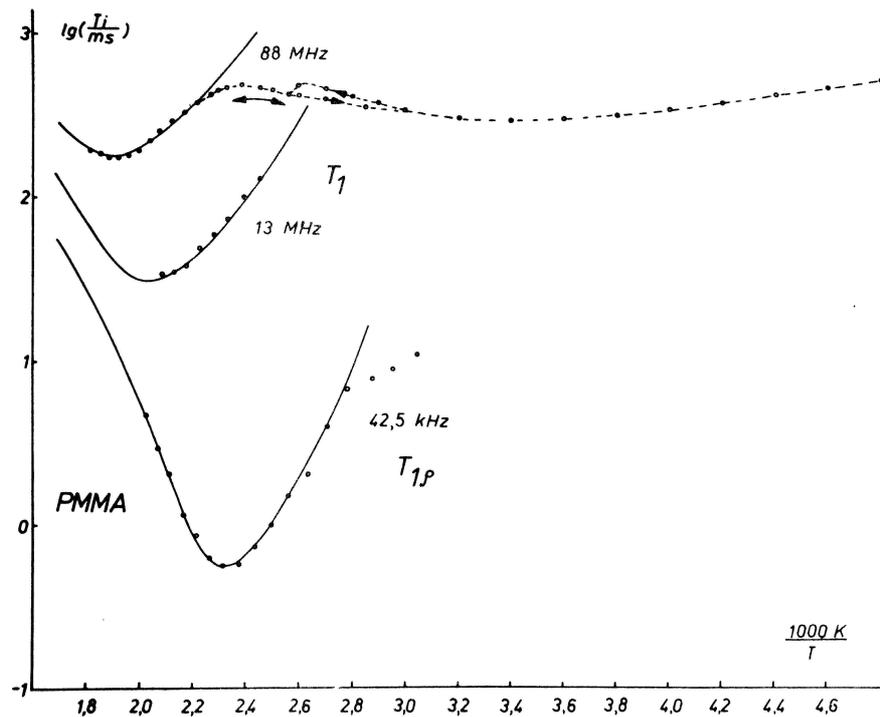


Bild 42: NMR-Relaxationsmessungen an PMMA. Die berechneten Kurven zum Hauptrelaxationsgebiet sind durch ausgezogene Linien dargestellt. Das Minimum in T_1 bei tiefen Temperaturen entspricht der Rotation der $\alpha - CH_3$ -Gruppe

Von den T_1 - und $T_{1\rho}$ -Messungen wurden für die Anpassung stets die Bereiche verwendet, die deutlich zu dem Hauptrelaxationsgebiet entsprechenden Minimum führen. Das Abweichen von diesem Verhalten bei höheren oder tieferen Temperaturen kann natürlich mit der verwendeten Methode nicht erfasst werden.

Abweichungen von einem rein exponentiellen Abfall bei der Messung, die auf Mehrkomponentigkeit bzw. unterschiedliches Verhalten der Protonen schließen lassen, sind hierbei nicht berücksichtigt worden. Wo sie auftraten, wurde stets eine mittlere Zahl (Abfall der Magnetisierung auf den 1/e-ten Teil) verwendet. Im Sinne der Interpretation von Gleichung (3.15) würden sich diese Unterschiede auch nur in den Relaxationsintensitäten, nicht aber in den Kurvenformen widerspiegeln.

Tabelle 7: Parameter zur Beschreibung der NMR-Relaxationsmessung

		PVAc	PS	PMMA
WLF-Konstanten	$C_1 = \lg(\Omega / Hz)$	5.10	6.12	7.27
	$\lg(\Omega / Hz)$	13.05	15.21	13.19
	$(C_2 = T_0 - T_\infty) / K$	176.30	178.50	174.20
	T_∞ / K	240.70	271.50	275.80
	T_0 / K	417.00	450.00	450.00

	$\lg(\omega_0(T_0)/\text{Hz})$	7.95	7.09	5.92
HN-Parameter	β	0.82	0.864	0.721
	γ	0.41	0.361	0.196
Intensität	$\left\langle \Delta \vec{H}_{loc}(T_0) \right\rangle \frac{\gamma^2}{3} / s^{-2} \cdot 10^9$	7.29	5.526	8.059
	$C_3 / (s^{-2} K^{-1} \cdot 10^7);$ (s. 3.20)	2.81	0.984	4.62
Frequenz äuß. Feld	ν_0 / MHz	88.00	88.00	88.00

Bei den Anpassungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsintensität berücksichtigt durch

$$\left\langle \Delta \vec{H}_{loc}(T) \right\rangle \frac{\gamma^2}{3} = \left\langle \Delta \vec{H}_{loc}(T_0) \right\rangle \frac{\gamma^2}{3} + c_3 (T - T_0) \quad (3.20)$$

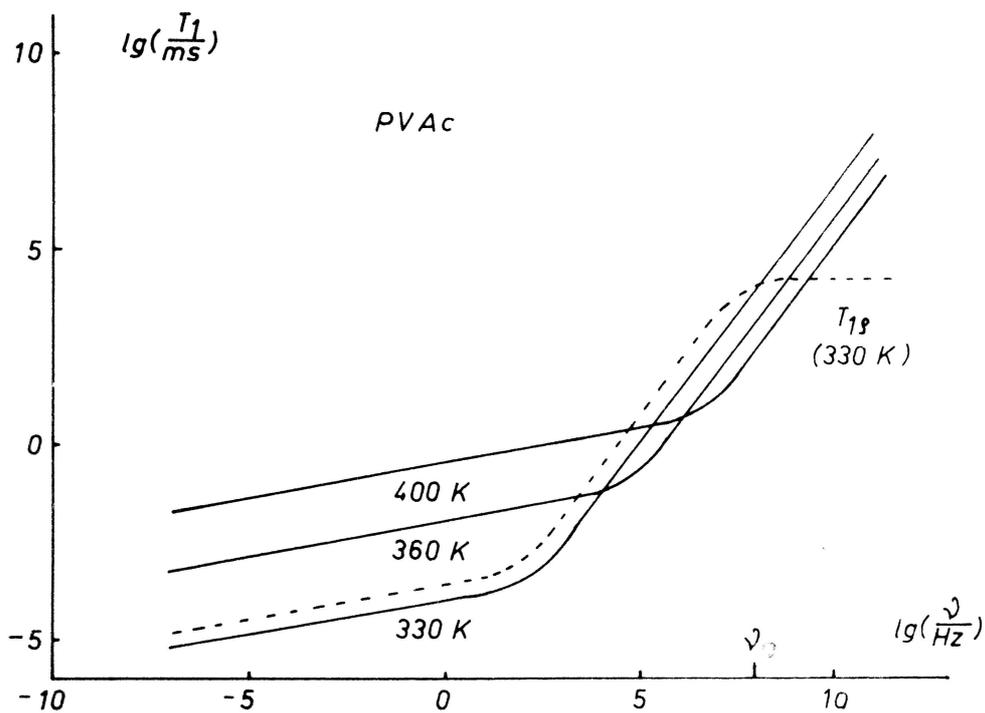
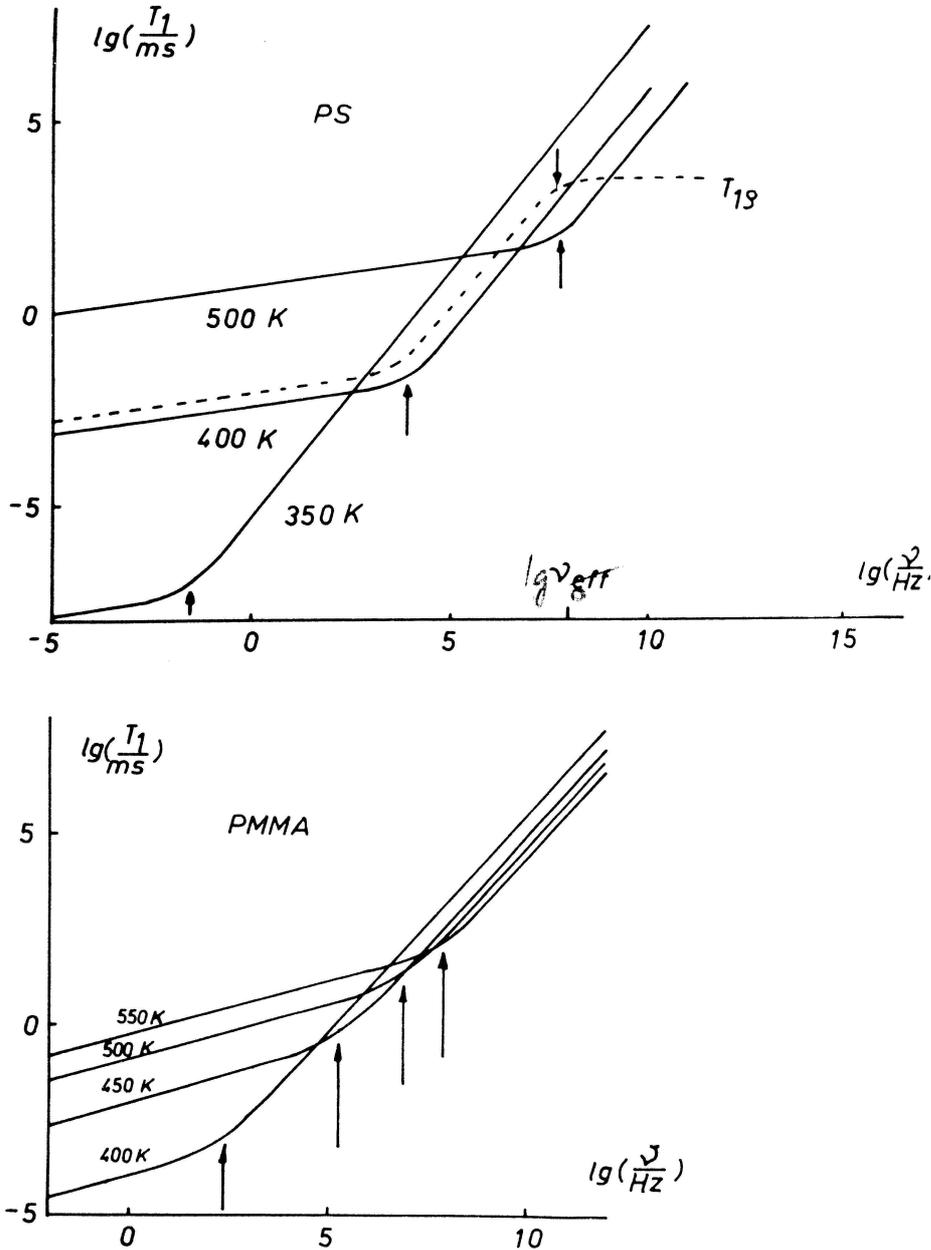


Bild 43: NMR-Relaxationszeit T_1 und $T_{1\rho}$ über der Frequenz, berechnet bei drei Temperaturen

Mit den berechneten Parametern sind leicht die frequenzabhängigen Kurven, z. B. $T_1(\lg \omega)$, zu erhalten. In Bild 43 - 45 sind für die drei Standardstoffe die Verläufe $T_1(\lg \omega)$ und $T_{1\rho}(\lg \omega)$ bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

Bild 44 - 45: NMR-Relaxationszeit T_1 über der Frequenz, berechnet bei verschiedenen Temperaturen. Werden an die Kurven bei kleinen und großen Frequenzen Tangenten angelegt, so schneiden sich diese in den mit Pfeil gekennzeichneten Punkten (Peaklage der verallgemeinerten Suszeptibilität)



Bei einer T_1 -Messung von PMMA über einen sehr großen Temperaturbereich (in Bild 42 mit eingezeichnet) stellte sich eine Unstetigkeit im Bereich von etwa 360 bis 380 K heraus; wiederholte Messungen lieferten hier keine Reproduzierbarkeit. Dies scheint ein Hinweis auf die in diesem Gebiet stattfindenden Relaxationen des thermischen Glasübergangs zu sein, die bei PMMA wegen des relativ flachen T_1 -Verlaufs um T_g ($= 368$ K) so deutlich zu sehen sind. Wegen des großen Messaufwandes konnten jedoch hierzu keine weiteren gezielten Untersuchungen durchgeführt werden.

4. Thermischer Glasübergang

4.1. Fluktuation und Reaktion thermodynamischer Größen

Durch die allgemeine Fluktuationsformel

$$\overline{(\Delta S^2)} = k C_p \quad (4.1)$$

wird die mittlere Entropiefluktuation mit der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p in Beziehung gebracht. Für die mittlere Temperaturfluktuation gilt

$$\overline{(\Delta T^2)} = T^2 k / C_V ; \quad (4.2)$$

ähnliche Beziehungen bestehen zwischen den mittleren Fluktuationen von anderen Variablen und den zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale /7/. Vom dynamischen Gesichtspunkt aus heißt das, dass die beim thermischen Glasübergang mit entstehendem thermodynamischen Nichtgleichgewicht auftretenden Stufen (in z. B. $C_p, C_V, \alpha_e, \beta_T$) mit einer Veränderung der mittleren Fluktuation bestimmter thermodynamischer Größen verbunden sind. Im Sinne der Beschreibung des Glasübergangs mit Hilfe der Fluktuationstheorie /3/ reicht die Messzeit für die Mittlung über die Größe nicht aus: Der kooperative Beitrag fällt aus - die kooperativen Bewegungseinheiten können die ihnen entsprechenden Gleichgewichtsbewegungen nicht durchführen. Dabei wird z. B. die in der Messzeit gemittelte Entropiefluktuation kleiner (um $k \cdot \Delta C_p$), die Temperaturfluktuation größer (um $T^2 k \Delta \frac{1}{C_V}$).

Bei den Formeln (4.1) und (4.2) ist die Abhängigkeit der mittleren Fluktuationen von der Systemgröße, repräsentiert durch die Teilchenzahl N , entsprechend

$$\overline{(\Delta S^2)} \sim N \quad (\text{extensive Größe}) \text{ bzw.} \quad (4.3)$$

$$\overline{(\Delta T^2)} \sim 1/N \quad (\text{intensive Größe}). \quad (4.4)$$

Diese Beziehungen müssen gelten, solange Subsysteme im LANDAU-schen Sinne betrachtet werden, die ja das Verhalten des Gesamt-Systems repräsentieren /7/.

GLANSDORFF und PRIGOGINE /40/ haben den Begriff des "lokalen Gleichgewichts" in dem Sinne verwendet, dass auch im Nichtgleichgewicht in kleinen Subsystemen die lokale Entropie S denselben funktionalen Zusammenhang mit den lokalen makroskopischen Größen (p, T, N) wie im Gleichgewicht hat. Wendet man diese Überlegungen auch für die Dynamik der Fluktuationen an, so würde das im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Fluktuationen (bzw. der entsprechenden verallgemeinerten Suszeptibilitäten, vgl. Kapitel 1.2) heißen, dass sich bei Temperaturänderung bzw. -fluktuation die Korrelationszeit der Fluktuationen mit dem momentanen Zustand, der durch die Fluktuation entsteht, ändert.⁺

⁺ Es ist sonst üblich, nur die Temperaturabhängigkeit der Mittelwerte der Fluktuationen zu betrachten. Dabei würden die Gleichungen (4.6) bis (4.8) zunächst über der Zeit statt der Materialzeit aufgeschrieben. Der Übergang zur Materialzeit erfolgt dann erst mit der Betrachtung des thermischen Glasübergangs. Die weitere Betrachtung wäre völlig analog, nur kann dann die Abschätzung der Subsystemgröße nicht so durchgeführt werden, wie es hier angestellt ist.

Bei sehr kleinen Fluktuationsamplituden ist die Verschiebung vernachlässigbar, und die Kinetik der Fluktuationen kann entsprechend dem Kubo-Formalismus betrachtet werden. Wird die Größe der Fluktuationen deutlich, so muss die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Das kann durch die Einführung einer temperaturabhängigen Zeitskale, kurz "Materialzeit" ξ , geschehen (diese wurde erstmalig von HOPKINS, dann von MORLAND und LEE verwendet /41,42/): Die Fluktuation wird an ihren Bewegungen gemessen; sie schafft sich ihre eigene Zeitskale.

Für die Materialzeit folgt dabei

$$\Delta\xi(t, t_0) = \int_{t_0}^t a_T dt, \quad (4.5)$$

wobei die Temperaturverschiebungsfaktoren a_T z. B. nach der WLF-Gleichung (1.23) berechnet werden können. In dieser Behandlung werden nur die Fluktuationen des Dispersionsgebietes mit dem Verschiebungsfaktor a_T betrachtet. Andere, schneller ablaufende Bewegungen führen zu einem konstanten, bei der weiteren Behandlung nicht berücksichtigten Anteil (z. B. als C_{pg} : Wärmekapazität im Glaszustand).

Im Sinne des Kubo-Formalismus und des FDT kann nun der Gleichung (4.1) auf der Zeitskale der Materialzeit ξ bzw. der entsprechenden Materialfrequenz ω_ξ eine dynamische Wärmekapazität $C_p(\xi)$ bzw. $C_p''(\omega_\xi)$ zugeordnet werden, die mit der Spektraldichte der Entropiefluktuation verbunden ist durch

$$(\Delta S^2)_{\omega_\xi} = \frac{\alpha_S''(\omega_\xi) kT}{\pi \omega_\xi} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{C_p''(\omega_\xi) k}{\pi \omega_\xi}. \quad (4.6)$$

Dabei ist $\alpha_S''(\omega_\xi)$ der Imaginärteil der verallgemeinerten Suszeptibilität der Entropie. Über die Definition der Spektraldichte (1.11) und die Kuboformel (1.18) folgt für die Korrelationsfunktion der Entropie

$$\begin{aligned} \varphi^S(\Delta\xi) &= \overline{S(\xi) S(\xi + \Delta\xi)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta S^2)_{\omega_\xi} e^{-i\omega_\xi \Delta\xi} d\omega_\xi, \end{aligned} \quad (4.7)$$

hieraus folgt wiederum mit (4.6) für die makroskopische zeitabhängige Entropienachgiebigkeit und die zeitabhängige Wärmekapazität

$$\begin{aligned} \alpha_S(\Delta\xi) T &= - \frac{d}{d\Delta\xi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_S''(\omega_\xi) T e^{-i\omega_\xi \Delta\xi}}{\pi \omega_\xi} d\omega_\xi \\ &= F_C(C_p''(\omega_\xi)) \\ &= C_p(\Delta\xi). \end{aligned} \quad (4.8)$$

$C_p(\Delta\xi)$ bestimmt dabei die Einstellung des Enthalpiegleichgewichts nach einer kleinen Störung dT . Im Grenzwert für große Materialzeiten gilt die Gleichgewichtsbeziehung

$$\lim_{\Delta\xi \rightarrow \infty} C_p(\Delta\xi) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (4.9)$$

Es soll nun abgeschätzt werden, wieweit eine Unterteilung in Subsysteme erfolgen kann bei Gültigkeit der thermodynamischen Behandlung. Wenn die makroskopischen Auswirkungen eines molekularen Bewegungsmechanismus einer bestimmten Art betrachtet werden, so darf nur die mittlere quadratische Größe entsprechend (4.3) und (4.4) von der Größe des gewählten Subsystems abhängig sein, nicht das makroskopisch betrachtete Zeitverhalten der entsprechenden Fluktuation.

Die Spektraldichte der Fluktuationen kann somit geschrieben werden als

$$\begin{aligned} (\Delta S^2)_{\omega_\xi} &= \overline{\Delta S^2(N)} g_1(\omega_\xi) , \\ (\Delta T^2)_{\omega_\xi} &= \overline{\Delta T^2 \left(\frac{1}{N} \right)} f_1(\omega_\xi) ; \end{aligned} \quad (4.10)$$

dabei hängen die materialzeitabhängigen Funktionen g_1 und f_1 über das lineare kausale Schema miteinander zusammen (die Linearität kann wegen der relativ kleinen Fluktuationen stets angesetzt werden). Zur Sicherung des gleichen Zeitverhaltens in den Subsystemen werden die Korrelationsfunktionen $\varphi^S(\Delta\xi) = \overline{S(\xi) S(\xi + \Delta\xi)}$ bzw. $\varphi^T(\Delta\xi) = \overline{T(\xi) T(\xi + \Delta\xi)}$ betrachtet. Damit diese Größen unabhängig von der Subsystemgröße sind, muss gelten, dass die mittlere Materialzeitdifferenz $\overline{\Delta\xi}(\Delta t_m)$ bei einer vorgegebenen äußeren Zeitdifferenz Δt_m unabhängig von der Subsystemgröße ist. Dazu wird bei vorgegebener mittlerer Temperatur \bar{T} die mittlere äußere Zeitdifferenz Δt_m berechnet als

$$\begin{aligned} \overline{\Delta t_m}(\Delta\xi(\bar{T})) &= \frac{\Delta\xi}{a_T(\bar{T})} \\ &= \overline{\int_0^{\Delta\xi} \frac{d\xi'}{a_T(\bar{T} + \Delta T(\xi'))}} . \end{aligned} \quad (4.11)$$

Wird nun a_T nach Gleichung (1.22) an der Stelle \bar{T} entwickelt, so folgt

$$\overline{\Delta t_m}(\Delta\xi(\bar{T})) = \frac{1}{a_{\bar{T}}} \overline{\int_0^{\Delta\xi} \left(1 - \frac{\Delta T(\xi)}{\delta T'} + \frac{\Delta T^2(\xi)}{2\delta T'^2} \right) d\xi} \quad (4.12)$$

mit $\delta T' = C_2 / (C_1 \ln(10))$. Dabei mittelt sich der zweite Summand im Integral heraus, und es folgt, dass der Mittelwert der Zeitdifferenz solange unabhängig von der Subsystemgröße ist, solange die mittlere quadratische Temperaturfluktuation $\overline{\Delta T^2} / (2\delta T'^2)$ gegenüber

1 vernachlässigt werden kann. Als vernünftiger Wert soll hier verwendet werden $\overline{\Delta T^2} / (2\delta T'^2) < 0.1$.

Unter dieser Annahme soll für PVAc die Grenze der thermodynamischen Behandelbarkeit abgeschätzt werden. Für das Grenzvolumen gilt nach (4.2)

$$V_{\text{grenz}} = \frac{T^2 k}{c_V \rho \Delta T^2} = \frac{T^2 k}{c_V \rho 0.2 \delta T'^2} . \quad (4.13)$$

Wenn gilt $c_V \approx c_p = 1.69 J / gK$, $\rho = 1.19 g / cm^3$, $\delta T' = 1,28 K$, $T = 310 K$ (s. Kap. 4.8.2., Tab.8), folgt $V_{grenz} = (12.6 nm)^3$. Diese Größe, die rein aus thermodynamischen Überlegungen folgt, hat keinen notwendigen Zusammenhang zu Größen der direkten molekularen Bewegung (z. B. als Korrelationslänge).

4.2. Funktionelle Subsysteme und fiktive Temperatur

Vom makroskopischen Gesichtspunkt aus können den fluktuativ ablaufenden Bewegungen zugrundeliegende molekulare Mechanismen vorgestellt werden, die sich in ihrer temperaturabhängigen Bewegung wie die makroskopisch beobachtbaren Relaxationsgebiete verhalten (z. B. als Schwingungsbewegung unterschiedlichsten Ausmaßes, Umlagerungsbewegung, Knüpfen von Verschlaufungen usw. in der Reihenfolge steigender Korrelationszeit). Die Gesamtheiten gleichartiger Freiheitsgrade mit den ihnen entsprechenden Korrelationsfunktionen sollen in dieser Arbeit als „funktionelle Subsysteme“ bezeichnet werden. Im Gegensatz zu den thermodynamischen Subsystemen im LANDAUSchen Sinne /7/ erstreckt sich jedes funktionelle Subsystem über das Gesamtvolumen des Systems (bezüglich Energie und Entropie z. B. verhalten sie sich aber additiv).

Betrachtet man ein mikrokanonisches Ensemble, so sind die verschiedenen funktionellen Subsysteme Bereiche, in denen die Bewegung des Phasenpunktes des Systems auf unterschiedlicher Zeitskala abläuft (nach unterschiedlicher mittlerer Zeit werden alle Phasenraumelemente des entsprechenden Subsystems im Mittelwert einmal erreicht).

Im isobaren Fall wird bei einer äußeren thermischen Störung dT das schnellste funktionelle Subsystem am ehesten einen neuen Gleichgewichtswert in S , repräsentiert durch eine Temperatur $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$ erreichen; die anderen Subsysteme folgen entsprechend später. Das heißt, dass

die allmähliche Gleichgewichtseinstellung nach einer äußeren Störung durch die allmähliche Einstellung der Gleichgewichtstemperaturen der verschiedenartigen funktionellen Subsysteme beschrieben werden kann. (Im Grenzwert für große Zeiten werden wieder alle Temperaturen gleich, und es gelten für unendlich langsam ablaufende Störungen die üblichen Relationen der Gleichgewichtsthermodynamik).

Gibt es genügend Anteile in $(\Delta S^2)_\omega$, die bei einer Störung in hinreichend kurzer Zeit (bezüglich der Messzeit) ihren Gleichgewichtswert erreichen (repräsentiert durch die Temperatur T), so können diese Anteile als Wärmebad für die langsameren Komponenten, deren Relaxation während der Messzeit verfolgt wird, angesehen werden. Im isobaren Fall gilt für die Wärmekapazität des i -ten funktionellen Subsystems

$$C_{pi} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T_i} \right)_p \quad \text{bzw.} \quad (4.14)$$

$$dH_i = C_{pi} dT_i, \quad (4.15)$$

wobei T_i die entsprechende Temperatur des i -ten Subsystems ist; H_i der Beitrag des Subsystems zur Enthalpie.

Die mittlere Temperatur der für den Glasübergang (Hauptrelaxationsgebiet) relevanten Komponenten in $(\Delta S^2)_\omega$ soll als fiktive Temperatur T_f bezeichnet werden. (Sie stimmt mit der zunächst empirisch von TOOL /43/ eingeführten und dann von verschiedenen Arbeitsgruppen - z.

B. NARAYANASWAMY /44/, MOYNIHAN /45/, KOVACS /46/, DONTN /3/ - verwendeten Größe überein.)

Nach (4.14) bzw. (4.15) folgt dabei für die Enthalpieänderung

$$\begin{aligned}
 H(T) - H(T_0) &= \int_{T_0}^{T_f} (C_{pg} + \Delta C_p) dT + \int_{T_f}^T C_{pg} dT \\
 &= \int_{T_0}^T C_{pg} dT + \int_{T_0}^{T_f} \Delta C_p dT, \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

wobei C_{pg} der Gleichgewichtswert für die Wärmekapazität der schnellen Komponenten (im Glaszustand noch aktiv) ist; ΔC_p ist der Anteil der kooperativen Bewegungen, die beim Glasübergang ausfallen. Bei T_0 als Ausgangstemperatur herrscht thermodynamisches Gleichgewicht.

Die graphische Bedeutung der fiktiven Temperatur ist in Bild 46 gezeigt.

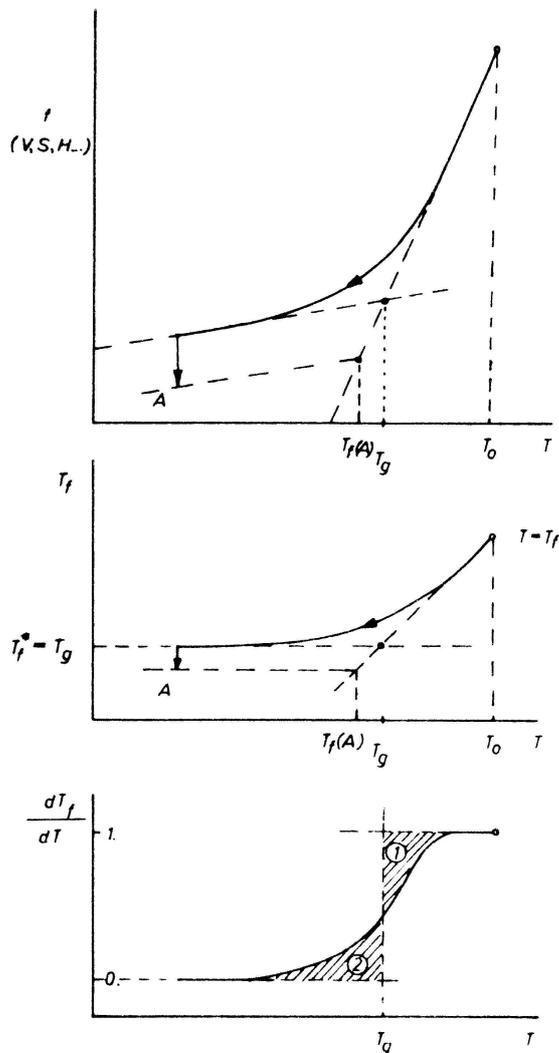


Bild 46: Graphische Bedeutung der fiktiven Temperatur für die Größe f . Die Flächen (1) und (2) im unteren Teil des Bildes sind gleichgroß.

In der GIBBSschen Fundamentalgleichung für die Enthalpie

$$dH = TdS + Vdp - \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha} + \sum_i \mu_i dN_i \quad (4.17)$$

treten neben (T, S) noch andere energiekonjugierte Variable auf: (p, V) , die verallgemeinerten Kräfte X_{α} und die verallgemeinerten Koordinaten (Verschiebungen) x_{α} , die chemischen Potentiale μ_i und die entsprechenden Teilchenzahlen N_i . Über jedes Paar energiekonjugierter Variablen ist ein Kontakt des Systems mit der Umgebung denkbar (einschließlich über die (X_{α}, x_{α}) , die z. B. elektrische Feldstärke E und dielektrische Verschiebung D ; magnetische Feldstärke H und magnetische Induktion B sein können). Im dynamischen Experiment würde auf jede Störung (Erzeugung eines Nichtgleichgewichtszustands) eine nachfolgende Gleichgewichtseinstellung erfolgen.

Der "Materialgleichung" (1.1) entspricht im thermischen Fall

$$\Delta S = \int \alpha_{S,p} dT \quad , \quad (4.18)$$

wobei $\alpha_{S,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ die isobare Entropienachgiebigkeit ist.

Im konjugierten Experiment mit

$$\Delta T = \int X_{T,p} dS \quad (4.19)$$

wäre $X_{T,p}$ der isobare Temperaturänderungsmodul.

Die Beschreibung im Bild der fiktiven Temperatur entspricht einer Abbildung auf einen fiktiven Gleichgewichtszustand. Bei der Betrachtung nichtthermischer Störungen bzw. nichtenergiekonjugierter Größen kann ganz analog eine Abbildung auf eine geeignete fiktive Gleichgewichtsgröße (Temperatur, Druck o. a.) erfolgen. Wegen einer möglichen anderen Ankopplung an das molekulare Geschehen kann sich jedoch diese Gleichgewichtsgröße von der oben verwendeten fiktiven Temperatur unterscheiden. Es besteht nun die Aufgabe, über (4.8) und (4.16) die Korrelationsfunktion der Entropiefluktuation zu bestimmen. Dazu wird zunächst das lineare kausale Schema auf thermische Störungen angewandt (vgl. z. B. /47/), um einen Algorithmus für die Auswertung von dynamischen kalorischen Messungen zu bekommen.

4.3. Mathematische Beschreibung von thermischem Glasübergang und Enthalpieretardation

Für den unmittelbaren Zugang zur Entropiefluktuation, die mit dem dynamischen Glasübergang verbunden ist, müsste $C_p(t)$ bzw. $C_p(\omega)$ direkt gemessen werden (d.h. $\Delta S(t)$ nach $\Delta T(t=0)$ bzw. $\Delta S(\omega)$ bei $\Delta T(\omega)$), was experimentell (wenigstens momentan) mit einer akzeptablen Genauigkeit nicht möglich ist.

Ein Zugang zu der dynamischen thermischen Größe S ergibt sich über die Enthalpie H durch die dynamische Kalorimetrie (DSC), wo z. B. bei konstanter Temperaturänderungsgeschwindigkeit \dot{T} die Wärmezufuhr zur Probe registriert wird. Diese kann mit einer dynamischen Wärmekapazität

$$C_p^{DSC}(t, \dot{T}) = \dot{Q}(t) / \dot{T} \quad (4.20)$$

in Beziehung gebracht werden kann. Es ist eine Eigenart des dynamisch-kalorischen Experiments, dass die Reaktion (ΔH) auf eine Folge von Störungen (\dot{T} als Temperaturschritt pro Zeiteinheit) nur indirekt ermittelt werden kann, indem der Wärmestrom integral verfolgt wird.

Unter der Voraussetzung thermorheologisch einfachen Verhaltens (Superponierbarkeit der Reaktionen auf die einzelnen Störungen und forminvariante Verschiebung der Nachwirkungsfunktion mit der Temperatur, d.h. Konzept der Materialzeit) erhält man im Rahmen des Schemas der linearen Reaktion für die Enthalpie als Messgröße

$$\Delta H(t) = \int_{-\infty}^{\xi(t)} \frac{dT(\xi')}{d\xi'} C_p(\Delta\xi') d\xi', \quad (4.21)$$

wobei die Nachwirkungsfunktion $C_p(\Delta\xi)$ von der ganzen Vorgeschichte abhängig wird. Wegen der eindeutigen Abbildung von $S(T)$ bzw. $H(T)$ auf $T_f(T)$ bietet sich die Beschreibung des thermischen Glasübergangs in Abhängigkeit von T_f an. Dafür gilt formal

$$\Delta T_f(t) = T_f(t) - T_f(t_0) = \int_{\xi(t_0)}^{\xi(t)} \frac{dT}{d\xi} K(\Delta\xi') d\xi', \quad (4.22)$$

sofern bei t_0 Gleichgewicht herrschte; $K(\Delta\xi') = C_p(\Delta\xi') / \Delta C_p$ ist dabei die reduzierte materialzeitabhängige Wärmekapazität der funktionellen Subsysteme der kooperativen Bewegungen. Im Gleichgewicht kann die Temperaturabhängigkeit der Materialzeit durch einen Temperaturverschiebungsfaktor a_T in Analogie zu (1.23) beschrieben werden.

Wird bei einem einfachen Kühlexperiment der Glasübergang erreicht, d.h. kommt die charakteristische Zeit τ_c für das Abklingen einer Störung ΔT in die Größenordnung $\tau_c \geq \Delta T / \dot{T}$ bzw. $dT_f / dt < \dot{T}$, so entsteht ein wachsendes Nichtgleichgewicht in der Probe; die fiktive Temperatur weicht zunehmend von der aktuellen ab. Fasst man diese Differenz im Sinne der Nichtgleichgewichtsthermodynamik als Triebkraft für einen Ausgleichsprozess auf, so folgt damit ein Beschleunigungs- bzw. Verzögerungsfaktor a_δ für die Materialzeit, so dass letztlich gilt

$$\Delta\xi = \int_{t_0}^t a_T a_\delta dt \quad (4.23)$$

(Diese Formulierung stimmt überein mit dem etwas anders motivierten Ansatz von KOVACS /46/).

Bei der praktischen Verwendung von a_T genügt es im Rahmen der verwendeten Temperaturintervalle bzw. der Messgenauigkeit oft, die Gleichung (1.23) in eine Reihe zu entwickeln und nach dem ersten Glied abzubrechen (Linearisierung der WLF- Gleichung). Es folgt so

$$\begin{aligned} \lg a_T &= C_1 (T - T_0) / C_2 && \text{bzw.} \\ \ln a_T &= (T - T_0) / \delta T' && \text{mit} \\ \delta T' &= C_2 / (C_1 \ln(10)) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Im thermischen Nichtgleichgewicht $T_f \neq T$ würde analog für a_δ in linearisierter Form gelten

$$\ln a_\delta = y(T_f - T) / \delta T' \quad (4.25)$$

wobei der Parameter y die Wichtung des aktuellen Zustanden der funktionellen Subsysteme, die für die Hauptrelaxation relevant sind, im Vergleich zu den Subsystemen, die das Wärmebad repräsentieren, angibt.

Wenn ein System, beschrieben durch T und T_f , adiabatisch isoliert wird, so stellt sich letztlich wegen der Wärmekapazitäten der funktionellen Subsysteme, in denen diese Temperaturen bestimmt wurden, als Gleichgewichtstemperatur

$$T_{eq} = (C_{pg} T + \Delta C_p T_f) / (C_{pg} + \Delta C_p) \quad (4.26)$$

ein. Diese Gleichgewichtsgröße legt die Vermutung nahe, dass der Einfluss des aktuellen Zustandes auf die Relaxation im Vergleich zur Temperatur des Wärmebades durch

$$y = \Delta C_p / (C_{pg} + \Delta C_p) \quad (4.27)$$

beschrieben werden kann. Diese Gleichung wurde auf Grund anderer Überlegungen von KOVACS /46/ angegeben, aber ohne Diskussion nicht weiter verwendet; auch SCHÖNHALS /30/ diskutiert sie im Zusammenhang mit der physikalischen Alterung. In Abschnitt 4.8.2. soll die Gültigkeit von (4.27) an 3 Stoffen experimentell geprüft werden.

KOVACS hat unterschiedliche Ansätze für a_T und a_δ , die in der Literatur verwendet wurden, zusammengestellt /46/; bei der praktischen Verwendung zur Beschreibung des Glasübergangs machen sich die Unterschiede jedoch kaum bemerkbar.

Für die Materialzeitdifferenz ergibt sich aus (4.23) bis (4.25)

$$\begin{aligned} \Delta \xi(t - t') &= \int_{t'}^t \exp\left\{ \left[(1-y)(T(t'') - T_0) + y(T_f(t'') - T_0) \right] / \delta T' \right\} dt'' \\ &= \int_{t'}^t \exp\left\{ \left[x \Delta T(t'') + y \Delta T_f(t'') \right] / \delta T' \right\} dt'' \end{aligned} \quad (4.28)$$

mit $x = 1 - y$. Unter Verwendung der Nachwirkungsfunktion von HAVRILIAK und NEGAMI /18/ kann Gleichung (4.22) mit (4.28) zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs dienen.

4.4. Entropie beim thermischen Glasübergang

Da die Betrachtung über den thermischen Glasübergang ihren Ausgang bei der Entropiefluktuation nahm, soll jetzt die Frage nach der Entropie beim thermischen Glasübergang verfolgt werden.

Beim makroskopischen Experiment mit $\delta Q = dH$ ($p = const.$) gilt, sofern durch das Experiment (z. B. Kühlen von $T_0 > T_g$ bis $T_1 < T_g$ und anschließendes Heizen mit gleicher Temperaturänderungsgeschwindigkeit wieder auf T_0) der Ausgangszustand wieder erreicht wird,

$$\oint dH = \oint C_p dT = 0 \quad (4.29)$$

als Ausdruck der Energieerhaltung bzw. Thermoreversibilität (Endzustand ist gleich dem Ausgangszustand). Ausgehend von der differentiellen Formulierung

$$dS = dH / T \quad (4.30)$$

folgt wegen der im Prozess auftretenden Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität

$$\oint \frac{dH}{T} = \oint dS < 0 \quad , \quad (4.31)$$

das System gibt Entropie nach außen ab. Insofern ein solcher Zyklus die Gesamtentropie ändert, ist der Prozess im Ganzen irreversibel (d.h. Probe einschließlich Ensemble von Wärmebädern, durch das die Temperaturänderung im Gedankenexperiment schrittweise gedacht wird).

Sofort taucht natürlich die Frage auf, wodurch diese Entropieproduktion zustande kommt. Hierzu soll das untersuchte System wieder in seinen verschiedenen funktionellen Subsystemen betrachtet werden. Die funktionellen Subsysteme der schnellen Bewegungen folgen jeder äußeren Temperaturänderung unmittelbar mit ihrer Gleichgewichtstemperatur und liefern über

$$\oint \frac{C_{pg}}{T} dT = 0 \quad (4.32)$$

keine Entropieproduktion. Betrachtet man dagegen das funktionelle Subsystem der kooperativen Bewegungen mit seiner charakteristischen Temperatur T_f , so wäre der Beitrag der Entropieänderung dieses Subsystems bei einem vollständigen Kreisprozess

$$\oint \frac{dH_{koop}}{T_f} = \Delta C_p \int \frac{dT_f}{dt} = \Delta C_p \oint \frac{dT_f}{T_f} = 0 \quad ; \quad (4.33)$$

der kooperative Anteil der Entropieänderung ist Null. Das war zu erwarten, da die Entropie letzten Endes als Zustandsgröße am Endzustand denselben Wert haben muss wie am Ausgangszustand.

Für die Entropiebilanz des äußeren Wärmebades im Kontakt zu allen Subsystemen gilt nun

$$\begin{aligned} \oint dS_{au\beta en} &= \oint \frac{C_{pg}}{T} dT + \Delta C_p \oint \frac{dT_f}{dt} \frac{dt}{T} \\ &= \Delta C_p \int_{t_0}^{t_e} \frac{dK(\Delta\xi)}{d\xi} \frac{dT}{d\xi} \frac{d\xi}{T} \neq 0 \end{aligned} \quad (4.34)$$

Bei der Betrachtung der Entropie muss also stets berücksichtigt werden, welches System betrachtet wird. Differentiell ist zu unterscheiden eine Entropieänderung für das Bad als $dS_B = dH/T$ bzw. für das funktionelle Subsystem der kooperativen Bewegungen als $dS_{koop} = dH/T_f$. Im Gleichgewicht $T = T_f$ wird diese Unterscheidung hinfällig; dann gilt die allgemeine Formel für die Entropienachgiebigkeit (4.8), andernfalls muss die jeweils relevante Temperatur berücksichtigt werden. Da im Glasübergangsbereich stets ein Wärmestrom zwischen Subsystemen unterschiedlicher Temperatur auftritt (T und T_f), kann das Verhalten am Glasübergang im Sinne von ZEMANSKY /15/ als interne thermische Irreversibilität beschrieben werden; es findet in jedem Teilprozess eine Bruttoentropieproduktion statt. Eine Differenzierung in Speicherung beim Kühlen und Dissipation beim Tempern /3/ verschleiert diesen grundsätzlich irreversiblen Zug des thermischen Glasübergangs, da sie die äußeren Wärmebäder nicht berücksichtigt.

4.5. Glasübergangstemperatur und charakteristische Relaxationszeit

Im Rahmen der hier entwickelten Vorstellungen zeigt sich, dass die Gleichgewichtsrelaxationszeit $\tau_0(T)$, die durch den HN-Ansatz in Gleichung (4.22) eingeht, bezüglich der Temperatur-Zeit-Lage die wesentliche charakterisierende Größe für das Hauptrelaxationsgebiet ist. Trotz der Linearisierung der WLF-Gleichung stimmt die Beziehung $\tau_0(T)$ in unmittelbarer Umgebung von T_g recht genau. Auch ist diese Größe letztlich unabhängig von der Art ihrer experimentellen Bestimmung.

Im Rahmen des LKS wäre andererseits die Frage nach der nötigen Messzeit für eine thermodynamische Größe so zu beantworten, dass man, von einem Gleichgewichtszustand ausgehend, ein infinitesimales Sprungexperiment (z. B. ΔT) macht. Die zeitlich verzögerte Reaktion hängt mit dem Verständnis der thermodynamischen Größen als fluktuierende Größen zusammen. Ist die Messzeit viel größer als die Reaktionszeit, wird die Änderung voll gemessen; ist sie klein gegen dieselbe, so erscheint das System eingefroren. Es ist relativ willkürlich, welche Zeit dazwischen man als Grenze bzw. charakteristische Zeit ansehen will; τ_0 kann hier als repräsentativ gelten.

Wird ein einfaches Kühlexperiment ($\dot{T} = const.$) betrachtet, so liegt im Vergleich mit dem Sprungexperiment eine sehr kompliziert bedingte Reaktion vor, und es scheint noch willkürlicher, eine charakteristische Zeit zu bestimmen. Sobald die Stufe der Wärmekapazität beginnt, d.h. $dT_f / dT < 1$, ist "nicht genügend Zeit" zur Messung vorhanden. Bei der Verwendung einer mittleren Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$, (die von der Vorgeschichte in beliebig komplizierter Art abhängen kann), kann die Reaktion nach KOVACS /46/ geschrieben werden als

$$T_f - T = \dot{T} \langle \tau \rangle \frac{dT_f}{dT} \quad (4.35)$$

Unter der Näherung, dass bei T_g gilt $dT_f / dT \approx 0.5$, ist die charakteristische Relaxationszeit wesentlich von der Größe des Nichtgleichgewichts abhängig, die durch die Breite der Stufe in C_p charakterisiert wird. Nähert man weiterhin die Stufe in dT_f / dT unter Vernachlässigung der Asymmetrie infolge der Form der Nachwirkungsfunktion und des Anteils des aktuellen Zustands über y durch ein Fehlerintegral

$$F(T) = \frac{1}{\delta T' \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^T \exp \left\{ -\frac{(T' - T_g)^2}{2\delta T'^2} \right\} dT' \quad , \quad (4.36)$$

so folgt

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle \Big|_{T_g} &= \frac{2}{\dot{T}} \int_{-\infty}^{\infty} (1 - F(T)) dT \\ &= \frac{0.8 \overline{\delta T'}}{\dot{T}} \quad . \end{aligned} \quad (4.37)$$

Diese Abschätzung stimmt qualitativ mit der von DONTN /5/ überein.

Durch den Zusammenhang $\langle \tau \rangle / \dot{T} = const.$ hat diese charakteristische Relaxationszeit dieselbe Temperaturabhängigkeit wie die Gleichgewichtsrelaxationszeit τ_0 .

Infolge des Einflusses der Formparameter, besonders aber des aktuellen Zustandes über y , streut das Verhältnis $\langle \tau \rangle / \tau_0$ über etliche Dekaden. Nicht ganz so gravierend ist der Vergleich, wenn das bei der Rechnung verwendete $\tau_0(T, T_f) \Big|_{T=T_g}$ mit $\langle \tau \rangle$ verglichen wird.

Dabei gilt etwa $\tau_0 / \langle \tau \rangle = 0(10)$.

4.6. Eigenschaften des Ansatzes zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs

Die schon früher /47/ dargestellten Eigenschaften des mathematischen Modells sollen hier erweitert zusammengefasst werden. Aus (4.22) und (4.28) folgt für eine forminvariante Verschiebung der Kurve dT_f / dT

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \delta T' \ln(\tau_{001} \dot{T}_1 / \tau_{002} \dot{T}_2) \quad (4.38)$$

Dabei ist $\tau_{00i} = \tau_{0i}(T_0)$ die charakteristische Relaxationszeit des Dispersionsgebiets (entspr. $1/\omega_0$ in Anhang 3). Aus (4.38) folgt, dass einerseits

$$dT_g / d(\ln \dot{T}) = \delta T' \quad \text{bzw.} \quad \Delta T_g = \delta T' \ln(\dot{T}_2 / \dot{T}_1) \quad (4.39)$$

andererseits

$$dT_g / d(\ln \tau_{00}) = \delta T' \quad \text{bzw.} \quad \Delta T_g = \delta T' \ln(\tau_{002} / \tau_{001}) \quad (4.40)$$

Die Verschiebung der Glastemperatur mit der Kühlgeschwindigkeit \dot{T} liefert also unmittelbar $\delta T'$ ((4.39)); $\tau_{00} = \tau_0(T_0)$ wird durch das Verhältnis von Ausgangstemperatur T_0 und Glastemperatur T_g beeinflusst und bestimmt die Lage des Dispersionsgebietes im Gleichgewicht.

Außerdem folgt aus (4.22) und (4.28)

$$\left. \frac{dT_f(T, \delta T', \dot{T})}{dT} \right|_{T=T_0} + \Delta T = \left. \frac{dT_{fr}(T_r, \delta T'_r, \dot{T}_r)}{dT} \right|_{T_r=T_0 + \Delta T_r} \quad (4.41)$$

sofern die anderen Parameter übereinstimmen; Index r : reduzierte Temperaturskala, s. u.. (Die Beziehung (4.41) ist durch das verwendete Temperatur-Zeit-Äquivalenz-Prinzip, das sich in (4.24) und (4.39) zeigt, nahegelegt.) Gleichung (4.41) besagt, dass der Parameter $\delta T'$ lediglich die "Temperaturskala" beeinflusst, aber keine weitere Wirkung auf die Geometrie von Kurven dT_f / dT nach entsprechender Reduzierung mit $\delta T'$ hat. Diese Tatsache legt die Einführung einer mit $\delta T'$ reduzierten Temperaturskala (Index r) nahe. Dabei soll gelten:

$$T_{0r} = T_0 ; \quad \frac{\Delta T_r}{\delta T'_r} = \frac{\Delta T}{\delta T'} ; \quad \delta T_r = 1K \quad (4.42)$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\frac{\dot{T}_r}{\delta T'_r} = \frac{\dot{T}}{\delta T'} ; \quad \frac{\Delta T_{fr}}{\delta T'_r} = \frac{\Delta T_f}{\delta T'} \quad (4.43)$$

Nach diesen Umformungen erhalten wir schließlich für die Beschreibung thermischer Vorgänge im Zusammenhang mit dem Glasübergang die Grundgleichung

$$T_{fr}(T_r(t)) = T_0 + \int_{t_0}^t \dot{T}_r K \left(\beta, \gamma, \int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_{00}} \exp \left\{ \frac{xT_r(t'') + yT_{fr}(t'')}{\delta T_r} \right\} \right) dt' \quad (4.44)$$

4.7. Bestimmung der Parameter zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs

Bei der Begründung bzw. Herleitung des Ansatzes zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs und der Enthalpietardation wurde schon auf Eigenschaften hingewiesen, die bei der Bestimmung der einzelnen Parameter helfen können. Hier soll der Weg für eine relativ genaue Parameterschätzung skizziert werden. Wegen der messtechnisch beschränkten Präzision kalorischer Messungen ist auf eine genauere numerische Parameteranpassung verzichtet worden. Die zunächst abgeschätzten Parameter können bei Bedarf mit Hilfe der unten aufgezeigten Tendenzen leicht modifiziert werden; ein Rechnerprogramm bestimmt die mit den geschätzten Parametern beschreibbaren "Messkurven".

Dieses Programm berechnet mit vorgegebener Schrittweite der Temperatur bzw. Zeit $T_f(t)$ und wahlweise $C_p(T)$ für beliebige Temperaturänderungsprogramme. Jeder zu bestimmende T_f -Wert wird zunächst linear aus den zwei letzten Werten extrapoliert. Bei der iterativen Verbesserung wird T_{fi} nach (4.22) berechnet und mit dem Wert der letzten Iteration verglichen. Die maximal zulässige Abweichung für den Übergang zum nächsten Iterationsschritt (Fehlergrenze) kann vorgegeben werden. Bei den hier verwendeten Rechnungen wurde stets eine Temperaturschrittweite von 0.5 K und eine Fehlergrenze von 0.005 K gewählt. Bei Temperprogrammen wurde die Schrittweite der Zeit mit zunehmender Temperzeit vergrößert.

a) T_g und ΔC_p

Ein für den Rechner am DSC-II⁺ erstelltes Programm (TGSC.BA) ermittelt aus den Messkurven unter Berücksichtigung des Grundlinien-Verlaufs durch Anpassung von Geraden als Tangenten im Glaszustand und in der unterkühlten Flüssigkeit die Stufenhöhe ΔC_p bei dem integral bestimmten T_g (nach Gleichung (4.16), Bild 46). Die rechnerinterne Korrektur der Temperaturskala scheint für T_g ausreichend. Es empfiehlt sich, mit $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$ zu arbeiten. Wegen der Unsicherheiten bei der Festlegung der Tangenten kann T_g nicht genauer als auf etwa $\pm 0.5 \text{ K}$ erhalten werden.

b) $\delta T'$

$\delta T'$ bestimmt wesentlich den Temperaturverschiebungsfaktor für die Materialzeitskala, der sich durch die Verschiebung der Glastemperatur mit der Kühlgeschwindigkeit bestimmen lässt (siehe Gleichung (4.39)). Unter der Voraussetzung der notwendigen Reproduzierbarkeit lässt sich diese Verschiebung am genauesten durch den Vergleich der Heizkurven $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$ mit nach unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten mit einer Referenzheizkurve nach $\dot{T} = -10 \text{ K/min}$ ermitteln. Dabei ist

⁺ Differential-Scanning-Kalorimeter der Firma PERKIN-ELMER

$$\begin{aligned} \delta T' &= \Delta T_g / \ln(\dot{T} / \dot{T}_{ref}) \\ &= \frac{1}{\Delta C_p \ln(\dot{T} / \dot{T}_{ref}) \dot{T}_{ref}} \int_{T_{min}}^{T_{max}} (\dot{Q}_{ref} - \dot{Q}(\dot{T})) dT \end{aligned} \quad ; \quad (4.45)$$

\dot{Q} ist der vom Kalorimeter gemessene Wärmestrom. Die Sicherheit, kann deutlich erhöht werden, wenn mehrere Messungen T_g (in $(\dot{T} / \dot{T}_{ref})$) einer Regressionsanalyse zugrunde gelegt werden. Dabei empfiehlt es sich jedoch, zwischen den verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten jeweils Referenzmessungen einzuschieben, um so die Reproduzierbarkeit zu prüfen. Bei Kühlgeschwindigkeiten über 40 K/min ist darauf zu achten, dass bei nicht ausreichender Gegenkühlung die Kühlgeschwindigkeit in der Probe deutlich unter der Anzeige liegen kann. Bei der integralen Bestimmung von $\delta T'$ (4.45) ist keine Entschmierung der DSC-Kurven notwendig. Zur Berechnung des Integrals in (4.45) wurde ebenfalls ein Programm für den Rechner am DSC (AFSC. BA) entwickelt.

c) β, γ, y

Während β und γ die Form des relevanten Dispersionsgebietes im Gleichgewicht beschreiben, ist y für den Einfluss des aktuellen Nichtgleichgewichtszustandes verantwortlich. Da dieses Nichtgleichgewicht für die Messung unmittelbar nötig ist, sind diese 3 Parameter nicht leicht isoliert zu bestimmen, und es sind mindesten 2 Messungen nötig, bei denen der Nichtgleichgewichtszustand unterschiedlich wirkt. Wird nur eine Kurve berücksichtigt - wie z. B. bei MOYNIHAN /49/ - so ist diese zwar auch durch eine geringere Anzahl von Parametern formal beschreibbar (Willims-Watts-Nachwirkungsfunktion mit nur einem Breitenparameter $\bar{\beta}$ (Tabelle 3) und y), nur entspricht das so optimierte y nicht mehr eindeutig der ursprünglich angestrebten Größe (4.25).

Der einfachste Fall für die Parameterbestimmung sind eine Kühl- und Heizmessung mit dem gleichen $|\dot{T}|$ ($=10K/min$). In Anlehnung an die Breite des Fehlerintegrals sollen die Stufen in dT_f/dT charakterisiert werden mit den leicht bestimmbaren Werten $T_{a,b,c}$, bei

$$\text{denen } \frac{dT_f}{dT} = \begin{cases} 0.158 & (a) \\ 0.500 & (b) \\ 0.842 & (c) \end{cases} \quad , \text{ siehe Bild 47.}$$

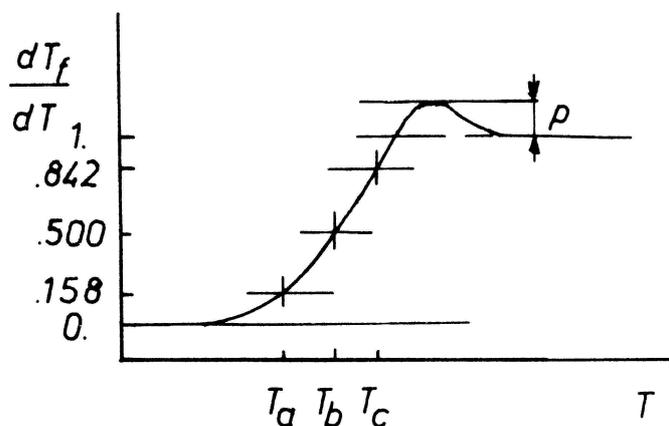


Bild 47: Werte zur Charakterisierung von Stufenfunktionen, s. Text

Mit den Temperaturen $T_a - T_c$ folgt für Breite und Unsymmetrie

$$b_{K,H} = T_c - T_a$$

$$u_{K,H} = (T_c - T_b) / (T_b - T_a) \quad ; \quad (4.46)$$

die Indizes K und H beziehen sich auf die Kühl- bzw. Heizkurve. Außerdem wird die Höhe des Überhitzungspeaks

$$p = (dT_f / dT) \Big|_{\max} - 1 \quad (4.47)$$

verwendet, die bei schmalen Stufen deutlich auftritt.

Die Bilder 48 - 50 zeigen $u_K, b_K / b_H$ und p über der reduzierten Breite der Kühlkurve $b_K / \delta T'$ (4.44) in Abhängigkeit von β, γ und y

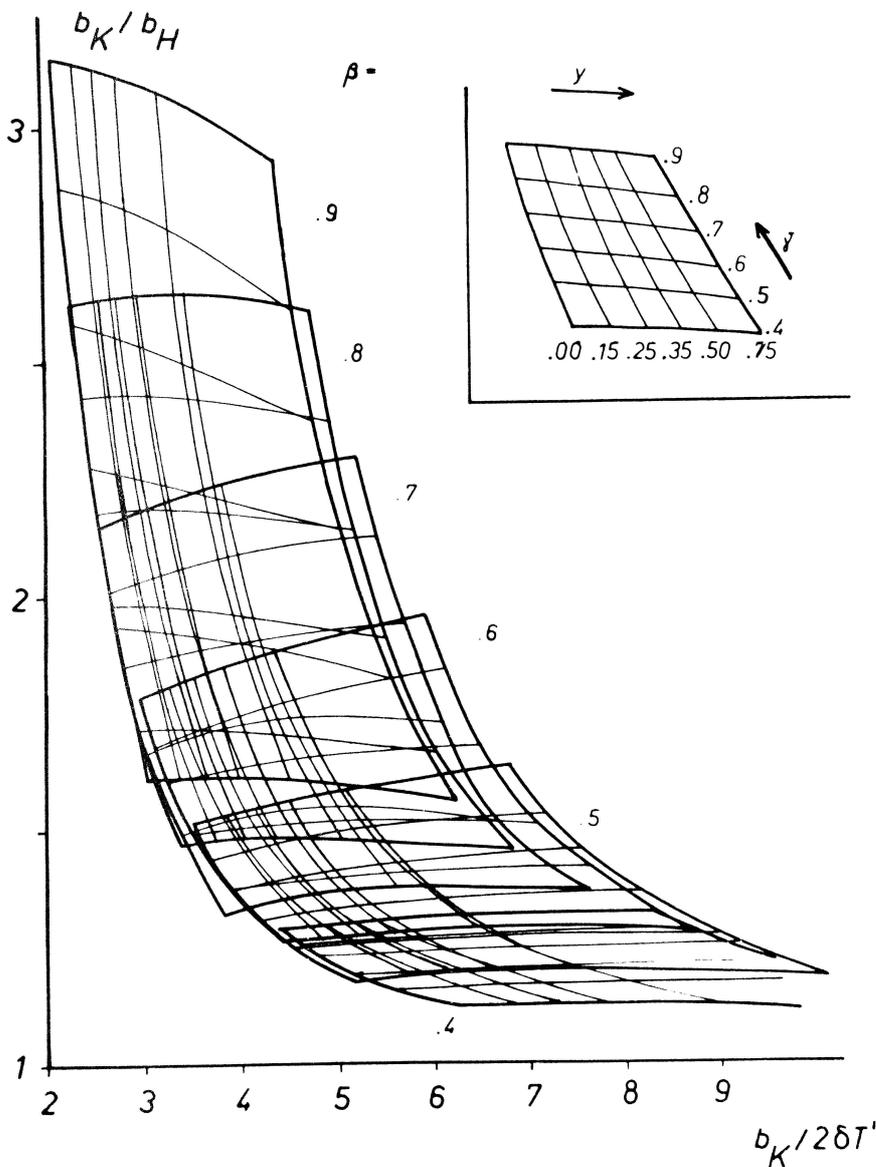
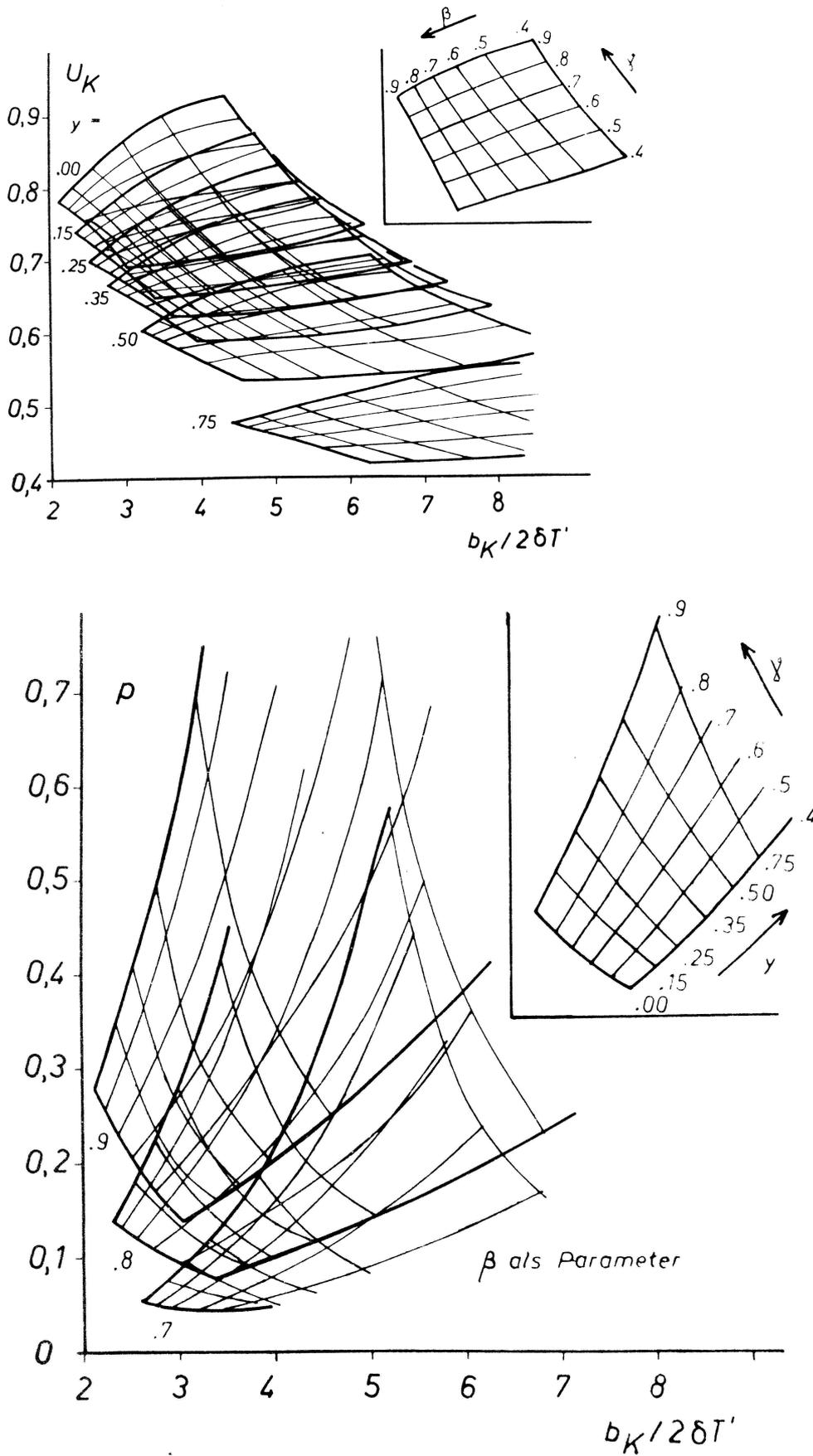


Bild 48: Breitenverhältnis von Kühl- zu Heizkurve über der reduzierten Breite der Kühlkurve in Abhängigkeit von den Parameter β, γ und y

Bild 49 - 50: Unsymmetrie der Kühlkurve und Peakhöhe über der reduzierten Breite der Kühlkurve in Abhängigkeit von den Parametern β , γ und y



Aus Bild 48 folgt y auf ± 0.1 . Mit diesen Näherungswert liefert Bild 49 β auf ± 0.1 . Mit diesem Wert kann dann in Bild 48 y präzisiert und γ bestimmt werden. Bild 50 kann bei deutlichem Peak der Heizkurve zur Sicherung der Werte dienen. Sollen die Parameter nicht nur abgeschätzt, sondern durch das Rechenprogramm die Güte der Anpassung geprüft werden, so empfiehlt es sich, außerdem eine Tempermessung von z. B. 30 min. bei $T_g - 30$ K zu berücksichtigen /50, 47/; das Temperaturprogramm dafür ist in Bild 51 skizziert. Die Messkurven der dick eingezeichneten Programmschritte (Heizen) werden miteinander verglichen und die Differenzfläche ermittelt. Im Rechenprogramm wird dasselbe Temperaturänderungsprogramm simuliert.

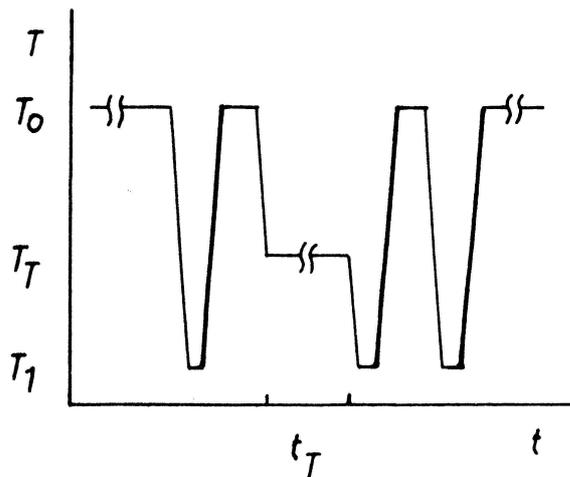


Bild 51: Temperaturprogramm für die Messungen zur Enthalpieretardation mit dem DSC.
 $|\dot{T}| = \text{const.}$

Nach Berechnung der durch die Parameter bestimmten Kurven können für die weitere Präzisierung der Parameter die folgenden Tendenzen verwendet werden:

- sinkendes β und γ sowie steigendes y erhöhen die Breite b_K der Kühlkurve;
- steigendes β , γ und y erhöhen die Peakhöhe p ;
- fallendes γ und steigendes y erhöhen die Asymmetrie der Kühlkurve (fallendes u_K);
- bei der Enthalpieretardation verringert steigendes y bei konstanter Temperzeit t_T deutlich den Anstieg von $\Delta T_f(t_T, T_T)$ über T_T auf der Seite tiefer Tempertemperaturen, außerdem vergrößert steigendes β den Peak maximaler Retardation geringfügig;

in Bild 52 sind die Einflüsse der Parameter demonstriert.

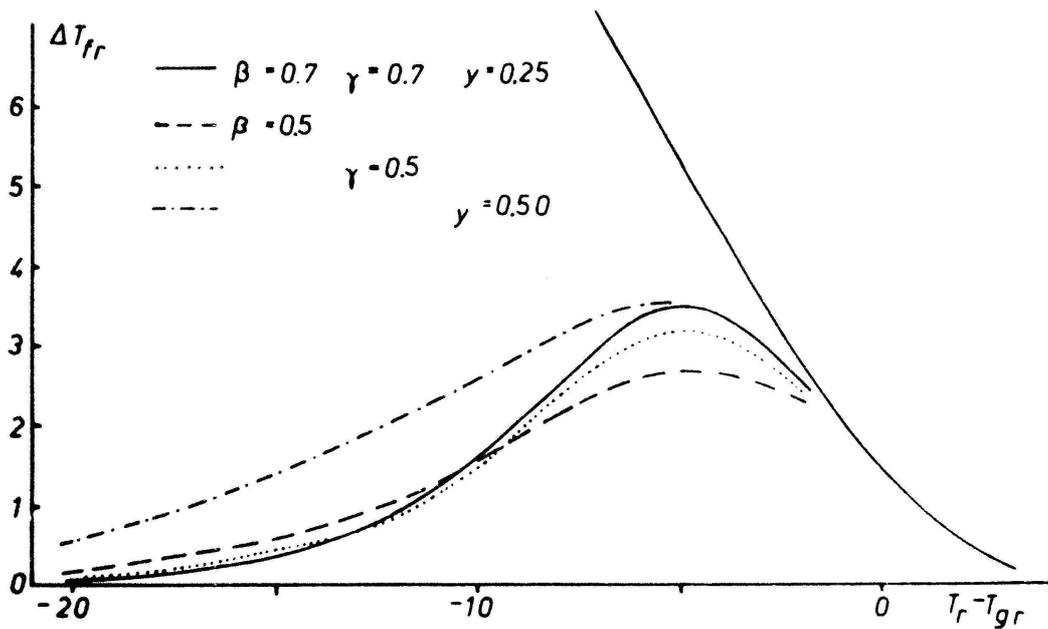


Bild 52: Einfluß einer Parametervariation auf die Enthalpieretardation über der Tempertemperatur bei konstanter Temperzeit $t_T = 30 \text{ min}$

Da bei der Bestimmung der Parameter β , γ und y die unmittelbare Kurvenform dT_f / dT wichtig ist, sollte große Sorgfalt auf ihre Bestimmung verwendet werden, nach Möglichkeit sind die Apparateinflüsse durch Entschmierung der Messkurven (s. Anhang 4) zu eliminieren.

d) τ_{00}

Nach einem für die Proberechnung anfänglich verwendeten Referenzwert von z. B. $\tau_{00,ref} = 0.0001 \text{ s}$ kann, nach der Bestimmung von β , γ und y und dem damit berechneten $T_{g,ref}$

das wahre $\tau_{00}(T_0 \gg T_g)$ zu dem gemessenen T_g erhalten werden als

$$\tau_{00} = \tau_{00,ref} \exp((T_0 - T) / \delta T') \quad (4.48)$$

Der entsprechende Wert τ_0 für andere Temperaturen (z. B. T_g) ergibt sich analog als

$$\tau_0(T) = \tau_{00} \exp((T_0 - T) / \delta T') \quad (4.49)$$

4.8. Messungen zum thermischen Glasübergang

4.8.1. Durchführung der Messungen

Die Messungen zum thermischen Glasübergang wurden mit einem DSC-II C (Differential-Scanning-Kalorimeter) der Firma PERKIN-ELMER durchgeführt. Die Eichung der Temperaturskala erfolgte mit Quecksilber, Benzol und Indium.

Die verwendeten Proben von 10 – 15 mg lagen vollständig auf dem Boden der Probenpfanne auf. Nach jedem Scan wurde zur Sicherung der Reproduzierbarkeit ein Referenzscan mit $\dot{T}=10\text{ K/min}$ aufgenommen. Umfangreiche Untersuchungen zum Geräteinfluss auf die Messkurven führten zu einem Entschmierungsprogramm für die Messwerte (s. Anhang 4), dessen Funktion im Probelauf getestet wurde.

Infolge einer geringfügigen Diffusion von (vermutlich) Wasser aus der Probe verschob sich die Glastemperatur von PVAc anfänglich um 2 – 3 K zu höheren Werten, bis sie dann über Tage konstant blieb; bei den anderen Proben wurde kein derartiger Effekt beobachtet. Über mehrere Stunden traten jedoch geringfügige Änderungen der Kurvenform auf. Um diese Effekte gering zu halten, wurde vor jeder Messserie die Probe einige Zeit ca. 60 K über T_g getempert (bei PVAc 1 h; bei PS und PMMA 15 min).

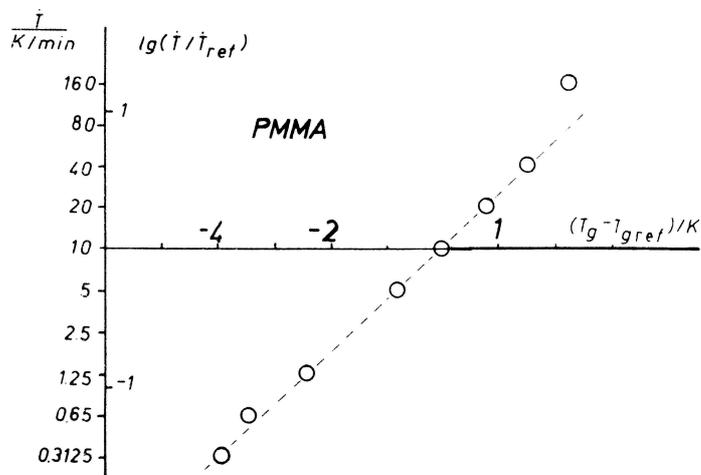
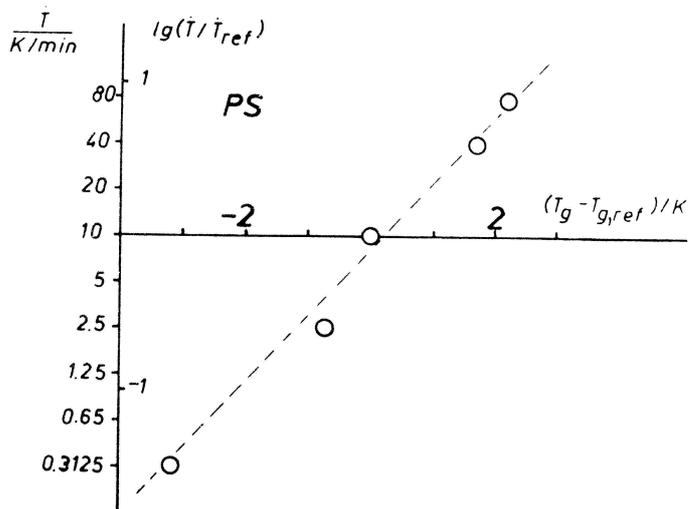
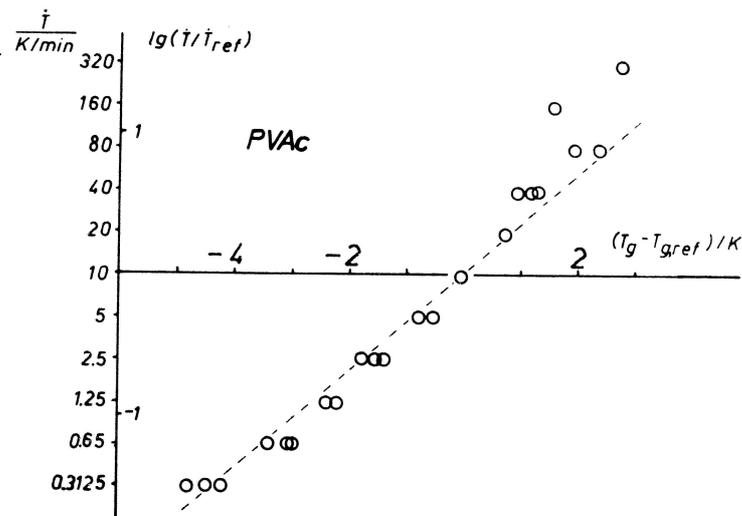
Im Messprogramm standen neben Kühl- und Heizmessungen in einem großen Temperaturbereich (zur sicheren Festlegung der Tangenten, deren Lage sehr wesentlich für die gesamte weitere Auswertung ist) die Messungen mit unterschiedlicher Kühl- und Heizgeschwindigkeit zur Bestimmung der T_g -Verschiebung mit der Kühlgeschwindigkeit sowie Tempermessungen von 10, 30 und 120 min im Bereich unter T_g /47, 50/.

Während die Temperaturskala auf etwa 0.2 K genau bestimmt war, kann T_g trotz großer Mühe nur auf etwa 0.5 K (bei PMMA 1K) genau angegeben werden, da sich die zur T_g - Bestimmung nötigen Tangenten in unterkühlter Flüssigkeit und Glaszustand schon bei geringer Durchbiegung der Grundlinie (trotz Scanning-auto-zero (SAZ)) drastisch auf die T -Lage auswirken. Beim Anlegen der Tangenten wurde darauf geachtet, dass die gegenseitige Lage der Tangenten (Anstiegsdifferenz und Abstand bei T_g) für Kühl- und Heizkurve gleich war.

4.8.2. Auswertung und Diskussion der thermischen Messungen

In den Bildern 55 - 55 wird die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Kühlgeschwindigkeit für die drei untersuchten Polymere dargestellt. Der Anstieg der Ausgleichsgerade liefert den Verschiebungsfaktor $\delta T'$. Bei relativ hohen Kühlgeschwindigkeiten zeigte sich, dass die Kühlgeschwindigkeit in der Probe mitunter deutlich hinter der des Ofens zurückbleibt, wodurch die Verschiebung verfälscht wird. Selbst bei abgeschreckten Proben (zwischen zwei Metallblöcken aufgefangener PS-Tropfen) deutete die integral bestimmte Verschiebung der Glastemperatur gegen die Referenzheizkurve auf nur relativ geringe Kühlgeschwindigkeiten von etwa 3 K/s. (Dieser Wert kann etwas verfälscht sein durch die Temperung bei Raumtemperatur von einigen Stunden bis zur Messung; andererseits kann es durch die relativ hohe Zähigkeit der Probe und deren schlechte Wärmeleitfähigkeit zu enormen mechanischen Belastungen, was sich indirekt in einer stark deformierten Kurvenform ausdrückte).

Bild 53: Verschiebung der Glastemperatur mit der Kühlgeschwindigkeit. $\dot{T} = -10 \text{ K/min}$

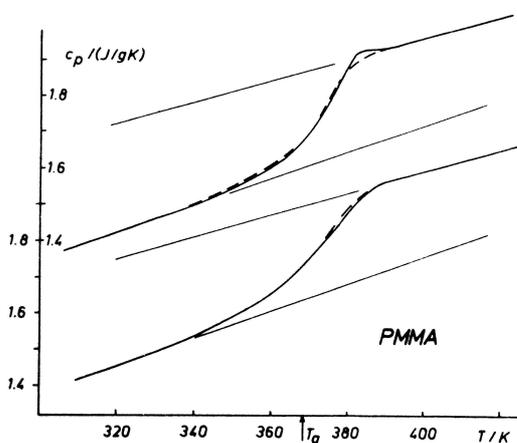
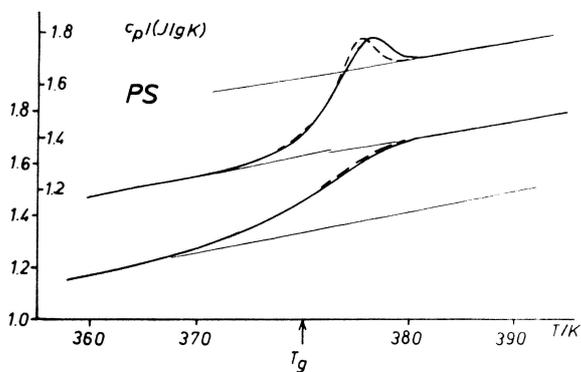
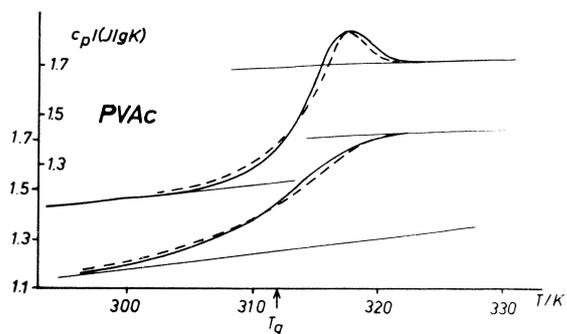


Das Ergebnis der Entschmierung der DSC-Kurven wich nur geringfügig von den Messkurven ab. Das kann an den Unsicherheiten liegen, die bisher noch bei den in die Entschmierung eingehenden Gerätegrößen (Apparatefunktion) bestehen.

Der Versuch, mit den Bildern 48 - 50 die Parameter β , γ und y zu bestimmen, zeigte zunächst, dass die ermittelten Punkte in den Diagrammen nicht eindeutig einen besten Parametersatz liefern. Erst ein relativ großer zulässiger Fehler für die Bestimmung der dort verwendeten Größen erlaubt eine befriedigende Beschreibung der Messkurven.

Die berechneten Kurven (strichliert) sind in den Bildern 56 - 58 zusammen mit den Messkurven gezeigt. Im Vergleich zu angepassten Kurven aus der Literatur /49, 51/ sind die Ergebnisse trotz der deutlichen Differenzen recht gut. Dabei ist jedoch zu beachten, dass hier Messungen von Kühl- und Heizkurven verwendet wurden sowie die T_g -Verschiebung mit der Kühlgeschwindigkeit.

Bild 56 - 58: DSC-Messkurven von PVAc, $|\dot{T}| = 10 \text{ K/min}$; die Kühl- (unten) und Heizkurve (oben) wurden aus Gründen der Übersicht verschoben. strichliert = berechneter Kurvenverlauf



Die Messungen zur Enthalpieretardation wurden primär für die Parameterbestimmung nicht berücksichtigt, sondern nur die entsprechenden Werte nachträglich mit den bestimmten Parametern berechnet. Bei PMMA wurden nach dem Vergleich die Parameter noch etwas variiert. Die Ergebnisse der Enthalpieretardationsmessungen (nach Bild 51) sind in den Bildern 59 - 61 dargestellt; die ausgezogenen Linien entsprechen den berechneten Werten.

Die optimierten Parameter zur Beschreibung der thermischen Messungen an den drei untersuchten Polymeren sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Bild 59 - 61: Messungen zur Enthalpieretardation; ausgezogene Linien = berechnete Werte

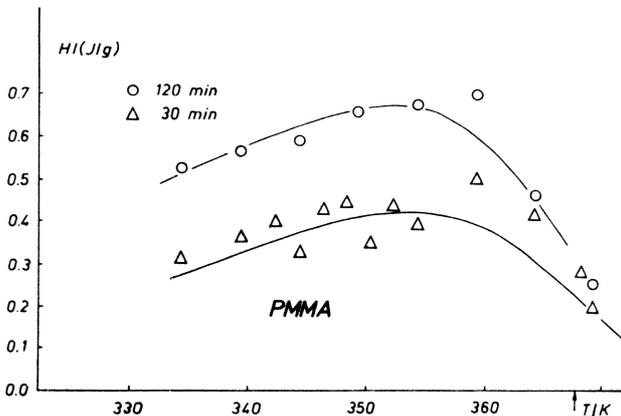
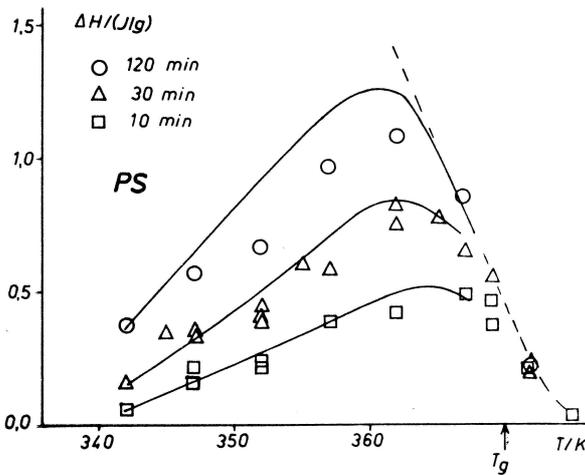
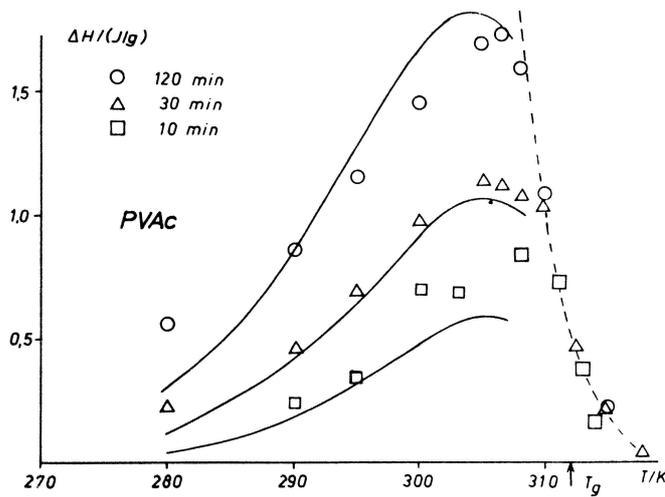


Tabelle 8: Parameter zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs

		PVAc	PS	PMMA
Verschiebungsfaktoren, Lage	$\left(\frac{dT_g}{d \lg \dot{T}} = \delta T' \ln 10 \right) / K$	2.95	3.00	2.88
	bzw.			
	$(d \lg \tau_{00} / dT K)^{-1}$			
	$\delta T'$	1.28	1.30	1.25
	T_0 / K	330.0	390.0	400.0
	$\lg(\tau_{00}(T_0) / s)$	-3.53	-4.53	-7.88
Intensität	$T_g(\dot{T} = 10 K / \text{min}) / K$	312.0	369.5	368.0
	$\tau_0(T_g) / s$	371.2	141.3	1745.0
HN-Parameter	β	0.65	0.70	0.40
	γ	0.90	0.99	0.99
Nichtgleichgewichtseinfluss	y	0.65	0.65	0.78
Intensität	$C_{pg} / (J / gK)$	1.230	1.500	1.630
	$\Delta C_p / (J / gK)$	0.461	0.295	0.275

Mit den ermittelten Parametern wurden die Werte für die dynamische Entropie- und Temperaturmessung (lineares kausales Schema) berechnet. Sie sehen einander sehr ähnlich und wurden deshalb nur für PVAc in Bild 62 dargestellt. Die Diagramme (Bild 3-11) geben die Möglichkeit, die entsprechenden Kurven auch für die anderen Stoffe abzuschätzen.

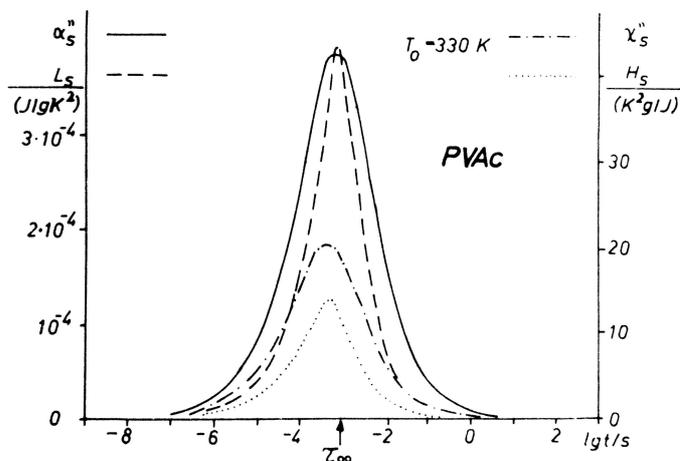


Bild 62: Imaginärteil und logarithmisches Spektrum von Entropienachgiebigkeit und Temperaturänderungsmodul für PVAc

Die ermittelten Parameter für y zeigen, dass die Formel (4.27), die y mit ΔC_p und C_{pg} verknüpft, für die hier untersuchten Proben nicht gilt.

Angesichts des recht variablen Ansatzes zur Beschreibung des thermischen Glasübergangs und der trotzdem auftretenden Differenzen zwischen Messwerten und angepassten Kurven liegt die Vermutung nahe, dass das verwendete Dispersionsgebiet, dessen Form durch HN angepasst wurde, für eine umfassende Beschreibung nicht hinreichend ist. Wegen des schwierigen Zuganges zu dem genauen Verhalten des Dispersionsgebietes würden wahrscheinlich erst umfangreiche Tempermessungen und die Kurvenformanalyse der entsprechenden DSC-Kurven sichere Auskunft geben können. Andererseits wäre zu prüfen, ob durch die Linearisierung der WLF-Gleichung bei der Berechnung der Materialzeit sowie den nur globalen Nichtgleichgewichtseinfluss über $y = const.$ eine bessere Beschreibung verhindert wird.

5. Die Nachwirkungsfunktion in kooperativen Systemen

5.1. Korrelierte Zustände und Anregungen geringer Energie

DEBYEsches Relaxationsverhalten ist zu erwarten, wenn nichtwechselwirkende "Mechanismen" (Relaxatoren) vorliegen, die mit einer charakteristischen Relaxationszeit äußere Störungen abbauen (exponentieller Verlauf). Dass dieses Verhalten in Flüssigkeiten und Festkörpern praktisch nie beobachtet wird, deutet darauf hin, dass hier die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Relaxatoren eine wesentliche Rolle spielt. Andererseits ist ein Relaxationsverhalten neben Intensität und Lage des Relaxationsgebietes wesentlich durch zwei Parameter für die unterschiedlichsten Stoffe und Bewegungseinheiten beschreibbar. Wie die experimentellen Untersuchungen in Kapitel 3 und 4 gezeigt haben, gilt das mit entsprechenden Modifikationen auch für sehr unterschiedliche Anregungsarten (mechanisch, dielektrisch, NMR, thermisch). Das legt die Vermutung nahe, dass sehr allgemeine Vorstellungen über Wechselwirkungen im kondensierten Zustand (ohne Bezug auf spezifische Eigenschaften eines bestimmten Stoffes) ausreichend sein müssen, um dieses Verhalten zu erklären.

Seit Ende der 70er Jahre wurden hierzu verschiedene Versuche veröffentlicht, NGAI u. a. /12, 52 – 54/ brachten die Relaxation in Zusammenhang mit Anregungen beliebig geringer Energie (low energy excitations), indem sie sich an die zunächst von WIGNER /55/ verwendete Behandlung der angeregten Zustände in komplexen Kernen und Atomen anlehnten. Sie erhalten dadurch eine Nachwirkungsfunktion mit einem zusätzlichen Parameter. In einer späteren Arbeit /56/ wird über nichtmarkovsche Prozesse die Existenz nichtexponentieller Nachwirkungsfunktionen in der Form der Williams-Watts-Funktion (s. Tab. 3) begründet. Wegen des nur einen zusätzlichen Parameters können diese Ansätze das beobachtete Verhalten zwar besser als der Debye-Ansatz beschreiben, jedoch bleibt die Beschreibung noch unbefriedigend.

Fast gleichzeitig wurde von DISSADO, HILL, JONSCHER u. a. /57 - 63, 11/ ein ähnlicher Zugang beschrieben. Dieser liefert für die zwei Parameter, die für die Beschreibung nötig erscheinen, eine Begründung. Der Zugang soll hier skizziert werden, um dann zu diskutieren, wieweit er Hinweise auf die Natur des in dieser Arbeit untersuchten Verhaltens des Hauptrelaxationsgebietes amorpher Polymere zulässt.

5.2. Relaxationsfunktion nach DISSADO und HILL

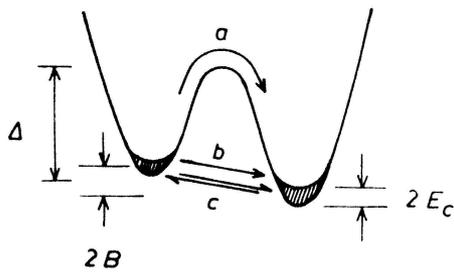
Die Ableitung der Relaxationsfunktion nach DISSADO und HILL lehnt sich stark an die Arbeit von HILL und JONSCHER /11/ an. Als Beispiel soll eine dielektrische Störung betrachtet werden. Die einfachste Beschreibung einer dielektrisch aktiven Einheit ist die eines Dipols, der sich unter Wirkung eines äußeren Feldes in mindestens zwei Lagen orientieren kann. Dies sei schematisch durch das Doppelminimumpotential (Bild 63) dargestellt.

Relaxation findet durch die Umlagerung eines Dipols statt und kann durch die Bewegung eines Teilchens von einem Minimum ins andere repräsentiert werden. Als einfachste Umlagerung kann die thermische Anregung über die Potentialbarriere durch Absorption eines geeigneten Phonons betrachtet werden. Thermische Relaxation durch Emission eines entsprechenden Phonons folgt.

Dieser so beschriebene isolierte Prozess ist rein im Debye-Konzept und liefert ein Zeitverhalten des Relaxationsstroms

$$f_1(t_1) \propto \exp(-\omega_p t_1) \quad (5.1)$$

Bild 63: Energiediagramm eines Zweiniveausystems.



Es stellt die Energie einer großen Anzahl von einzelnen wechselwirkenden Einheiten (Dipolen) dar. Die Minima entsprechen verschiedenen Orientierungen eines Dipols der schraffierte Bereich in den Minima verdeutlicht die korrelierten Zustände der Breite $2 E_C$.

Die Pfeile bezeichnen: a) thermisch angeregter Übergang;

b) und c) Konfigurationstunnelprozesse mit und ohne resultierendem Relaxationsstrom. Die Nullpunktverschiebung $2 B$ wird durch das umgebende Medium (meanfield) verursacht.

Dabei ist t_1 die Zeitskala der Relaxation, ω_p die Relaxationsrate des Prozesses. Für einen einfach aktivierten Prozess wird erwartet

$$\omega_p = \nu_0 \exp(-\Delta/kT), \quad (5.2)$$

wobei Δ die Potentialhöhe ist und ν_0 eine Phononenfrequenz in der Größenordnung von 10^{13} Hz .

Im allgemeinen ist die Umgebung des Dipols jedoch nicht vollständig starr, und lokale Strukturänderungen können Umlagerungen des Dipols erlauben. Dieser Prozess ist als quantenmechanisches Konfigurationstunneln bekannt /57, 59/. Die kleinen Energien, die in die Konfigurationsveränderung eingehen, werden in der lokalen Struktur in der Umgebung des Dipols gespeichert, der sich somit im meanfield seiner Nachbarn bewegt. Diese bilden dadurch ein enges Band von Konfigurationszuständen, der Weite $2 E_C$. Für diesen Prozess ist die mittlere Zahl von Anregungen nach HOPFIELD /64/ über zeitabhängige Störungstheorie zu erhalten als

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \int_0^{E_C} \frac{\lambda^2(E) N(E)}{E^2} dE \\ &= \int_0^{E_C} N(E) dE \end{aligned}, \quad (5.3)$$

dabei ist $\lambda(E)$ die 1.Ordnung der Wechselwirkungsenergie und $N(E)$ die Dichte der durch die Störung erzeugten Anregungszustände. Die Integration erfolgt über den Energiebereich der Konfigurationszustände. Die unterschiedlichen Konfigurationszustände äußern sich z. B. durch eine wechselwirkungsbedingte Verschiebung der Nullpunktschwingungsfrequenz. Die mittlere Energie der Anregung des halb besetzten Bandes kann formal als

$$\bar{E} = \int_0^{E_C} \frac{\lambda^2(E) N(E)}{E} dE \quad (5.4)$$

geschrieben werden. Da der Mittelwert der Energie größer als Null und kleiner als E_c sein muss, gilt

$$\bar{E} = n E_c \quad (5.5)$$

mit der Bedingung, dass n zwischen 0 und 1 liegt. Der absolute Wert von n hängt von der genauen Form des Integranden ab, d.h. von $\lambda(E)$ und $N(E)$. Der einfachste Fall, der zu der Gleichung (5.5) führt, ist $\lambda^2(E) \cdot N(E) = nE$ bzw. $N(E) = n/E$, d.h. dass es sich um eine logarithmisch divergente Anzahl von Anregungen kleiner Energie handelt: Wenn sich die lokalen Spannungsveränderungen über eine zunehmende Anzahl von Nachbarn erstrecken, werden die Energiedifferenzen immer kleiner.

In der 2. Ordnung der Störungstheorie liefert das ein Zeitverhalten der kooperativen Nachwirkung. Die Nachwirkungsfunktion folgt durch Fouriertransformation des Relaxationsstroms. Im Grenzfall kleiner kooperativer Energiedifferenzen einer logarithmisch divergenten Anzahl von Anregungen kann sie als

$$f_2(t_1) = \exp \left\{ - \int_0^{iE_c t_1} n \left(\frac{1 - e^{-x}}{x} \right) dx \right\} \quad (5.6)$$

geschrieben werden. Das ist identisch mit dem Ausdruck von DISSADO und HILL /57, 59/

$$f_2(t_1) = \exp \left(-n \left\{ \gamma + \ln(iE_c t_1) + Ei(iE_c t_1) \right\} \right) \quad (5.7)$$

Dabei ist Ei das Exponentialintegral und γ die Eulersche Konstante $\left(\gamma = \int_0^\infty \exp(-t) \ln t dt \cong 0.577215 \right)$. Die Funktion $f_2(t_1)$ ist für kleine Werte von $E_c t_1$ gaußförmig und oszilliert im Bereich von $E_c t_1 \cong 1$.

Für $E_c t_1 \geq 10$ überwiegt der logarithmische Term und liefert

$$f_2(t_1) \cong (E_c t_1)^{-n} \quad (5.8)$$

Die Gleichungen (5.1) und (5.8) liefern die Relaxationsfunktion zweier Prozesses: Thermisch angeregte Überwindung einer Potentialbarriere und kooperatives Konfigurationstunneln. In beiden Fällen wird ein Relaxationsstrom erzeugt, da sich durch die Umlagerung eines Dipols die gesamte Polarisierung ändert.

Der dritte Prozess, der betrachtet werden soll, ist von gleicher Natur wie das Konfigurationstunneln, liefert aber keinen Relaxationsstrom. Er kann am besten als lokale Fluktuation im Medium beschrieben werden: Im Prinzip finden zwei Konfigurations-Tunnel-Prozesse gleichzeitig statt, aber die beteiligten Dipolbewegungen sind in entgegengesetzter Richtung. Mikroskopisch orientieren sich die Dipole um, aber makroskopisch tritt keine Gesamtladungsverschiebung und demzufolge keine Änderung der Polarisierung auf. Die Fluktuation findet in ihrem eigenen Band von Konfigurationszuständen mit der Weite $2E'_c$ statt und die mittlere Fluktuationsenergie kann, analog Gleichung (5.5), in Termen von E'_c definiert werden als

$$\bar{E}' = m E'_c \quad (5.9)$$

Für das Gesamtzeitverhalten der Fluktuationen gilt

$$\ln(f_3(t_1)) = -m \ln(iE'_c | t_1) + m \ln(iE'_c | t_1 - t) - m Ei(iE'_c | t_1) + m Ei(iE'_c | t_1 - t) \quad (5.10)$$

was sich für $t_1 - t > (E'_c)^{-1}$ vereinfacht zu

$$f_3(t_1) \cong t_1^{-m} (t - t_1)^m \quad (5.11)$$

Dabei spiegelt t_1 als Zufallsvariable die Unmöglichkeit wider, den genauen Zeitpunkt anzugeben, bei dem der Konfigurationsaustausch stattfindet. Als charakteristische Zeit für solch einen Austausch wurde $t_e = 10^{-8} - 10^{-10} s$ bestimmt /65/. Nach dem Konfigurationsaustausch entsteht ein neuer Besetzungszustand, in dem das Gedächtnis an die vorhergehende Relaxation gelöscht ist. Er wird entsprechend zu einer neuen Relaxation, die bei t_1 beginnt, beitragen. (Die Wirkung des Konfigurationsaustauschtunnelprozesses kann auch als Fluktuation der Relaxationsrate ω_p aufgefasst werden /57/, über die gemittelt werden muss.)

Die Gleichungen (5.1), (5.8) und (5.11) sind in dem interessierenden Zeitbereich für das Relaxationsverhalten anwendbar, wenn E_c und E'_c klein sind. Sie beschreiben drei unterschiedliche Relaxationsbeiträge, die in dem betrachteten System stattfinden. Wie betont, erzeugen nur die ersten beiden Prozesse einen Relaxationsstrom. Der Fluktuationsprozess überträgt nur mikroskopisch Energie innerhalb des Systems und verzögert damit die durch den Relaxationsstrom beobachtete Relaxation. Die zwei strombildenden Prozesse konkurrieren, und es ist nötig, das Produkt dieser beiden in Termen der Fluktuation zu mitteln, um den gemessenen Relaxationsstrom des wechselwirkenden Systems zu erhalten. Dieser ist /57,59/

$$J(t) = \left\langle \frac{dM'}{dt} \right\rangle = - \frac{\omega_p \cos \frac{n\pi}{2} E_c^{-n} \int_0^t (t-t_1)^{m-n} t_1^{-m} M'_0 e^{(-\omega_p(t-t_1))} dt_1}{\int_0^t (t-t_1)^m t_1^{-m} dt_1} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} J(t) &\propto f(t) = \langle f_1(t_1) f_2(t_1) \rangle_{f_3(t_1)} \\ &\propto t^{-n} \exp(-\omega_p t) {}_1F_1(1-m; 2-n; \omega_p t) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dabei ist M' die Abweichung der Polarisierung vom Gleichgewichtswert und ${}_1F_1(\ ; \ ;)$ die konfluente hypergeometrische Funktion⁺ /66/. Der allgemeine Verlauf von Gleichung (5.13) ist in Bild 64 gezeigt.

$${}_1F_1(a; b; z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+j)}{\Gamma(b+j)} \frac{z^j}{j!} \quad {}_2F_1(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+j)\Gamma(b+j)}{\Gamma(c+j)} \frac{z^j}{j!}$$

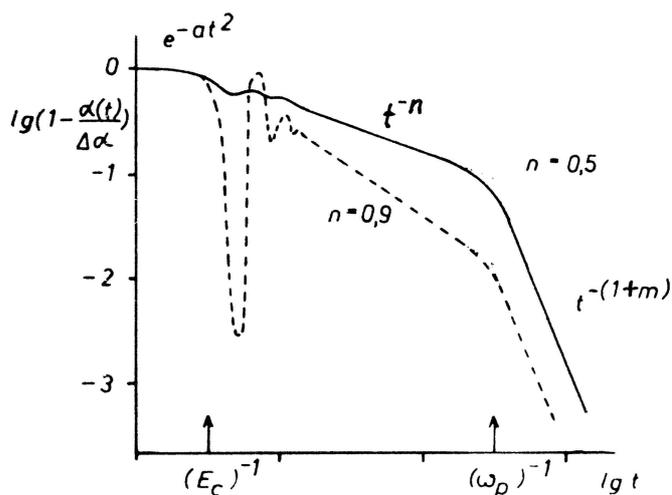


Bild 64: Berechneter Verlauf des Relaxationsstroms eines kooperativ wechselwirkenden Systems (s. Text)

Bei $\omega_p t = 1$ tritt ein DEBYE-artiger Übergang zwischen dem Kurzzeitverhalten mit

$$f(t) \propto t^{-n} \quad (5.14)$$

und dem Langzeitverhalten mit

$$f(t) \propto t^{-(1+m)} \quad (5.15)$$

auf. Dabei sind die Zeitskalen für das Kurz- und Langzeitverhalten viel länger als diejenigen, bei denen das Gaußsche Verhalten und die Oszillationen von Gleichung (5.7) und (5.10) in der Nachwirkung beobachtet werden können.

In der üblichen Art kann die frequenzabhängige Suszeptibilität von Gleichung (5.13) durch Laplace-Transformation /57, 59/ erhalten werden:

$$\alpha(\omega) = \alpha(0) F(m, n, \omega / \omega_p) \quad \text{mit} \quad (5.16)$$

$$F(m, n, x) = (1 + ix)^{n-1} {}_2F_1\left(1-n, 1-m; 2-n; \frac{1}{1+ix}\right) \quad (5.17)$$

Dabei ist x die normalisierte Frequenz (ω / ω_p) und ${}_2F_1(\ ; \ ; \)$ die Gaußsche hypergeometrische Funktion⁺ /67/. Gleichung (5.16) ist von der Form her identisch mit Gleichung (1.21). Sie erfüllt für große Frequenzen die Grenzbedingung

$$\alpha''(\omega) = \alpha'(\omega) \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \propto \omega^{(n-1)} \quad (5.18)$$

Bei der Ableitung ist wesentlich, dass die Formparameter m und n als die Verhältnisse der mittleren Energie der kooperativen Anregungen, der Energie die zurückgewonnen wird, zur maximalen Energie der kooperativen Zustände, der maximal speicherbaren Energie, definiert werden.

⁺ s. Fußnote vorangehende Seite

Die übrigbleibende Energie $(1-m)E'_c$ und $(1-n)E_c$ tritt als Strukturenergie auf und wird während des Konfigurationstunnelprozesses dissipiert; sie kann durch die Dipole nicht in das Phononbad zurückgeholt werden.

$$\begin{aligned}
 +) \quad {}_1F_1(a; b; z) &= \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+j)}{(b+j)} \frac{z^j}{j!} \\
 {}_2F_1(a, b; c; z) &= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+j)\Gamma(b+j)}{\Gamma(c+j)} \frac{z^j}{j!}
 \end{aligned}$$

Wie DISSADO und HILL /57/ betonen, enthalten m und n Informationen über die strukturelle Regularität des Materials, in welches die Dipole eingebettet sind. Während m den Grad der Korrelation der Konfigurationsaustauschprozesse beschreibt, gibt n den Grad der strukturellen Veränderung für das Konfigurationstunneln an. So bedeuten kleine Werte von n kleine Eigenenergien, schwach gekoppelte Verformungen mit geringer struktureller Regularität; für $n \rightarrow 1$ liegt starke Kopplung mit nahezu perfekter Struktur (wenig Energieaustausch) vor.

Die hier abgeleitete Nachwirkungsfunktion bezieht sich auf eine Bewegungseinheit, die kooperativ mit der Umgebung gekoppelt ist; die kooperative (korrelative) Kopplung ist wesentlich für die Form verantwortlich. Wird diese Nachwirkungsfunktion durch ein Spektrum (im linearen kausalen Schema) beschrieben, so darf dieses nicht als Summe von unabhängigen Relaxationsmechanismen mit einer bestimmten Verteilung der Relaxationszeiten betrachtet werden, sondern nur als eine spezielle Beschreibungsform für die bestimmte Art der Bewegungseinheiten mit ihrer spezifischen Korrelation. - Andererseits kann einer makroskopisch bestimmten Nachwirkungsfunktion natürlich nicht angesehen werden, ob sie durch unterschiedliche isolierte Mechanismen oder korrelativ gekoppelte gleichartige Mechanismen entsteht.

Im Grenzverhalten für große und kleine Zeiten (bzw. Frequenzen) ist (5.16) einer HN-Nachwirkungsfunktion mit $\beta=m$, $\gamma=(1-n)/m$ identisch. Das erlaubt, auch die ermittelten HN-Parameter im Zusammenhang mit der Korrelation zu diskutieren.

Aus theoretischer Sicht /68/ ist nichtexponentielles Verhalten in allen Systemen notwendig, die keinen unendlichen Energiebereich ihrer einzelnen Zustände haben; sie sind bei kleinen Zeiten schneller als exponentiell, bei großen Zeiten langsamer. Im Übergangsbereich sind sie nahe dem exponentiellen Verhalten, wie es hier verwendet wurde.

5.3. Temperaturabhängigkeit und Kooperativität

Bei dem Modell von DISSADO und HILL /11/ als auch dem vereinfachten Modell von NGAI /12/ ist die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Frequenz eng mit Korrelationsgrößen gekoppelt. NGAI /54/ erhält z. B. die WLP-Gleichung durch eine lineare Temperaturabhängigkeit des Kurvenformparameters n . Über die relativ kleinen Frequenzbereiche, die real in dieser Arbeit gemessen wurden (ohne Masterkurvenkonstruktion) konnte diese Temperaturabhängigkeit nicht eindeutig gefunden werden. Dafür müßten die experimentellen Möglichkeiten erweitert werden.

DISSADO und HILL /11, 57-63/ gehen von unveränderten Werten für m und n aus, wodurch eine exakte Masterkurvenkonstruktion in doppelt-logarithmischer Darstellung möglich ist. Bei dem von ihnen beschriebenen Dipolordnungsübergang wird die Temperaturabhängigkeit hauptsächlich durch den mean-field-Ansatz bestimmt, der Abweichungen vom einfach aktivierten Verhalten bewirkt. Diese sind teilweise der WLF-Gleichung ähnlich. Die Frage nach einer

Dabei müßte sich auch der prinzipielle Unterschied zwischen Hauptrelaxationsgebiet und sekundärer Relaxation zeigen. Während beide Prozesse, soweit sie separat auftreten, durch eine ähnliche Funktion beschreibbar sind, zeigen sie deutliche Unterschiede bei den Temperaturabhängigkeiten.

5.4. Anwendbarkeit der Nachwirkungsfunktion für das Hauptrelaxationsgebiet amorpher Polymere

Eine Voraussetzung für die Ableitung des t^{-n} -Verhaltens war die Existenz eines kontinuierlichen Spektrums von Anregungen bis zur Frequenz 0 (logarithmisch divergent) und die Möglichkeit, die Bewegung mit einem Doppelmuldenpotential für die Bewegungseinheiten zu beschreiben.

In der letzten Zeit sind vermehrt derartige Zweiniveausysteme zur Erklärung spezifischer Eigenschaften des amorphen Festkörpers, z. B. der linearen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen ($T \leq 1 K$) /69/ oder der Ultraschallausbreitung bei diesen Temperaturen /70/, diskutiert worden. Die sichere Zuordnung zu einer bestimmten molekularen Bewegungseinheit ist dabei jedoch noch nicht geklärt.

Für das Hauptrelaxationsgebiet amorpher Polymere werden hauptsächlich kooperative Bewegungen der Hauptkette diskutiert, z. B. /3/. Während man in der Schmelze weitreichende Hauptkettenbewegungen mit dem Reptation-Modell nach DOI und EDWARDS /71/ beschreiben kann, können Bewegungen geringerer Reichweite meist über die von HELFAND, SKOLNICK u. a., /72 - 74/ beschriebenen Einzelbindungsumlagerungen oder einen ähnlichen Mechanismus /75, 76/ erfasst werden⁺.

Im Bild 65 ist ein Typ einer solchen Einzelbindungsumlagerung schematisch dargestellt; sie bewirkt eine translatorische Verschiebung der Kette. HELFAND /73/ hat bei seinen Rechnungen diesen Einfluss der Einzelbindungsumlagerung auf die benachbarten Segmente als geringfügige Bindungswinkel- und -längenänderung berücksichtigt und Auswirkungen einer Bewegung über etliche Bindungslängen gefunden. Die charakteristische Relaxationszeit wird dabei stark durch die Stellung der Nachbarsegmente beeinflusst. Für die Rotationsumlagerung wurde ein Potential mit 3 Minima entsprechend *trans* (*t*) und *gouche* (g^{\pm}) verwendet.

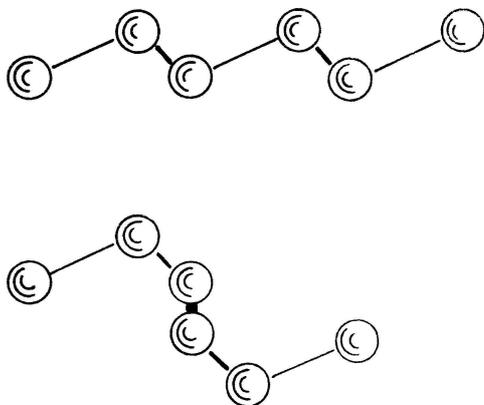


Bild 65: Schematische Darstellung einer Einzelbindungsumlagerung nach HELFAND (HELFANDmechanismus, crank-like motion); hier als "pair gouche production" $ttt \rightarrow g^+g^-$. Die analoge "gouche migration" $ttg^+ \rightarrow g^+ttg^+ \rightarrow g+tt$ ist nicht dargestellt. Die Kugeln sollen die C-Atome der Hauptkette einschließlich der H-Atome und eventueller Substituenten repräsentieren.

⁺ ESR-Untersuchungen (Spin Label und Spin Probe) an PVAc /77/ weisen z. B. auch auf solch kleine Bewegungseinheiten hin.

Quantenchemische Rechnungen sehr vereinfachter Modelle (kurze isolierte Moleküle) /78/ ergeben Karten der Konformationsenergie für Rotationsumlagerungen um eine Bindung. Charakteristisch sind die hierbei auftretenden relativ breiten, flachen Potentialminima, die stark von der lokalen Kettenstruktur (z. B. Stellung der Substituenten) abhängig sind.

Bei einem kondensierten polymeren System werden solche Umlagerungsbewegungen durch die umgebenden Ketten gegebenenfalls weiter erschwert. Die Umgebung kann eine zusätzliche Verteilung der Konformationsenergien erzeugen bzw. Minima aufspalten.

Im Ganzen würde die Polymerhauptkette bezüglich Rotationsumlagerungen die Voraussetzungen für das kooperative Modell erfüllen. Wird in diesem Zusammenhang die thermisch induzierte Umlagerung als Rotationsumlagerung vorgestellt, so taucht die Frage auf, ob auch solch eine Umlagerung über den erwähnten Konfigurationstunnel-Prozess möglich ist. Zu diesem Zwecke wurde die Tunnel-Wahrscheinlichkeit für die Überwindung einer Potentialbarriere abgeschätzt.

Für die Durchlasswahrscheinlichkeit $D = |\Psi_d|^2 / |\Psi_0|^2$ gilt näherungsweise /79/

$$D \approx \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} 2m(V(x) - E) dx \right\} \quad (5.19)$$

Bei einer angenommenen Schwingungsfrequenz in den einzelnen Potentialminima von $\nu_s = 10^{13} \text{ Hz}$ (- somit $E = h\nu_s$ -) soll der zu überwindende Potentialwall durch eine Parabel beschrieben werden mit

$$V(x) = V_0' \left(1 - x^2 / x_e^2 \right), \quad (5.20)$$

wobei x_e die halbe Breite der Barriere ist; die Integration muss von $-x_e$ bis x_e erfolgen. Für die Durchlasswahrscheinlichkeit folgt somit

$$D \approx \exp \left\{ -\frac{2\pi^2 x_e}{h} \sqrt{2mV_0'} \right\}. \quad (5.21)$$

Als charakteristische Werte sollen verwendet werden: $m = 20 \text{ g/mol}$, eine Potentialbarrierenhöhe von 10 kJ/mol und ein Abstand von $2x_e \approx \frac{2\pi}{6} l_B \sin \vartheta_B = 0.15 \text{ nm}$ (l_B mittl. Bindungslänge, ϑ_B = Bindungswinkel). Damit folgt für $D \approx 7.57 \cdot 10^{-26}$; bei der angenommenen Phononenfrequenz von 10^{13} Hz ergäbe das eine mittlere Tunnelzeit von $1.32 \cdot 10^{12} \text{ s}$. Diese Zeit ist zu groß, um in der Diskussion des kooperativen Modells verwendet werden zu können. Dort können vielmehr nur die Übergänge zwischen den einzelnen, infolge der Wechselwirkung aufgespaltenen Energieniveaus in Betracht kommen. (Für diese sind die Energien E_C und E_C' charakteristisch, von denen gefordert wurde, dass sie nur kleine Werte annehmen dürfen.)

Während die erhaltene Nachwirkungsfunktion grundsätzlich sehr vernünftig für das untersuchte Hauptrelaxationsgebiet erscheint, sind die Fragen der konkreten molekularen Interpretation noch nicht vollständig geklärt. Vielleicht könnte hier ein gezieltes mikroskopisches Modell weiterhelfen.

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1. Die gegenseitige Lage der Relaxationssignale

Die einzelnen Relaxationssignale des dynamischen bzw. thermischen Glasübergangs werden meist in verschiedenen Temperatur- bzw. Frequenzbereichen gemessen. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein einheitliches Konzept für die Auswertung geschaffen, das die Interpretation bei einer Frequenz bzw. Temperatur erlaubt. Für den unmittelbaren Vergleich der Messsignale können dabei verschiedene Aspekte in Betracht kommen.

6.1.1. Verschiebungsfaktoren

Die Verschiebungsfaktoren können im Allgemeinen recht gut durch WLF - Hyperbeln beschrieben werden. Wegen des meist nur relativ kleinen Bereiches, der der Messung zugänglich war, ist der unmittelbare Vergleich der Asymptoten nicht repräsentativ, da in diesen beträchtliche Fehler auftreten können. Aussagekräftiger sind dabei der lokale Anstieg der WLF - Gleichung (1.23) im Verschiebungspunkt

$$\frac{d \lg(a_T)}{dT} = C_1 C_2 / (C_2 + T - T_0)^2 \quad (6.1)$$

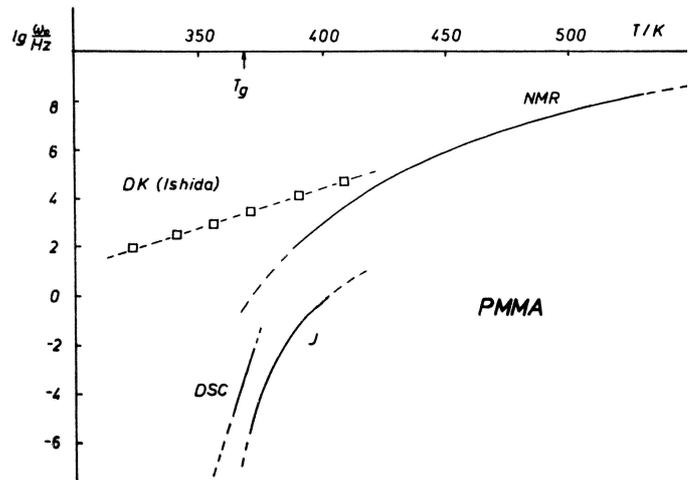
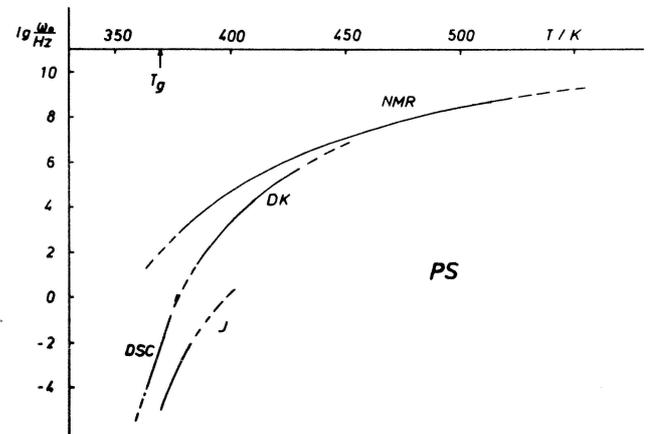
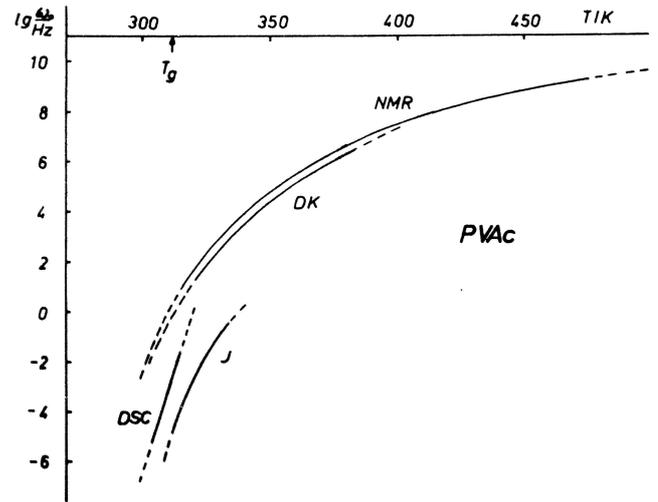
und evtl. die dort auftretende Krümmung der Verschiebungskurve

$$\frac{d^2 \lg(a_T)}{dT^2} = -2 C_1 C_2 / (C_2 + T - T_0)^3 \quad (6.2)$$

Um diese Faktoren abschätzen zu können, wurden in den Bildern 66 - 68 die charakteristischen Frequenzen für die verschiedenen Messungen über der Temperatur aufgetragen. Der Bereich, in dem Messwerte für die Anpassung der Hyperbeln vorlagen, ist jeweils ausgezogen gezeichnet, die Extrapolation strichliert. Die thermischen Beiträge wurden nur linear approximiert. Die lokalen Anstiege und auch die Krümmungen (soweit vorhanden) sind einander im Rahmen der Messgenauigkeit ähnlich. Das kann als Hinweis darauf verstanden werden, dass bei allen Unterschieden in Details alle Messungen mit dem einheitlichen Phänomen Glasübergang zusammenhängen.

Bild 66 - 68:

Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Frequenzen unterschiedlicher Messsignale des Glasübergangs. Die ausgezogenen Kurvenstücke geben den Bereich an, aus dem Messwerte (- nicht nur Maximumlagen -) für die Anpassung der WLF-Kurven verwendet wurden; strichliert ist die Extrapolation mit den jeweils genähernten WLF-Parametern. Bei PMMA sind dielektrische Messwerte der sekundären Relaxation aus der Literatur /32/ mit eingetragen



6.1.2. Charakteristische Frequenzen

Hier muss zunächst nochmals an die grundsätzliche Relaxationsintensitätsabhängigkeit der gegenseitigen Lage der charakteristischen Frequenz von Nachgiebigkeit und Modul angeknüpft werden.

Kann die Viskosität vernachlässigt werden, so folgt aus der Beschreibung von $\alpha''(\omega)$ mittels des HN-Ansatzes, dass sich $\chi''(\omega)$ (näherungsweise) auch durch einen HN-Ansatz beschreiben lässt, wobei die charakteristische Frequenz dort deutlich verschoben liegt. Im Falle von $\beta = \gamma = 1$, d.h. debyeschem Verhalten, gilt

$$\omega_{0\chi} = \omega_{0\alpha} \frac{\alpha_{\infty} + \Delta\alpha}{\alpha_{\infty}} \quad (6.3)$$

Bei großen Relaxationsintensitäten - wie z. B. im mechanischen Fall kann - das Verschiebungen von einigen Dekaden bewirken (s. Bild 21 - 23).

Die eindeutige und vollständige gegenseitige Umrechenbarkeit von Modul und Nachgiebigkeit einer Anregungsart (z. B. mechanisch) heißt, dass bei den Messungen an dieselbe zugrundeliegende charakteristische molekulare Bewegung (Fluktuation) angekoppelt wird. Diese äußert sich, je nach angestelltem Experiment, wegen der unterschiedlichen speziellen Anregung mit unterschiedlichen charakteristischen Zeiten z. B. bei der mechanischen Nachgiebigkeit und dem mechanischen Modul. Jedes unterschiedliche Experiment einer Anregungsart zeigt dabei eine besondere Seite des mikroskopischen Geschehens deutlicher als aridere Experimente.

Ein vollständiges Bild des Relaxationsgeschehens enthält letztlich die Äußerung aller Experimente, die wegen der betonten eindeutigen Beziehungen zwischen verschiedenen möglichen experimentellen Ergebnissen jedoch nicht alle bestimmt bzw. angegeben werden müssen.

Für die betonte Umrechenbarkeit unterschiedlicher Signale ist die Kenntnis eines Signals über den gesamten Frequenz- bzw. Zeitbereich nötig. Da dies experimentell nicht zugänglich ist, liegt es natürlich nahe, bei der Schaffung dieses Gesamtbildes – z. B. als Nachwirkungsfunktion (Modellfunktion) - verschiedene Messungen zu berücksichtigen. Praktisch sollten bei einer Parameteranpassung möglichst viele unterschiedliche Experimente, die Teilaspekte deutlicher zeigen, verwendet werden. Einzelne Fragen der Genauigkeit bei der Umrechnung verschiedener Messsignale sind von SCHWARZL und STRUIK /4/ dargestellt worden.

Die Störung, die in Kapitel 5 zur Begründung der Nachwirkungsfunktion verwendet wurde, ist die eines Retardationsexperiments. Durch die z. B. bei $t=0$ angreifende Kraft besteht ein Nichtgleichgewicht bezüglich der Besetzung der Doppelmulden, welches durch die dort beschriebenen Prozesse abgebaut wird. (Im Fall der Relaxation müsste eine definierte Verschiebung geschaffen und das Abklingen der zur Aufrechterhaltung derselben nötigen Kraft verfolgt werden). Für den Vergleich unterschiedlicher Messungen wäre es somit nötig, jeweils die charakteristischen Frequenzen bzw. Zeiten der verallgemeinerten Suszeptibilitäten zu diskutieren. Diese sind in Bild 66 - 68 dargestellt.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffen war die Lage der charakteristischen Frequenzen einheitlich so, dass bei gleicher Temperatur die größten Frequenzen bei den Kernresonanzrelaxationsmessungen auftraten, recht nahe daran lagen die dielektrischen. Deutlich kleinere Werte wurden bei den thermischen Messungen beobachtet, die weitaus kleinsten charakteristischen Frequenzen bei den mechanischen Nachgiebigkeiten⁺.

⁺ Wegen der strengen Abhängigkeit der charakteristischen Frequenzen von der Relaxationsintensität liegen bei den hier untersuchten Proben die Werte für die mechanischen Messungen (ω_{0J} der Nachgiebigkeiten und ω_{0G} der

Die verschiedenen Anregungsarten (Messstörungen) erzeugen bei gleicher Anregung (z. B. für die Bestimmung einer Nachgiebigkeit) in unterschiedlichen Ensembles von mikroskopischen Bewegungseinheiten, je durch ein Doppelmuldenpotential repräsentiert, ein zur Relaxation drängendes Nichtgleichgewicht, d.h. nicht alle prinzipiell möglichen fluktuativ ablaufenden molekularen Bewegungen sind für die verschiedenen Messstörungen gleichsam aktiv.

Die Ähnlichkeit der Verschiebungsfaktoren bedeutet annähernd gleiche Potentialbarrieren für die thermisch induzierten Übergänge. Die unterschiedlichen charakteristischen Frequenzen/Zeiten besagen, dass die charakteristischen Zeiten der thermisch aktivierten Übergänge zwischen den entsprechenden Niveaus verschieden sind; die wirksam werdenden Phononenfrequenzen ν_0 (Gl. 5.2) für die einzelnen Anregungsarten (als Beiträge der Spektraldichte der spontanen Fluktuationen) sind unterschiedlich.

Das bedeutet, dass die einzelnen Messungen doch letztlich an verschiedene Bewegungseinheiten angreifen, wenn diese auch im Sinne der in Kapitel 5 diskutierten Vorstellungen ähnlich sein können. - Die gleichen Verschiebungsfaktoren zeigen, dass diese verschiedenen Bewegungseinheiten aber wieder das einheitliche Phänomen des Hauptrelaxationsgebietes formieren.

Im Prinzip gleichartige Bewegungen ermöglichen unterschiedliches Ausmaß einer Gesamtbeweglichkeit, das für den entsprechenden Störungsabbau nötig ist. Während für die global angreifende mechanische Störung die Gesamtbeweglichkeit zwischen evtl. Fixpunkten (z. B. Netzwerkpunkten, Verschlaufungen) angeregt wird, können die anderen, lokal angreifenden Störungen vielleicht durch einzelne Teilbewegungen abgebaut werden.

Bezüglich des Modells (Kap. 5) können sich diese Unterschiede darin äußern, dass es nötig wird, von dem einzelnen, thermisch induzierten Übergang zu einer Anzahl von verschiedenen derartigen Übergängen zu kommen („Spektrum“). Das würde sich in einem nichtdebyeschen Verlauf der Nachwirkungsfunktion zwischen dem Kurz- und Langzeitverhalten widerspiegeln.

Da die hier verwendeten Messmethoden integral sind, können sie nicht deutlich unterschiedliche Bewegungsmechanismen mit ähnlicher charakteristischer Frequenz - z. B. durch verschiedene Wege in der Potentialkarte - auflösen. Für solche Unterscheidungen müssten spezielle Methoden verwendet werden (z. B. selektive NMR). Leichte Abweichungen vom exponentiellen Magnetisierungsabfall, die mitunter bei T_1 -Messungen auftraten, durch eine Summe von e -Funktionen beschreibbar, können auf solch verschiedene Mechanismen hindeuten.

6.1.3. Kurvenformparameter

Für den Bezug zum Modell (Kap. 5) müssen statt der HN-Parameter β und γ die Kurvenformparameter m und n diskutiert werden. Dabei wird ein entscheidender Mangel des HN-Ansatzes deutlich: Er beschreibt nur den Bereich mit $m = \beta \geq (1 - n) = \beta \gamma$. Hinsichtlich der Asymmetrie der möglichen Nachwirkungsfunktionen heißt das, dass nur positive Werte u^t beschreibbar sind („Kurzzeitschwanz“). Deshalb bietet sich bei einem weiteren Verfolgen dieser Fragestellung der Übergang zu den Originalfunktionen von DISSADO und HILL /57/ an.

Die Kurvenformparameter für die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind in Bild 69 dargestellt. Dabei fällt auf, dass die dielektrischen und Kernresonanzmessungen, die sich deutlich besser mit dem Ansatz beschreiben ließen, weit neben der Diagonale $m=1-n$ liegen, während sowohl die mechanischen als auch die thermischen Werte an dieser Diagonale gruppiert sind.

Moduln) relativ weit auseinander; bei den anderen Messungen stimmen die Werte effektiv überein. Das Zusammenliegen der charakteristischen Frequenzen der mechanischen Moduln und der dielektrischen Nachgiebigkeiten wurde unter anderen Gesichtspunkt schon in der Literatur /80/ diskutiert

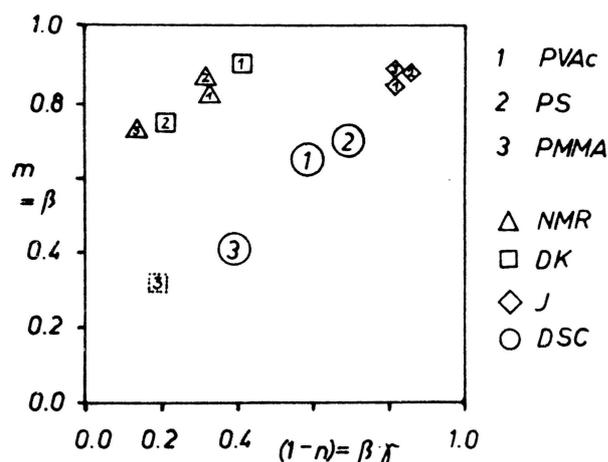


Bild 69: Kurvenformparameter (Exponenten des Grenzverhaltens) der unterschiedlichen Anregungsarten (NMR, dielektrisch, mechanisch, thermisch) für die drei untersuchten Polymere

Bei Diskussionen in der Literatur /61/ tritt für dielektrische Messungen ein Trend zu $m > (1-n)$ auf, bei einem großen Probenprogramm /62/ waren aber auch etliche Messungen (hauptsächlich mechanisch) mit $m \leq (1-n)$ gefunden worden. Da der Bereich $m < (1-n)$ beim HN-Ansatz ausgeschlossen ist, kann die Diskussion von HILL /62/, dass $m_{diel} + m_{mech} = 1$; $n_{diel} + n_{mech} = 1$ gilt, hier nicht geprüft werden.

Die ähnlichen Werte m und n für die dielektrischen und NMR-Messungen können, im Zusammenhang mit den vergleichbaren Lagen der charakteristischen Frequenzen, so verstanden werden, dass beide Messungen bei den hier untersuchten Proben dieselbe oder eine ähnliche molekulare Kopplung abtasten.

Die in Kapitel 6.1.2. diskutierte Verschiedenartigkeit der für eine bestimmte Störung aktiven Mechanismen spiegelt sich hier in den unterschiedlichen Kurvenformparametern wider. Dabei ist der allgemeine Trend, dass mit zunehmender charakteristischer Zeit der Wert $(1-n)$ zunimmt. Das bedeutet (s.Kap.5.2, /57/), dass die strukturelle Regularität dabei abnimmt, die Kopplung schwächer wird. Der Frage, welche Konsequenzen das für eine eventuell angebbare Korrelationslänge einer bestimmten Bewegung hat, muss noch gezielt nachgegangen werden.

6.1.4. Relaxationsintensitäten

Bei den Anpassungen ergaben sich für die verschiedenen Signale sowohl sehr unterschiedliche Verhältnisse $\Delta\alpha/\alpha_\infty$ als auch deutlich verschiedene Temperaturabhängigkeiten $\Delta\alpha(T)$. Sicher können durch die gezielte Verfolgung des Intensitätsverlaufs weitere Informationen gewonnen werden. Einzelne Ansatzpunkte dazu sind bei DISSADO und HILL /59/ zu finden. Diese Frage ist hier jedoch nicht weiter verfolgt worden.

6.2. Vergleich mit der Fluktuationstheorie

Bei seiner Beschreibung des Glasübergangs auf der Grundlage der Fluktuationstheorie hat DONTN /3/ die Bedeutung der Kooperativität stark betont. Dieser Aspekt ist auch in die Ableitung der hier verwendeten Nachwirkungsfunktion eingegangen. Einige spezifische, weiterführende Annahmen von DONTN entsprechen jedoch nicht dem hier entworfenen Bild und sollen kurz dargestellt werden.

DONTH /3/ nimmt bei der Beschreibung des Glasübergangs an, dass kooperative Bewegungen in unterschiedlichen Größenskalen ähnlich verlaufen, weswegen Überlegungen der Skaleninvarianz für diese Bewegungen gelten sollen; unterschiedliche Größenordnungen werden verschiedenen Teilaspekten zugeordnet. Die obere Grenze des eigentlichen Glasübergangs ist durch den kooperativen Umlagerungsbereich (CRR), die untere durch ein minimales Umlagerungsvolumen V_b charakterisiert. Die Vorstellungen sind in der Richtung weiterentwickelt worden /48/, dass eine Verteilung von Moden existiert, die umso langsamer relaxieren, je weiter sie geometrisch ausgedehnt sind. Praktisch soll das heißen, dass z. B. im mechanischen Fall die für das Maximum in G'' verantwortlichen Bewegungen mit einer sehr kleinen Korrelationslänge, die für J'' verantwortlichen mit einer großen verknüpft sind. - Die Moden für die Entropienachgiebigkeit α_s'' liegen zwischen den beiden. Alle Messungen, also auch G'' und J'' fragen somit effektiv unterschiedliche molekulare, fluktuativ ablaufende Bewegungen ab.

In der hier vorgestellten Auffassung darf diese Skalierung nicht angewandt werden, da ein relativ kleiner Einzelmechanismus (oder wenige verschiedene Einzelmechanismen) vorliegt, der nur über die Korrelation als Variation der energetischen Umgebung (Niveaufspaltung) eine entsprechende Längenskala erfasst. Wie sich durch diese korrelative Kopplung räumliche Verhältnisse in energetischen widerspiegeln (z. B. über die Dichte der logarithmisch divergenten Energieniveaus), wäre noch gesondert zu untersuchen.

In der Gegenüberstellung der Ansichten sollen die folgenden Gesichtspunkte betont werden:

- Verschiedene Messungen einer Anregungsart (z. B. mechanisch oder dielektrisch oder ...) sind vollständig ineinander umrechenbar, müssen also jeweils das gesamte, durch die Anregungsart erfassbare molekulare Geschehen widerspiegeln (s. ausführliche Diskussion in Kapitel 6.1.2.); G'' und J'' zeigen also letztlich die Äußerung derselben molekularen, fluktuativen Bewegung.
- Messsignale lassen sich bei unterschiedlichen Anregungsarten nicht ineinander umrechnen; sie spiegeln (wenigstens teilweise) andere molekulare Bewegungen wider. Das kommt in den unterschiedlichen Kurvenformparametern und verschiedenen charakteristischen Frequenzen zum Ausdruck. Parallel zur Verringerung der charakteristischen Frequenz für die Nachgiebigkeitsexperimente geht die Vergrößerung des Anstiegs $\beta\gamma = (1-n)$ des Imaginärteils der verallgemeinerten Suszeptibilität $\left| d(\lg \alpha'') / d \lg \omega \right|$ Grenzwert für große Frequenzen. Das entspricht einer stetigen Veränderung der Korrelation.
- Der lineare Anstieg in Relaxationsfunktionen (s. Tabelle 4, S. 14) der bei skalierten Bewegungen auftritt, wird auch durch die hier verwendete Nachwirkungsfunktion beschrieben. Darüber hinaus wird aber durch die gleiche Nachwirkungsfunktion auch der Abbruch dieses Bereiches richtig erfasst, ohne zusätzliche Annahmen, die z. B. als "Feinstruktur des Glasübergangs" diskutiert werden /48/, machen zu müssen.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit geht von der Vorstellung aus, dass der Glasübergang ein dynamisches Phänomen ist. Deshalb wurde zunächst auf der Grundlage der Theorie der linearen Reaktion der dynamische Messprozess beschrieben, wobei herausgearbeitet wurde, dass mit einer Anregungsart (z. B. mechanisch oder dielektrisch oder ...) je nach Messregime (z. B. für die Bestimmung einer Nachgiebigkeit oder eines Moduls) Ergebnisse erhalten werden können, die in ihrer charakteristischen Form und Lage sehr unterschiedlich sind, sich jedoch vollständig ineinander umrechnen lassen. Die Messungen von dynamischem und thermischem Glasübergang können dabei in ähnlicher Weise beschrieben werden.

Das Probenprogramm für die Messungen enthielt drei röntgenamorphe ataktische Polymere: Polyvinylacetat (PVAc), Polystyren (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Neben den mechanischen Messungen (Kriechmessungen bei Temperaturen um und über T_g und dynamisch-mechanische Messungen über einen großen Temperaturbereich) wurden Kernresonanzrelaxationsmessungen ($t_1, T_{1\rho}$ und T_{2e}), dielektrische Messungen ($\epsilon^*(\omega, T)$) und dynamisch-thermische Messungen (DSC: $C_p(T)$, Enthalpieretardation) durchgeführt.

Die phänomenologische Beschreibung der Messergebnisse erfolgte durch die recht variable Nachwirkungsfunktion von HAVRILIAK und NEGAMI (HN); bei den mechanischen Messungen wurde zusätzlich das Andradegesetz als Untergrund berücksichtigt. Mit umfangreichen Rechenprogrammen zur nichtlinearen Parameterschätzung wurden die Parameter des phänomenologischen Ansatzes bestimmt.

Bei einzelnen dynamischen Messungen wurde der Einfluss des thermischen Glasübergangs verdeutlicht. Bei PMMA traten Besonderheiten auf, da die sekundäre Relaxation in dem untersuchten Bereich vom Hauptrelaxationsgebiet abspaltet. Dadurch kam es, besonders bei den dielektrischen Messungen, zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Signale beider Relaxationsgebiete.

Durch die Einführung "funktioneller Subsysteme" gewinnt die oft bei der Beschreibung des thermischen Glasübergangs verwendete "fiktive Temperatur" physikalische Bedeutung als Temperatur dieser Subsysteme. In diesem Konzept wurde die Frage der Thermoreversibilität und der Irreversibilität beim thermischen Glasübergang diskutiert. Dabei ergibt sich, dass stets dann eine Bruttoentropieproduktion stattfindet, wenn bei Abweichungen zwischen der fiktiven Temperatur T_f und der aktuellen Temperatur T Energie (Wärme) zwischen Subsystemen ausgetauscht wird.

Für die Beschreibung des thermischen Glasübergangs wurde eine Zeitskala verwendet, die von der Temperatur und dem aktuellen Nichtgleichgewichtszustand abhängig ist (Materialzeit); der lineare Ansatz für den Nichtgleichgewichtseinfluss ist jedoch recht grob. Die hierbei auftretenden Parameter können mit Hilfe von Diagrammen, die in dieser Arbeit erstellt wurden, bestimmt werden; mit einem Rechenprogramm lassen sich bei vorgegebenen Parametern die "Messkurven" berechnen, die durch die Parameter beschreibbar sind.

Im Gesamtbild, der Messungen wird eine wiederkehrende Ordnung zwischen den Signalen unterschiedlicher Messmethoden beobachtet. Während die gleichen Verschiebungsfaktoren für die verschiedenen Messergebnisse darauf hinweisen, dass es sich beim Glasübergang um einen einheitlichen Relaxationsprozess handelt, belegen die unterschiedlichen absoluten Lagen der einzelnen charakteristischen Frequenzen, dass sich dieser einheitliche Prozess vielfältig verschieden äußern kann; jede Messung einer anderen physikalischen Eigenschaft (unterschiedliche Anregungsart) greift ein anderes Detail auf. Parallel damit wird der Anstieg $\left| d \lg \alpha'' / d \lg \omega \right|$ des Imaginärteils der verallgemeinerten Suszeptibilität bei steigenden charakteristischen Frequenzen im Grenzwert für große Messfrequenzen kleiner.

Recht allgemeine Überlegungen über gekoppelte Bewegungen mikroskopischer Einheiten /11, 57-65/ führen zu einer Nachwirkungsfunktion, die in weiten Bereichen mit der verwendeten HN-Funktion kompatibel ist. Wenn auch die Argumentation noch nicht bis ins einzelne geführt wurde, so ist doch wichtig, dass sich Aussagen über die Korrelation in der Form des Messsignals widerspiegeln. Die Messergebnisse belegen in diesem Zusammenhang, dass mit der Änderung der Korrelation für eine bestimmte Nachgiebigkeit eine Veränderung der charakteristischen Frequenz verbunden ist.

Eine Einzelbindungsumlagerung nach HELFAND /72 - 74/ erlaubt, Vorstellungen über die Natur der mikroskopischen Bewegungen zu bilden. Modifikationen, die im kondensierten Zustand auftreten, sind diskutiert worden.

Das so entstandene Bild unterscheidet sich deutlich von der von DONTN /3, 48/ diskutierten skalierten Bewegung am Glasübergang. Die Korrelation tritt in der vorliegenden Arbeit dadurch auf, dass eine relativ kleine Bewegungseinheit energetische Veränderungen in einem bestimmten benachbarten Bereich bewirkt, während in /3/ von ähnlichen Bewegungen gesprochen wird, die in unterschiedlichen Größenskalen ablaufen. Die Annahmen von DONTN haben den Vorteil, a priori eine Interpretation der unterschiedlichen Lage der Messsignale zu liefern. Die hier vorgestellten Gedanken sind leichter mathematisch handhabbar und sie beschreiben die Relaxationssignale nicht nur in einem mittleren Bereich (Skalierungsbereich), sondern auch in den angrenzenden Gebieten, sie können mikroskopisch begründet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit erlauben nicht, eine grundsätzliche Entscheidung zwischen den Vorstellungen von DONTN und den hier dargestellten Ansichten zu treffen. Die Einbeziehung weiterer Untersuchungen wird nötig sein, um zu sehen, welche Anschauung sich besser bewährt.

Anhang 1

Röntgenkleinwinkelstreuung an den verwendeten Proben

Bei Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) erwiesen sich die drei Polymere (PVAc, PS, PMMA) als amorph und homogen.

Die Streuung lässt sich durch eine Funktion

$$I(0) = c_1 \exp(c_2 h^2) \quad (\text{A1.1})$$

beschreiben, deren Grenzwert für den Streuwinkel Null mit der isothermen Kompressibilität β_T in Zusammenhang gebracht wird als

$$I(0) = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho kT \beta_T \quad (\text{A1.2})$$

(ρ = Dichte). Das geringe Ansteigen bei extrem kleinen Winkeln ($h = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta < 0.3 \text{ nm}^{-1}$) kann mit Phononenausbreitung, die sich bei tiefen Temperaturen besonders deutlich zeigt, zusammenhängen /81/; wenn es als Beitrag von Inhomogenitäten diskutiert wird, müssten diese in der Größenordnung von $l \geq 500 \text{ nm}$ liegen, bei Verunreinigungen wäre eine entsprechend geringe Konzentration zu erwarten /82/. Somit lägen sie weit über der Skala der Bewegungen, die als für den Glasübergang relevant diskutiert werden, z. B. /3/.

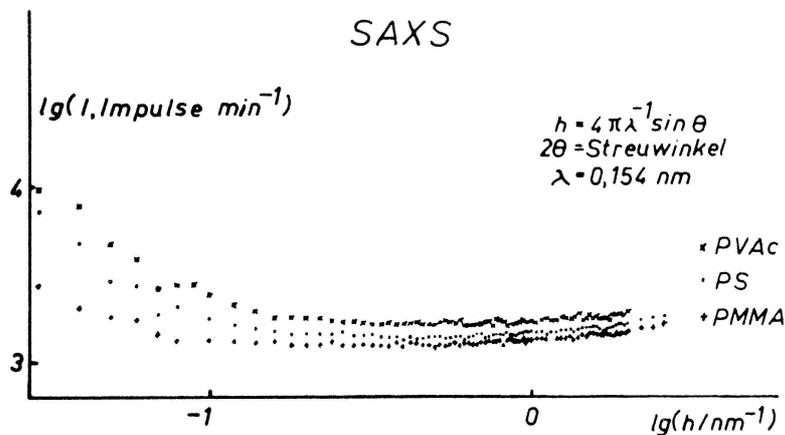


Bild 70: Röntgenkleinwinkelstreuung an den verwendeten Proben, doppeltlogarithmische Auftragung der Intensität über ($h = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta < 0.3 \text{ nm}^{-1}$)

Anhang 2

Das lineare kausale Schema (LKS)

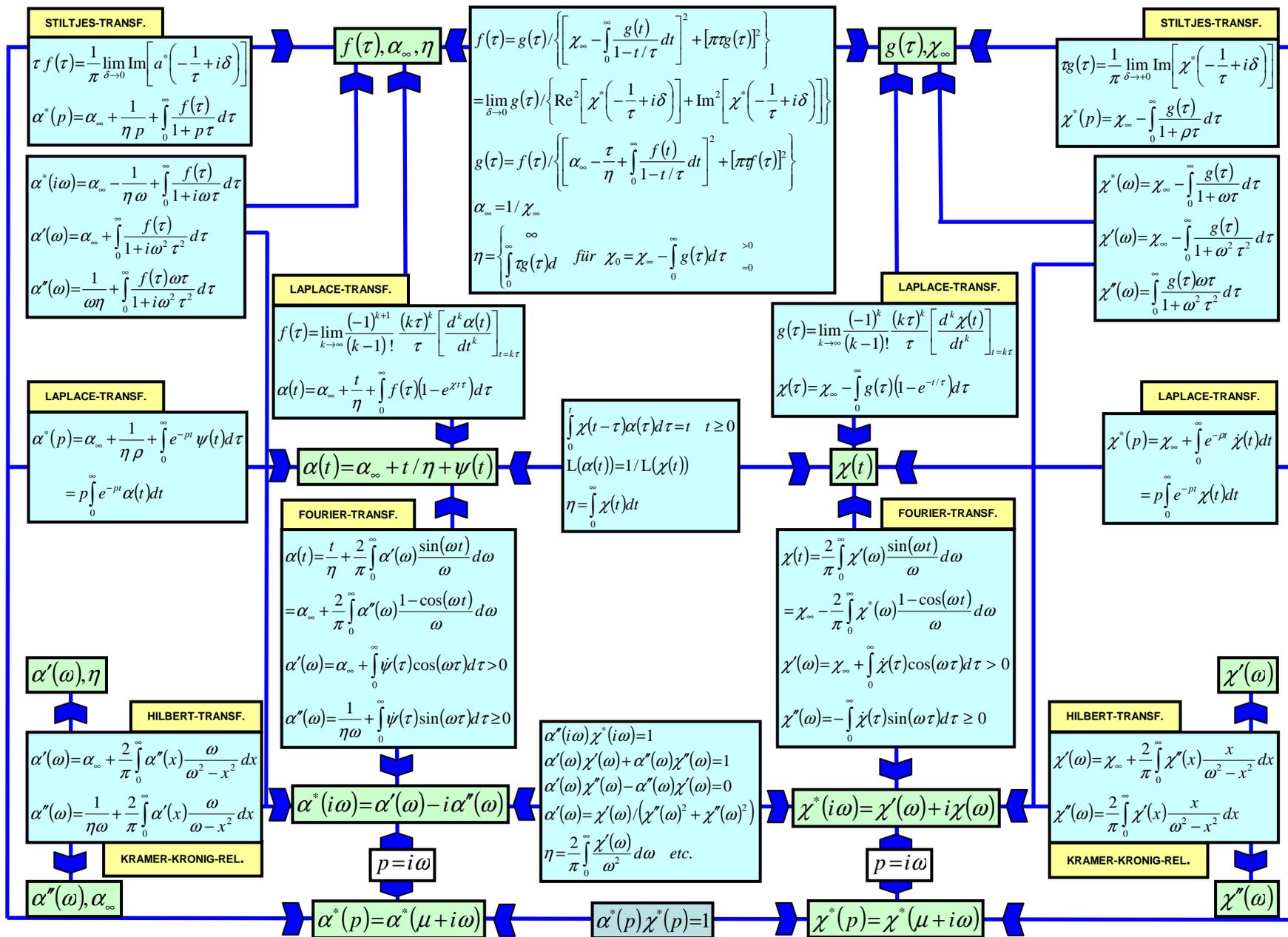
Die Umrechnungsbeziehungen des linearen kausalen Schemas sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt, siehe auch /4, 5/. Die Größen in den dick umrandeten Feldern sind jeweils ausreichend, um das gesamte Relaxations-/Retardationsverhalten zu beschreiben.

Dabei werden folgende Variablen verwendet:

α	verallgemeinerte Nachgiebigkeit	\mathcal{X}	verallgemeinerter Modul
f	lineares Spektrum für die Nachgiebigkeit	g	lineares Spektrum für den Modul
η	verallgemeinerte Flussgröße	L	Laplacetransformierte

Die Indizes beziehen sich auf die Frequenz bzw. (Zeit)⁻¹:

∞ :	$\omega \rightarrow \infty$	0:	$\omega = 0$
	$t = 0$		$t \rightarrow \infty$
	$1/t \rightarrow \infty$		$1/t = 0$



Anhang 3

Die HN-Nachwirkungsfunktion im LKS

a) HN-Ansatz für die Nachgiebigkeit mit verallgemeinerter Flussgröße

NACHGIEBIGKEIT

$$f(\tau) = \frac{\Delta\alpha \cdot \sin(\gamma\psi(\tau\omega_0))}{\pi\tau \cdot R(\tau\omega_0)^{\gamma/2}}$$

$$\alpha(t) = \alpha_\infty + t/\eta + \int_0^\infty f(\tau)(1 - e^{-t/\tau})d\tau$$

$$\dot{\alpha}(t) = 1/\eta + \int_0^\infty f(\tau)/\tau \cdot e^{-t/\tau} d\tau$$

$$\begin{aligned} \alpha^*(i\omega) &= \alpha_\infty + \frac{\Delta\alpha}{[1 + (i\omega/\omega_0)^\beta]^\gamma} + \frac{1}{i\omega\eta} \\ &= \alpha_\infty + \Delta\alpha[r(\omega/\omega_0)]^{-\gamma} \cdot [\cos(\gamma\vartheta(\omega/\omega_0)) - i\sin(\gamma\vartheta(\omega/\omega_0)) + (1/(i\omega\eta))] \\ \alpha'(\omega) &= \alpha_\infty + \Delta\alpha[r(\omega/\omega_0)]^{-\gamma} \cdot \cos(\gamma\vartheta(\omega/\omega_0)) \\ \alpha''(\omega) &= 1/(\omega\eta) + \Delta\alpha[r(\omega/\omega_0)]^{-\gamma} \cdot \sin(\gamma\vartheta(\omega/\omega_0)) \end{aligned}$$

$$\psi(x) = \arctan \frac{\sin \beta\pi}{x^\beta + \cos \beta\pi} = \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{x^\beta \cos \beta\pi}{\sin \beta\pi}$$

$$R(x) = 1 + 2 \cos \beta\pi \cdot x^{-\beta} + x^{-2\beta}$$

$$\vartheta(x) = \arctan \frac{\sin(\beta\pi/2)}{x^{-\beta} + \cos(\beta\pi/2)}$$

$$r(x) = [1 + 2 \cos(\beta\pi/2)x^\beta + x^{2\beta}]^{1/2}$$

MODUL

$$g(\tau) = \frac{\sin(\gamma\psi(\tau\omega_0))}{\pi\tau \cdot \Delta\alpha \left\{ [(\alpha_\infty - \tau/\eta)/\Delta\alpha]^2 \cdot R(1/(\tau\omega_0))^\gamma + 2[(\alpha_\infty - \tau/\eta)/\Delta\alpha] \cdot \cos(\gamma\psi(\tau\omega_0)) + R(1/(\tau\omega_0))^{-\gamma} \right\}}$$

$$\chi(t) = 1/\alpha_\infty - \int_0^\infty g(\tau) \cdot (1 - e^{-t/\tau})d\tau$$

$$\chi(t) = - \int_0^\infty g(\tau) \cdot e^{-t/\tau} d\tau$$

$$\chi^*(i\omega) = 1/\alpha^*(i\omega)$$

$$0 < \beta < 1$$

$$0 < \gamma < 1$$

$$\alpha(t=0) = \alpha'(\omega \rightarrow \infty) = \alpha_\infty$$

$$\Delta\alpha = \alpha'(\omega=0) - \alpha'_\infty = \alpha(t \rightarrow \infty) - \alpha_\infty$$

$$\chi'(\omega \rightarrow \infty) = \chi_\infty = 1/\alpha_\infty$$

$$\chi'(\omega=0) = \chi_0 = 1/\alpha_0 = 1/(\alpha_\infty + \Delta\alpha)$$

$$\Delta\chi = \chi_0 - \chi_\infty = - \frac{\Delta\alpha}{\alpha_\infty(\alpha_\infty + \Delta\alpha)} < 0$$

$$\chi''(0) = 0 \quad \chi''(\omega \rightarrow \infty) = 0$$

b) HN-Ansatz + Andradespektrum

NACHGIEBIGKEIT

$$f(\tau) = L(\ln \tau) / \tau = \frac{\Delta \alpha \cdot \sin(\gamma \psi(\tau \omega_0))}{\pi \tau [1 + 2 \cos(\beta \pi) \cdot (\tau \omega_0)^{-\beta} + (\tau \omega_0)^{-2\beta}]^{\gamma/2}} + 0.24616 \cdot \beta_A \cdot \tau^{-2\beta} \cdot (1 - \theta(\tau, \tau_A)) = f_{HN}(\tau) + f_A(\tau)$$

$$\alpha(t) = \alpha_\infty + t / \eta + \int_0^\infty f(\tau) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) d\tau$$

$$\dot{\alpha}(t) = 1/\eta + \int_0^\infty f(\tau) / \tau \cdot e^{-t/\tau} d\tau$$

$$\alpha'(\omega) = \alpha_\infty + \Delta \alpha [r(\omega / \omega_0)]^{-\gamma} \cdot \cos(\gamma \vartheta(\omega / \omega_0)) + 0.24616 \cdot \beta_A \cdot \omega^{-1/3} \left\{ \frac{1}{2} \arctan(2(\omega \tau_A)^{1/3} + \sqrt{3}) + \frac{1}{2} \arctan(2(\omega \tau_A)^{1/3} - \sqrt{3}) \right. \\ \left. + \arctan((\omega \tau_A)^{1/3}) + \frac{\sqrt{3}}{4} \left(\ln \frac{1 + (\omega \tau_A)^{1/3} \cdot \sqrt{3} + (\omega \tau_A)^{2/3}}{1 - (\omega \tau_A)^{1/3} \cdot \sqrt{3} + (\omega \tau_A)^{2/3}} \right) \right\} = \alpha_\infty + \alpha'_{HN} + \alpha'_A$$

$$\alpha''(\omega) = 1/(\eta \omega) + \Delta \alpha [r(\omega / \omega_0)]^{-\gamma} \cdot \sin(\gamma \cdot \vartheta(\omega / \omega_0)) + 0.24616 \cdot \beta_A \cdot \omega^{-1/3} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{3} \arctan(2 \cdot (\omega \tau_A)^{1/3} - \sqrt{3}) - \sqrt{3} \cdot \arctan(2 \cdot (\omega \tau_A)^{1/3} + \sqrt{3}) \right. \\ \left. + \frac{2 \cdot \sqrt{3} \pi}{3} + \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{(\omega \tau_A)^2 + 1}{[(\omega \tau_A)^{2/3} + 1]^3} \right) \right\} = 1/(\eta \omega) + \alpha''_{HN} + \alpha''_A$$

$$\lim_{\tau_A \rightarrow \infty} \alpha'_A(\omega) = 0.24616 \cdot \pi \cdot \beta_A \cdot \omega^{-1/3}$$

$$\lim_{\tau_A \rightarrow \infty} \alpha''_A(\omega) = 0.24616 \cdot \sqrt{3} / 3 \cdot \pi \cdot \beta_A \cdot \omega^{-1/3}$$

MODUL

$$g(\tau) = H(\ln \tau) / \tau = f(\tau) \cdot \left\{ \left[\alpha_\infty - \tau / \eta + \frac{\Delta \alpha \cdot \cos(\gamma \cdot \psi(\tau \omega_0))}{[1 + 2 \cos(\beta \pi) \cdot (\pi \omega_0)^{-\beta} + (\tau \omega_0)^{-2\beta}]^{\gamma/2}} + 0.24616 \cdot \beta_A \tau^{1/3} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + (\tau_A / \tau)^{1/3} + (\tau_A / \tau)^{2/3}}{(1 - (\tau_A / \tau)^{1/3})^2} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \sqrt{3} \arctan \left(\frac{2(\tau_A / \tau)^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) - \frac{\pi \sqrt{3}}{6} \right\}^2 + [\pi \tau \cdot f(\tau)]^2 \right\}^{-1}$$

$$\chi(t) = 1 / \alpha_\infty - \int_0^\infty g(\tau) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) d\tau$$

$$\dot{\chi}(t) = - \int_0^\infty g(\tau) / \tau \cdot e^{-t/\tau} d\tau$$

$$\chi'(\omega) = \alpha'(\omega) / (\alpha'(\omega)^2 + \alpha''(\omega)^2)$$

$$\chi''(\omega) = \alpha''(\omega) / (\alpha'(\omega)^2 + \alpha''(\omega)^2)$$

Variablen und Indizes s. Anhang 2 und Kap. 2.3.; θ : Stufenfunktion

Anhang 4

Berücksichtigung des Geräteinflusses bei dynamischen kalorischen Messungen und die Entschmierung von Messkurven

Infolge der Dynamik des Glasübergangs kann für den ganzen Übergangsbereich eine Wärmekapazität $C_p(T)$ nur als Funktion von T nicht sinnvoll definiert werden. Zur Berücksichtigung der Nachwirkungserscheinungen während der Messzeit ist es vielmehr sinnvoll, eine scheinbare Wärmekapazität $C_p(T, t)$ bzw. die in der Arbeit z. B. verwendete Wärmekapazität $C_p(T, \dot{t})$ bei $\dot{T} = \text{const.}$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \frac{\Delta t}{\Delta T} = \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} \quad (\text{A4.1})$$

zu verwenden, die beim Differential-Leistungs-Scanningskalorimeter (DPSC) als Wärmestrom in die Probe bei konstantem \dot{T} der Probe gemessen wird.

Bei der Realisierung der Messung (z. B. beim DSC-2C der Firma PERKIN-ELMER) wird die Temperaturänderungsgeschwindigkeit \dot{T} über die Regelung der Ofentemperatur aufrechterhalten. $\dot{Q}(t)$ und $\dot{T}(t)$ der Probe werden dadurch von den Wärmeleiteigenschaften der Probe und dem Wärmeübergang zur Probe abhängig.

In der Literatur wurden verschiedentlich Möglichkeiten diskutiert, wie der Einfluss dieser Regelung zurückgerechnet werden kann unter der Voraussetzung von Reproduzierbarkeit und Linearität (Entschmierung der Messkurve) /83, 84 u. a./. Das Grundprinzip besteht darin, ein "Elementarereignis" (z. B. Temperatursprung in der Probe oder δ -funktionsförmiges $C_p(T)$) experimentell zu realisieren und die Reaktion des Messgerätes zu registrieren ("Apparatefunktion" $g(t)$). Die Messgröße

$$XI(t) = g(t) \otimes U(t) = \int_0^{\infty} g(t') U(t-t') dt' \quad (\text{A4.2})$$

folgt dann aus der Faltung der gesuchten Ereignisfunktion $U(t)$ mit der Apparatefunktion $g(t)$. Über verschiedene Iterationsmöglichkeiten kann $U(t)$ bei beliebigem $XI(t)$ (also z. B. $C_p(t)$ aus $\dot{Q}(t)$) ermittelt werden.

Praktisch ist es sehr schwierig, exakte Temperatursprünge zu realisieren, ohne das thermische Gesamtverhalten des Gerätes empfindlich zu stören; die Superposition eines Verlaufes $C_p(t)$ aus δ -Funktionen scheint unphysikalisch, und die Realisierung eines exakten Sprungs $\Delta C_p(t)$ als Elementarereignis (Phasenübergang 2. Art) ist schwer zu finden; außerdem können dabei die Randbedingungen (Wärmeübergang zur Probe, Wärmeleitung in der Probe) sehr deutlich anders sein als bei der letztendlich untersuchten Probe, so dass das "Elementarereignis" nicht repräsentativ für die Messung wäre.

Deshalb wurde versucht, über ein handhabbares Modell den Geräteinfluss zu beschreiben und aus den so erhaltenen Geräteparametern die Apparatefunktion für die konkrete Messung zu berechnen, die dann der Entschmierung zugrunde gelegt wird, s. auch /85/.

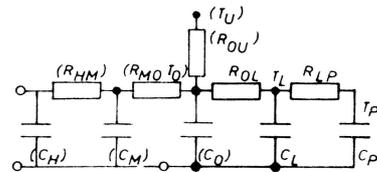
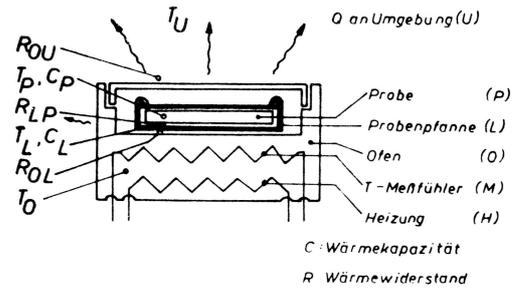
Das DSC-Modell

Durch den Zwillingsaufbau (Differentialanordnung des Kalorimeters) und die Subtraktion der Basislinie (SAZ) wird beim DSC-2 eine gute Elimination von nichtlinearer Wärmeabgabe an die Umgebung und Asymmetrie des Aufbaus erreicht; das so erhaltene $\Delta\dot{Q}(t)$ entspricht sehr genau der der Probe zugeführten Wärme. Bild 71 zeigt schematisch den Aufbau eines Ofens und das analoge elektrische Ersatzschaltbild (die Diskussion beschränkt sich hier auf die vereinfachte Form, bei der die schwach gezeichneten Teile (eingeklammert) vernachlässigt wurden).

Bild 71:

Schematischer Aufbau eines Ofens im DSC und elektrisches Ersatzschaltbild:

- R (Wärme-)Widerstand
- T Temperatur
- C (Wärme-)Kapazität;
- Indizes s. Bild.



Aus diesem Modell folgt unmittelbar ein verkettetes Differentialgleichungssystem für $\Delta\dot{Q}$, T_L und T_p (unter Vernachlässigung der Wärmeleitung in der Probe):

$$\begin{aligned} \Delta\dot{Q}(t) &= \frac{T'_L - T_L}{R_{OL}} \\ &= (T_O(t) - \dot{T}_O C_L R_{OL} - T_L) / R_{OL} \end{aligned} \quad , \quad (A4.3)$$

$$\begin{aligned} T_L(t) &= T_O(t) - \Delta\dot{Q}(t) R_{OL} - \dot{T}_O C_L R_{OL} \\ &= T_p(t) + R_{LP} C_p(t) \frac{dT_p}{dt} \end{aligned} \quad (A4.4)$$

$$\frac{dT_L}{dt} = (T_O - T_L) / (R_{OL} C_L) - (T_L - T_p) / (R_{LP} C_L) \quad (A4.5)$$

(Bezeichnung der Größen wie in Bild 71, T'_L bezieht sich auf die Referenzseite; außerdem wurde angenommen, dass $R'_{OL} = R_{OL}$ gilt). Der zweite Teil von Gleichung (A4.3) gilt für den Fall, dass das Kalorimeter eingelaufen ist (Referenzofen hat \dot{T}_0 erreicht).

Die Gleichungen (A4.3) bis (A4.5) beschreiben qualitativ richtig bekannte Kurvenverläufe:

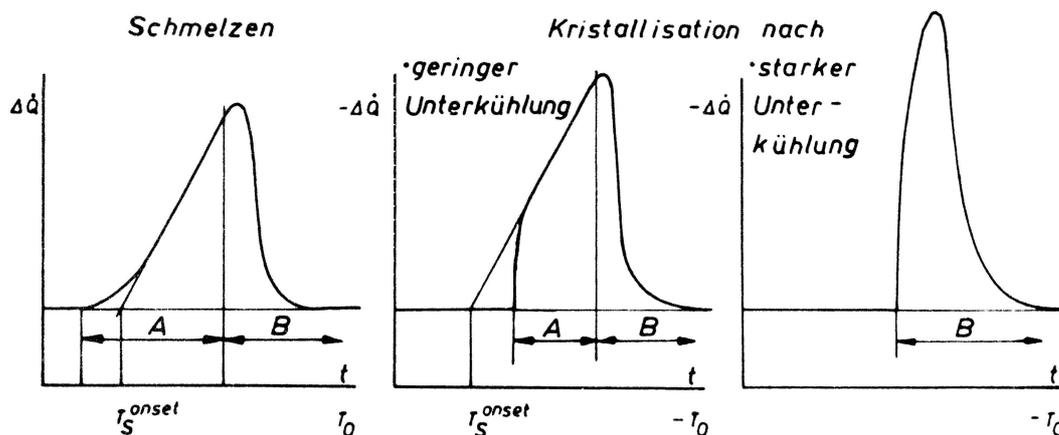


Bild 72: Charakteristische Kurvenverläufe am DSC, die mit dem vorgeschlagenen Modell beschreibbar sind (s. Text)

- Schmelzen und Kristallisation eines reinen Stoffes mit der Schmelztemperatur T_S (s. Bild 72)

Bereich A:

$$\begin{aligned} \Delta\dot{Q}(t) &= c_0 + c_1 t + c_2 e^{-(t/\tau_s)} && \text{mit} \\ \tau_s &= C_L R_{OL} R_{LP} / (R_{OL} + R_{LP}) && ; \\ \frac{d(\Delta\dot{Q})}{dT_0} &= 1 / (R_{OL} + R_{LP}) && ; \\ T_S^{onset} &= T_S + R_{OL} \dot{T}_O (C_L + C_P) + R_{LP} C_P + \dot{T}_O \tau_s && ; \\ \frac{dT_S^{onset}}{d\dot{T}_O} &= R_{OL} C_L + (R_{OL} + R_{LP}) C_P + \tau_s && ; \end{aligned} \tag{A4.6}$$

C_P bezieht sich auf den Bereich vor T_g .

Bereich B:

$$\Delta\dot{Q}(t) = c'_0 + c'_2 e^{-(t/\tau_1)} + c'_3 e^{-(t/\tau_2)} \tag{A4.7}$$

mit τ_1, τ_2 nach Gleichung (A4.10), s.u.

- \dot{T} -Abhängigkeit der Temperaturskale

$$T_P - T_O = -\dot{T}_O (R_{OL} C_L + (R_{OL} + R_{LP}) C_P) \tag{A4.8}$$

Bei einer Stufe $C_P(t) = C_P^0 + \Delta C_P \theta(t-t')$ als Elementarereignis in C_P folgt als Reaktion $\Delta\dot{Q}(t)$ aus der Lösung von (A4.3) - (A4.5)

$$\Delta\dot{Q}(t) = \dot{T}_O \Delta C_P(t') \left\{ 1 - \frac{\tau_1 \exp(-(t-t')/\tau_1) - \tau_2 \exp(-(t-t')/\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \right\} \tag{A4.9}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \tau_{1/2}^{-1} &= C_1 / 2 \pm \sqrt{C_1^2 / 4 - C_2} & ; \\
 C_1 &= (R_{LP} C_L + R_{OL} (C_L + C_P)) C_2 & ; \\
 C_2 &= (R_{OL} R_{LP} C_L C_P)^{-1} & .
 \end{aligned}
 \tag{A4.10}$$

Bei stetiger Änderung von $C_p(t)$ wird aus (A4.9)

$$\begin{aligned}
 \Delta \dot{Q}(t) &= -\dot{T}_O \int_{\tau=0}^{\infty} dC_p(t-\tau) \left\{ 1 - \frac{\tau_1 \exp(-\tau/\tau_1) - \tau_2 \exp(-\tau/\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \right\} \\
 &= \dot{T}_O \int_0^{\infty} (C_p(t-\tau) - C_p^0) \left\{ \frac{\exp(-\tau/\tau_1) - \exp(-\tau/\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \right\} d\tau & .
 \end{aligned}
 \tag{A4.11}$$

Der Vergleich mit (A4.2) liefert für die Apparatefunktion sofort

$$g_{\theta}(t) = \dot{T}_O \left\{ \frac{\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \right\} & .
 \tag{A4.12}$$

Die Gleichungen (A4.10) zeigen, dass neben den Wärmeübertragungsgrößen R auch die Wärmekapazitäten C_p und C_L in die Zeitkonstanten eingehen. Da deren Einfluss jedoch relativ gering ist, wurden sie für die praktische Rechnung als konstant angesetzt.

Ganz analog erhält man (A4.12) aus dem Übergang vom δ -förmigen Ereignis $C_p = C_p^0 + \delta(T - T^0) \Delta H$ zum kontinuierlichen $C_p(T)$ -Verlauf.

Durch ein umfangreiches Testprogramm wurden Richtwerte für die einzelnen Modellgrößen ermittelt /85/, die auch mit vereinzelt Literaturangaben recht gut übereinstimmen (z. B. /86/). Die Wärmekapazität der Aluminiumleerpfanne lässt sich leicht durch einen Polynomansatz darstellen /87/:

$$C_L / (m_L / K) = m_L / (mg) \left(0.901 + 2.248 \cdot 10^{-4} T / (K) - 6217.0 / (T^2 / (K^2)) \right) & .
 \tag{A4.13}$$

Charakteristische Werte für die Wärmewiderstände ergaben sich als

$$\begin{aligned}
 R_{OL} &= 0.04 \dots 0.08 \text{ Ks} / mJ & , \\
 R_{LP} &= 0.03 \dots 0.20 \text{ Ks} / mJ & \text{ bei} \\
 C_L &= 23.0 \text{ mJ} / K & .
 \end{aligned}$$

Die Wärmeleitung in der Probe wird durch die Variationsbreite in R_{LP} berücksichtigt, für die Zeitkonstanten folgt damit

$$\tau_1 = 0.1 \dots 1.5 \text{ s} \qquad \tau_2 = 2.0 \dots 8.0 \text{ s} .$$

An einer sicheren Methode zur genauen Bestimmung der Wärmewiderstände für einzelne Proben muss noch weiter gearbeitet werden.

Wann für eine exakte Interpretation der Messergebnisse die Entschmierung angewendet werden muss, richtet sich besonders nach \dot{T}_O und der großen Zeitkonstante τ_2 . Eine grobe Abschätzung liefert, dass Details einer Messkurve, die zeitlich enger zusammen liegen als die große Zeitkonstante τ_2 bzw. temperaturmässig als $\Delta T < \dot{T}_O \tau_2$, durch den Apparateinfluss deutlich verfälscht werden, also Entschmierung nötig ist. D. h., bei einem mittleren Wert von $\tau_2 = 3.6 \text{ s}$

wäre Entschmierung nötig für Details der Größenordnung

$\Delta T / K$	bei	$\dot{T}_O (K / \text{min})$	
2.4		40	
1.2		20	
0.6		10	usw.

Die mathematische Realisierung der Entschmierung

Bei unendlich dichter Lage der Messpunkte können theoretisch beliebige Details durch Entschmierung exakt bestimmt werden. Bei dem praktisch endlichen Messpunktabstand (der auch wegen der Modellnäherungen und der bisher vernachlässigten Zeitkonstanten der Regelung nur sinnvoll ist) sind der Entschmierung objektiv Grenzen gesetzt.

a) „Schock-Entschmierung“

Wenn bei relativ großem Messpunktabstand Δt bei dem noch Entschmierung nötig ist, gilt

$$g(\Delta t) = 1 - \frac{\tau_1 \exp(-\Delta t / \tau_1) - \tau_2 \exp(-\Delta t / \tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \geq 0.4, \quad (\text{A4.14})$$

so wird ein recht einfacher Algorithmus vorgeschlagen, der in einem Iterationsschritt die gesuchte Ereignisfunktion liefert („Schockentschmierung“):

$$U(k) = \frac{XI(k) - \sum_{j=1, j < k}^{N_g - 1} U(k-j) G(j+1)}{G(1)}, \quad (\text{A4.15})$$

dabei sind $XI(j)$ die Messwerte, $U(j)$ die Ereignisfunktion, $G(j)$ die Apparatfunktion mit

$j = 1 \dots N_g$ und

$$G(j) = \frac{g(j \Delta t)}{\sum_{j=1}^{N_g} g(j \Delta t)} \dot{T}_O; \quad (\text{A4.16})$$

Δt ist die konstante Schrittweite der Zeit für alle Funktionen.

Durch die Abarbeitung in Richtung steigender k kann $U(k)$ mit relativ geringem Rechenaufwand (z. B. mit der DSC-Datenstation) ermittelt werden.

b) Iteration nach GUTENBAUM und UTZIG

Ist die Bedingung (A4.14) nicht erfüllt, bietet sich ein Iterationsverfahren an, das von GUTENBAUM, UTZIG u. a. /84/ vorgeschlagen wurde. Dabei ergibt sich die Funktion $U^j(t)$ bei steigender Zahl j der Iterationen als

$$U^0(t): \quad \text{beliebige Funktion mit} \quad t \in [0, T] \quad ;$$

$$U^j(t) = \begin{cases} U^{j-1}(t) + \alpha^j (XI(t + \tau^j) - X(t + \tau^j)) & 0 \leq t \leq T - \tau^j \\ U^j(t - \tau^j) & T - \tau^j < t \leq T \end{cases}$$

mit

$$X^{j-1}(t) = \int_0^t g(t - \vartheta) U^{j-1}(\vartheta) d\vartheta; \quad j=1, 2, \dots \quad (\text{A4.17})$$

Parameter τ^j und α^j werden so bestimmt, dass die Fehlerquadratsumme

$$FS = \int_0^T [X(t) - XI(t)]^2 dt \rightarrow \min \quad (\text{A4.18})$$

minimiert wird. Dabei repräsentiert τ^j die Zeitverschiebung zwischen U und XI (Geräteträgheit); α^j wichtet die Abweichung des mit der Apparatfunktion gefalteten Iterationsergebnisses vom Messwert zur Verbesserung der Iteration U^j .

Genaugenommen muss nach dieser Entschmierung bzw. auch nach der Schockentschmierung beim Übergang von $C_p(t)$ zu $C_p(T_p)$ noch die Nichtlinearität der Temperaturskala T_p berücksichtigt werden, die aus (A4.3) - (A4.5) folgt; die Größe des Effektes kann aus (A4.8) abgeschätzt werden.

Die Realisierung auf dem Großrechner zeigt, dass bei der Verwendung der Messkurve als Ausgangsnäherung $U^0(t)$ im Allgemeinen nach 3 Iterationsschritten die Anpassung kaum weiter verbessert werden kann. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Apparatfunktion (über Wärmewiderstände und Wärmekapazitäten) sowie die anderen verwendeten Näherungen lassen eine weitere Verbesserung der Anpassung auch nicht als physikalisch sinnvoll erscheinen.

Bei höheren Anforderungen müsste das Differentialgleichungssystem (A4.3) - (A4.5) weiterentwickelt und dann direkt unter Berücksichtigung der variablen Koeffizienten numerisch gelöst werden.

Literaturverzeichnis

- 1 GOLDSTEIN, M., SIMHA, R. (Ed.); "The Glass Transition and the Nature of the Glassy State", New York Acad. Sci. 1976 (= Ann. New York Acad. Sci. 279 (1976))
- 2 O'REILLY, J. M., GOLDSTEIN, M. (Ed.); "Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses", New York Acad. Sci. 1981 (= Ann. New York Acad. Sci. 371 (1981))
- 3 DONTH, E.; „Glasübergang“, Akademie-Verlag Berlin 1981
- 4 SCHWARZL, F. R., STRUIK, L. C. E.; Advan. Mol. Relaxation Processes, 1 (1967-68) 201
- 5 FERRY, J. D.; "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1970
- 6 BERNSTEIN, S.; Acta Math. 52 (1928) 1
- 7 LANDAU, L. D., LIFSCHITZ, E. M.; „Lehrbuch der theoretischen Physik“, Bd. V, „Statistische Physik“, Teil 1, 5. bearb. Aufl., Akademie-Verlag Berlin 1979, Kap. I, XII, XIV
- 8 CALLEN, H. B., WELTON, T. A.; Phys. Rev. 83 (1951) 34
- 9 KUBO, R.; J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570
- 10 PLAZEK, D. J.; Methods of Experimental Physics, 16c (1980) 1; Polymer Journal 22, 1 (1980) 43; J. Polym. Sci. Polymer Phys, Ed. 17 (1979) 2189
- 11 HILL, R. M., JONSCHER, A. K.; Contemp. Phys. 24, 1 (1983) 75
- 12 NGAI, K. L.; Comments Solid State Phys. 9 (1979) 127, 141
- 13 WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F., FERRY, J. D.; J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 3701
- 14 NGAI, K. L.; Polymer Preprints 22 (1981) 289
- 15 ZEMANSKY, M. W.; "Heat and Thermodynamics", 5th Ed. 1968, McGraw-Hill Book Company New York u. a.
- 16 HILL, R. M.; J. materials Sci. 16 (1981) 118; 17 (1982) 3630
- 17 SCHLOSSER, E., KÄSTNER, S., FRIEDLAND, K.-J.; Plaste und Kautschuk 28 (1981) 77
- 18 HAVRILIAK, S., NEGAMI, S.; J. Polymer Sci. C14 (1966) 99
- 19 DEBYE, P.; "Polar Molecules", New York, Verlag Dover 1945
- 20 COLE, K. S., COLE, R. H.; J. chem. Phys. 9 (1941) 341
- 21 DAVIDSON, D. W., COLE, R. H.; J. chem. Phys. 18 (1950) 1417, 19 (1951) 1484
- 22 FUOSS, R. M., KIRKWOOD, J. G.; J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 385
- 23 WILLIAMS, G., GOOK, M., HAINS, P. J.; JCS Faraday Trans. II 68 (1972) 1045; JONSCHER, A. K.; Colloid & Polymer Sci. 253 (1975) 231
- 24 WILLIAMS, G, WATTS, D. G.; Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 80
- 25 SCHRÖTER, K.; Diss., TH Leuna-Merseburg, 1983

- 26 ANDRADE, E. N. da C.; Proc. Royal Soc. of London, Ser. A 84 (1911) 1
- 27 REID, D. R.; British Plastics 32 (1959) 460
- 28 PLAZEK, D. J., O'ROURKE, V. M.; J. Polym. Sci. A-2 9 (1971) 209
- 29 STRUIK, L. C. E.; "Physical ageing in amorphous polymers and other materials", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1978
- 30 SCHÖNHALS, A., Diss.; TH Leuna-Merseburg, in Vorbereitung
- 31 ROUSE jr., P. E.; J. chem. Phys. 21 (1953) 1272;
BUECHE, F.; J. chem. Phys. 22 (1954) 603;
ZIMM, B. H.; J. chem. Phys. 24 (1956) 269
- 32 ISHIDA, Y., YAMAFUJI, K.; Kolloid Z. 177 (1961) 97
- 33 SAITO, S., u. a.; J. Polymer Sci. A-2 6 (1968) 1297
- 34 SASABE, H., SAITO, S.; J. Polymer Sci. A-2 6 (1968) 1401
- 35 ADAMEC, V.; Kolloid-Z. u. Z. Polymere 249 (1971) 1085
- 36 TETSUTANI, T., KAKIZAKI, M., HIDESHIMA, T.; Polymer Journal 14 (1982) 305, 471
- 37 SCHNEIDER, K., SCHLOSSER, E., in Vorbereitung
- 38 NOACK, F., in DIEHL, P., FLUCK, E., KOSFELD, R. (Ed.); "NMR Basic Principles and Progress", Vol. 3, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1971, 83
- 39 HILLER, W.; Diss., TH Leuna-Merseburg, in Vorbereitung
- 40 GLANSDORFF, P., PRIGOGINE, I.; "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Interscience London, New York, Sydney, Toronto 1978, Kap. II
- 41 HOPKINS, I. L.; J. Polymer Sci. 28 (1958) 631
- 42 MORLAND, L. W., LEE, E. H.; Trans. Soc., Rheolog. 4 (1960) 233
- 43 TOOL, A. Q.; J. Res. Nat. Bur. Standards 37 (1946) 73
- 44 NARAYANASWAMY, O. S.; J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1971) 491
- 45 MOYNIHAN, C. T., et al.; Fiz. i Khimiya Stekla 1 (1975) 392;
MOYNIHAN, C. T., MACEDO, P. B., MONTROSE, C. J. u. a., in /1/15;
MOYNIHAN, C. T., GUPTA, P. K.; J. Non-Cryst. Solids 29 (1978) 143
SASABE, H., MOYNIHAN, C. T.; J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed. 16 (1978) 1447
- 46 KOVACS, A. J., AKLONIS, J. J., HUTCHINSON, J. M., RAMOS, A. R.;
J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed. 17 (1979) 1097
- 47 SCHNEIDER, K.; Diplomarbeit, TH Leuna-Merseburg, 1979
- 48 DONTH, E.; pers. Mitteilung, 1983
- 49 MOYNIHAN, C. T., EASTEAL, A. J., DeBCLT, M. A., TUCKER, J.; J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 12
MOYNIHAN, C. T., EASTEAL, A. J., TRAN, D. C., WILDER, J. A., DONOVAN, E. P.; J. Amer. Ceram. Soc. 59 (1976) 137
- 50 ZIMMERMANN, M.; Diplomarbeit, TH Leuna-Merseburg, 1978

- 51 HODGE I. M., BERENS, A. R.; *Macromolecules* 14 (1981) 1598
- 52 NGAI, K. L., JONSCHER, A. K., WHITE, C. T.; *Nature* 277 (1979) 185
- 53 BENDLER, J. T., NGAI, K. L.; *Polymer Preprints* 22 (1981) 287
- 54 NGAI, K. L. ; *Polymer Preprints* 22 (1981) 289
- 55 WIGNER, E. P.; Gatlinberg Conf. on Neutron Physics, Oak Ridge National Lab. Report No ORNL-2309, 59
- 56 RAJAGOPAL, A. K., NGAI, K. L., RENDELL, R. W., TEITLER, S.; *J. Statistical Phys.* 30 (1983) 285
- 57 DISSADO, L. A., HILL, R. M.; *Nature* 279 (1979) 685
- 58 HILL, R. M., DISSADO, L. A.; *Nature* 281 (1979) 286
- 59 DISSADO, L. A., HILL, R. M.; *Philosophical Mag. B* 41 (1980) 625
- 60 DISSADO, L. A., HILL, R. M.; *J. materials Sci.* 16 (1981) 638
- 61 HILL, R. M.; *J. materials Sci.* 16 (1981) 118
- 62 HILL, R. M.; *J. materials Sci.* 17 (1982) 3630
- 63 DISSADO, L. A.; *Physica Scripta* T1 (1982) 110
- 64 HOPFIELD, J. J.; *Comments Sol. Stat. Phys.* 11 (1969) 40, 11 (1970) 1522
- 65 JOFFRIN, J, LEVELUT, A.; *J. Phys., Paris* 36 (1975) 11
- 66 SLATER, L. J.; “Confluent Hypergeometric Functions”, Cambridge: CUP, 1960
- 67 SLATER, L. J.; “Generalised Hypergeometric Functions”, Cambridge; CUP, 1966
- 68 FONDA, L., GHIRARDI, G. C., RIMINI, A.; *Rep. Prog. Phys.* 41 (1978) 587
- 69 ANDERSON, P. W., HALPERIN, B. I., VARMA, C.; *Phil. Magazine* 25 (1972) 1
- 70 HUNKLINGER, S.; *J. de Physique* 43 (1982) No. C-9 Suppl. 12, 461
- 71 DOI, M., EDWARDS, S. F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 74 (1978) 1789
- DeGENNES, P. G.; “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1979
- 72 HELFAND, E., WASSERMANN, Z. R., WEBER, T. A.; *Macromolecules* 13 (1980) 526; *J. chem. Phys.* 70 (1979) 2016
- 73 SKOLNICK, J., HELFAND, E.; *J. ehem. Phys.* 72 (1980) 5489
- 74 HELFAND, E.; IUPAC Amherst, Juli 1982, Conf.-abstr. 505
- 75 MONNERIE, L., GÉNY, F.; *J. Chim. Phys.* 66 (1969) 1691
- 76 VALEUR, B., GARRY, J.-P., GÉNY, P., MONNERIE, L.; *J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed.* 13 (1975) 667;
- MONNERIE, L.; in “Molecular Mobility in Polymer Systems”, H,-K. ROTH (Ed.), *Europhysics conference abstracts* 51 (1981) 105
- 77 TÖRMÄLÄ, P.; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.,* c17 (1979) 126
- 78 ALIG, I.; Diss., TH Leuna-Merseburg, 1983
- 79 BROCKHAUS „abc Physik“, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig, 1973
- 80 KÄSTNER, S.; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 184 (1962) 109, 185 (1962) 126
- 81 HANDRICH, K.; *Phys. stat. sol. (b)* 116 (1983) 553

- 82 SCHULZE, G.; pers. Mitteilung
- 83 HEMMINGER, W., HÖHNE, G.; „Grundlagen der Kalorimetrie“, Akademie-Verlag Berlin 1980
- 84 GUTENBAUM, J., UTZIG, E. u. a.; Bull. de l'Académie Polonaise des Sciences 24 (1976) 193
- 85 SCHEURER, G.; Diplomarbeit, TH Leuna-Merseburg, 1982
- 86 FLYNN, J. H.; J. of Thermal Analysis 1 (1971) 127
- 87 LANDOLT-BÖRNSTEIN, „Zahlenwerte und Funktionen“, Bd. 2,4, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961, S. 475 ff